

# Charakterisierung von benetzbaren Systemen mittels Beschreibung des Kapillarverhaltens unter Rotationsbedingungen



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
Der Technischen Universität Darmstadt

Zur Erlangung des Grades  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation**  
von  
**Niels Postulka**  
aus Friedrichshafen

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2022

---

---

Tag der Einreichung: 24.08.2022

Tag der mündlichen Prüfung: 07.10.2022

Postulka, Niels: Charakterisierung von benetzbaren Systemen mittels Beschreibung des Kapillarverhaltens unter Rotationsbedingungen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2022

URN: nbn:de:tuda-tuprints-228475

Tag der mündlichen Prüfung: 07.10.2022

Urheberrechtlich geschützt unter der Lizenz: CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/?lang=de>

---

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Arbeitskreis der Makromolekularen Chemie und Papierchemie am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare Chemie und Technische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. Markus Biesalski durchgeführt. Teile der Arbeit, die im Zeitraum August 2017- Oktober 2021 bearbeitet wurde, sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht.

Wissenschaftliche Publikationen als Erstautor:

- (1) Autoren: Niels Postulka, Andreas Striegel, Marcel Krauß, Dario Mager, Dieter Spiehl, Tobias Meckel, Matthias Worgull, Markus Biesalski\*  
Titel: "Combining Wax Printing with Hot Embossing for the Design of Geometrically Well-Defined Microfluidic Papers"  
Journal: ACS Applied Materials & Interfaces, (2019) 4578-4587
  
- (2) Autoren: Niels Postulka und Beatrice Fickel, Maximilian Hartmann, Dirk M. Gründing, Maximilian Nau, Tobias Meckel, Markus Biesalski\*  
Titel: "Changes of meniscus shapes and capillary rise heights under hypergravity"  
Journal: Elsevier Colloids and Surfaces A 610 (2021) 125688
  
- (3) Autoren: Niels Postulka, Tobias Meckel, Markus Biesalski\*  
Titel: "Porosity Centrifuge: Determination of Pore Sizes of Swellable Porous Materials under Hypergravity"  
Journal: ACS Langmuir 2021, 37, 29, 8746-8752;
  
- (4) Autoren: Niels Postulka, Michelle Seibert, Andreas Geißler, Mathis Fricke, Dieter Bothe, Tobias Meckel, Markus Biesalski\*  
Titel: „Porosity Centrifuge: Analysis of the Porous Structure of Paper in Contact with Water und Hypergravity Conditions“  
17th Pulp & Paper Fundamental Research Symposia August 2022 in Cambridge UK, akzeptiertes Manuskript nach erfolgten Peer-Review Prozess im Juli 2022. Das Full Paper wird nach der Konferenz in einer Sonderausgabe des *open-access Journals BioResources* veröffentlicht.

Veröffentlichungen als Co-Autor:

- (1) Autoren: Khalil, Adnan ; Schäfer, Felix ; Postulka, Niels ; Stanzel, Mathias ; Biesalski, Markus ; Andrieu-Brunsen, Annette\*  
Titel: „*Wettability-defined droplet imbibition in ceramic mesopores*“  
Journal: Royal Society of Chemistry Nanoscale, 12 (47), S. 24228-24236
-

---

Eingereichte Patente:

- (1) Erfinder: Postulka, Niels ; Spiehl, Dieter ; Meckel, Tobias ; Biesalski, Markus  
Technische Universität Darmstadt (Hrsg.) (2020):  
Titel: *“Mikrofluide Einheit und ein Verfahren zu deren Herstellung.”*  
DE 10 2018 117 873 A1,
  
  - (2) Erfinder: Postulka, Niels; Nau Maximilian; Meckel, Tobias; Biesalski, Markus  
Technische Universität Darmstadt (Hrsg.) (2020)  
Titel: „Verfahren zum Ermitteln eines Maßes für eine Porengröße eines porösen Materials,  
Vorrichtung und Verwendung der Vorrichtung“  
DE10 2020 122 728 A1
-



---

## Danksagung

---

An dieser Stelle will ich die Möglichkeit nutzen all denen herzlich zu danken, die mich auf unterschiedlichste Weise in meiner universitären Laufbahn unterstützt und damit zum Gelingen dieser Abschlussarbeit beigetragen haben. Im Folgenden möchte ich mich detaillierter an einige Wegbegleiter wenden.

Zuerst gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Markus Biesalski. Durch dessen Unterstützung, Vertrauen sowie die großzügig gewährten Freiräume hatte ich die Chance meine Arbeit fertig zu stellen und dabei viel Neues, auch über das fachliche hinaus, zu lernen.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen für den fachlichen Input über meine ganze Promotionszeit hinweg, sowie die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats bedanken. Dieser Dank geht auch an ihr gesamtes Team mit welchem mich ein durchweg kollegiales und immerzu freundschaftliches Verhältnis verbindet. Besonders hervorheben möchte ich hierbei meine frühere Betreuerin und spätere Kollegin Nicole sowie die „alte Garde“ um Robert, Mathias und Daniel, die mich sehr freundlich in den Arbeitskreis aufgenommen und eingeführt haben. Die geselligen Mittags- und Feierabendrunden bleiben unvergessen.

Aber auch der gesamten MAP Arbeitsgruppe, mit den über die Jahre hinaus wechselnden Besetzungen, möchte ich kundtun, dass ich die überaus abwechslungsreiche Zeit sehr genossen habe. Zu den zahlreichen unvergesslichen Momenten zählen sicherlich die morgendlichen Kaffeerunden, wo ich bis zum heutigen Tag gehofft habe, dass wir für den Filterkaffee eine Pulverkonzentration finden würden auf die wir uns alle hätten einigen können. Ebenfalls unvergessen sind die abendlichen, allumfassenden Diskussionen mit den Mitgliedern des sogenannten „Grohe Innovation Centers“. Ein großer Spaß waren zudem die legendären Gruppenevents wie bspw. die Hirschegg-Ausflüge, Weihnachtvideos oder die ChemCup-Spiele, auch wenn uns bei letzterem bis zuletzt der große Titel versagt blieb. Ein besonderer Dank geht an die Feinschmeckergruppe um Laura, Cynthia, David und Kerstin für die geselligen Momente, die auch mal über den Arbeitsalltag hinausgingen und stets zu der ein oder anderen Anekdote geführt haben. Ebenso möchte ich mich bei meinem langjährigen Labornachbarn Felix (dem Herrscher über Feuer und Wasser auf Papier) für die unterhaltsame Zeit bedanken. Dank seines großen Fundus an Witzen oder auch mittels Verzehr eines Fischbrötchens in einem geschlossenen Raum wurde es nie langweilig. An der Stelle sei auch Sunna für ihre jederzeit bedächtige und überaus freundliche Art gedankt, die jede Situation zu entschärfen weiß und als wunderbare Routenplanerin durch den Odenwald brillieren konnte.

Ebenso gilt es jenen zu danken, die mich auf dem Weg durchs Studium begleitet und somit die Vorlesungen aber vor allem die Laborpraktikas stets zu unterhaltsamen Momenten gestaltet

---

---

haben. Dabei seien besonders die Fußballexperten Paul und Stephan erwähnt, die mich auch in die Geheimnisse der hessischen Kultur einschließlich des zähen Kampfes hin zum Genuss von Apfelwein geführt haben. Außerdem möchte ich mich bei meinem langjährigen Laborpraktikumspartner Marcel, dessen gute Laune und trockener Humor jede noch so zähe Versuchsreihe zu einer unvergesslichen Veranstaltung werden ließ, für die schöne Zeit bedanken.

Der größte Dank geht an meine Familie, die ausdauernd die gesamte Zeit zu mir gehalten hat und mich bei jeder sich bietenden Möglichkeit mit Rat und Tat vorbehaltlos unterstützte. Sei es Hilfestellung beim Lernen des Citratzyklus oder die Reparatur einer ständig tropfenden oder zeitweise gänzlich funktionslosen Spülmaschine. Ebenso möchte ich meinen Freunden aus der Heimat danken, die selbst die zähesten Schreibphasen mit Veranstaltungen, wie den Rampenmontag, aufzulockern vermochten und ich trotz langer Abwesenheitsphasen jederzeit willkommen war.

---

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Abbildungsverzeichnis.....	III
Schemenverzeichnis .....	X
Tabellenverzeichnis.....	XI
Abkürzungsverzeichnis.....	XII
1. .... Einleitung.....	1
2. .... Stand der Forschung.....	4
2.1. Vom Biomolekül bis zum Papier .....	4
2.2. Kapillargetriebene Fluidodynamik .....	13
2.3. Papierbasierte Mikrofluidik.....	24
2.4. Fazit .....	34
3. .... Ziele & Strategie.....	37
3.1. Ziele .....	37
3.2. Strategie .....	39
4. .... Methoden.....	42
4.1. Theoretische Betrachtungsweise des Kräftegleichgewichts .....	42
4.2. Technischer Aufbau der Rotationsanlage .....	48
4.2.1. Rotationsanlage.....	49
a) Motorsteuerung .....	49
b) Geschwindigkeitskontrolle .....	55
c) Triggersignal zur Kamera.....	58
d) Ansteuerung des Motors über Matlab.....	60
e) Fazit für den technischen Aufbau der Rotationsanlage.....	62
4.2.2. Kamerasystem .....	63
a) Aufbau der Kamera und Optik .....	64
b) Belichtungssystem (getriggert) .....	65
4.2.3. Rotationsdisk.....	69
4.2.4. Sicherheitsaspekte .....	75
4.2.5. Versuchsdurchführung sowie automatisierte Bildauswertung zur Bestimmung der Fluidodynamik .....	77
5. .... Experimentvalidierung .....	86

---

5.1.	Kalibrationsmessungen .....	86
5.1.1.	Reale vs. eingestellte Rotationsgeschwindigkeit .....	86
5.1.2.	Einfluss der Rotationsunschärfe auf die Bildgebung .....	87
5.2.	Kapillarzahl und dynamischer Kontaktwinkel.....	90
6.....	Kumulativer Teil .....	93
6.1.	Herstellung papierbasierte mikrofluidischer Kanäle mittels eines Heißprägeverfahrens .....	93
6.2.	Einfluss externer Kräfte auf Kapillarkraft (Mikrokontaktwinkel) .....	105
6.3.	Bestimmung von Strukturparametern von verschiedenen porösen Substraten mithilfe der Rotationsanlage.....	114
6.4.	Einfluss verschiedener extrinsischer und intrinsischer Parameter auf den Porenradius und Substratkoeffizienten von Papiersubstraten.....	123
7.....	Zusammenfassung .....	145
8.....	Experimentalteil .....	149
8.1.	Papierherstellungsprozess via Rapid Köthen.....	149
8.2.	Strukturierte Hydrophobierung eines porösen Substrats via Wachsdrucken .....	151
8.3.	Papierveredlung durch Warm-/Kaltkalendrierung.....	152
8.4.	Herstellung der Rotationsdisk via 3D-Druck.....	152
8.5.	Rotationsexperimente .....	153
8.6.	Bildauswertung zur Bestimmung der Fluiddynamik .....	155
9.....	Literaturverzeichnis .....	159
10. ..	Erklärung .....	166
10.1.	Erklärung zur Dissertation .....	166
10.2.	Erklärung der Übereinstimmung .....	167
10.3.	Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen.....	168
10.4.	Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen.....	169

---

---

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 2-1: In Anlehnung zum Leistungsbericht 2022 des Verbandes Die Papierindustrie stellt die Graphik eine Aufschlüsselung der Anteile der vier Hauptsorten an der Gesamtproduktion von Papier am Standort Deutschland da. <sup>[31]</sup> .....	4
Abbildung 2-2: Anteilmäßige Zusammensetzung des Rohstoffverbrauches in der Papierindustrie aus dem Jahr 2022 entnommenen Leistungsbericht des Verbandes Die Papierindustrie e.V.. <sup>[31]</sup> .....	5
Abbildung 2-3: Monomereinheiten der Cellulose bestehend aus zwei a) D-Anhydroglucopyranose, die $\beta$ -(1,4) Bindung miteinander verknüpft sind und dadurch eine b) Cellobiose-Einheit bilden. <sup>[35]</sup> .....	6
Abbildung 2-4: Reaktionsmöglichkeiten an den freien Hydroxygruppen an einer Cellulosemonomereinheit. <sup>[35]</sup> .....	7
Abbildung 2-5: Schematische Zeichnung der unterschiedlichen Kompositmaterialien und deren Anordnung im Holzstoff, wo die Celluloseketten in Hemicellulose und Lignin eingebettet sind. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken von Elsevir erhalten (2021). <sup>[47]</sup> .....	8
Abbildung 2-6: Schematische Zeichnung von amorphen und kristallinen Bereichen eines supramolekularen Cellulose-Systems. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch die American Chemical Society erhalten (2021). <sup>[35]</sup> .....	9
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung von Oberflächenspannung in einem Fluidreservoir. Als $F_{res}$ werden die nach innen gerichteten resultierenden Kräfte beschrieben, die für die Oberflächenspannung verantwortlich sind. <sup>[58]</sup> .....	13
Abbildung 2-8: Darstellung des Fluidverhaltens im Falle einer hydrophilen (A) oder hydrophoben (B) Grenzfläche. ....	14
Abbildung 2-9: Darstellung eines Tropfens auf einer hydrophilen Oberfläche, sowie die drei Phasenkontaktlinien und der daraus resultierende Kontaktwinkel. ....	15
Abbildung 2-10: Schematische Zeichnung eines Kapillarflusses in einer horizontalen Kapillare. A: Darstellung einer runden Kapillare an dessen Grenzfläche sich ein Meniskus ausbildet. B: Querschnitt durch die Kapillare in der x-z-Ebene, wobei exemplarisch an zwei Stellen der an der Kontaktlinie gebildete dynamische Kontaktwinkel kenntlich gemacht wird. C: Mittels eines Querschnittes durch die Kapillare in der x-z-Ebene wird das laminare Strömungsprofil durch die Kapillare dargestellt. Kurz vor der Kontaktlinie ( $\Delta x$ ) verändert sich das Strömungsprofil zu einer Meniskusform. <sup>[59]</sup> .....	17
Abbildung 2-11: A: Schematische Darstellung eines bewegten Tropfens wodurch sich ein fortschreitender und zurückziehender (rückläufiger) Kontaktwinkel bildet. <sup>[69]</sup> B: Eine	

graphische Skizze zur Beschreibung der sigmoidalen Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Geschwindigkeit bzw. der Kapillarzahl Ca. <sup>[70]</sup> .....	18
Abbildung 2-12: Graphische Darstellung des fortschreitenden ( <i>advancing</i> ) Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Kapillarzahl, wie es von der Bracke Gleichung postuliert wird. <sup>[74]</sup> .....	19
Abbildung 2-13: 2D Skizze zur Veranschaulichung der zwei verschiedenen Strömungsprofile in einer Kapillare. <sup>[59]</sup> .....	20
Abbildung 2-14: Schematische Darstellung einer stationären laminaren Strömung durch ein ideales Rohr und des damit eingehenden Druckverlustes, der über die Abnahme der Wassersäulenhöhe kenntlich gemacht wird. <sup>[58]</sup> .....	22
Abbildung 2-15: Schematische Darstellung eines lateral Flow Systems mit seinen unterschiedlichen Komponenten. A: Die Überlappung der einzelnen Pads wird skizziert. B: Skizzierung einer generellen Übersicht für eine verbesserte Veranschaulichung. <sup>[12]</sup> .....	25
Abbildung 2-16: Darstellung verschiedener Methoden zur Herstellung von mikrofluidischen Einheiten aus papierbasierten Substraten. Diese werden in vier Hauptkategorien unterteilt: A-C stellt die händische Auftragung da, D-F die Möglichkeit der Nutzung einer (Photo-)Maske, G-I zeigen verschiedene Drucktechniken, während K und L physikalische Grenzflächen über Schneidetechniken darstellen. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch die <i>American Chemical Society</i> erhalten (2022). .....	26
Abbildung 2-17: Schematische Darstellung des strukturierten Wachsdruckerprinzips zur Herstellung mikrofluidischer Kanäle in Papiersubstraten. Mittels Aufschmelzen des Wachses wird der gesamte Querschnitt des Papiers hydrophobiert, sodass hydrophile und hydrophobe Bereiche entstehen. <sup>[103]</sup> .....	28
Abbildung 2-18: Prinzipieller Aufbau eines Lab-on-a-disc Systems mit den verschiedenen dazugehörigen notwendigen Komponenten. A: Struktureller Aufbau einer Rotationsdisk mit den verschiedenen Elementen um bspw. Aufreinigungs-, Reaktionsprozesse o.ä. durchzuführen. B: Darstellung einer gesamten Rotationsdisk mit seinen verschiedenen Elementen zum bspw. Auslesen des Analyseergebnisses, Befestigung der Disk auf einer Motorachse oder des Austausches der Mikrofluidischen Einheit. C: Seitenansicht der gesamten Rotationseinheit welche sowohl die Disk als auch des Motors mit den dazugehörigen Sensoren umfasst. D: Schematische Darstellung des gesamten Systems um unter Rotationsbedingungen Livebilder bzw. das sofortige Auslesen der Analyseergebnisse zu erhalten. Dies umfasst neben der Rotationseinheit eine triggerbare Belichtungseinheit zur Ausnutzung des Stroboskopeffekts, eine hochauflösende Kamera, dessen Bilder auf einen Computer übertragen werden, sowie eine Steuereinheit zur	

Regulierung der Rotationsgeschwindigkeit. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch die Verlage <i>Micromachines</i> , <i>IEEE</i> und <i>AIP Review of Scientific Instruments</i> erhalten (2022) .....	30
Abbildung 2-19: Beispiel eines Lab-on-a-Disk Systems zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Blut. Durch eine kontrollierte Kombination aus Zentrifugal und Kapillarkräften wird das Fluid dosiert und gemischt, sodass anschließend eine enzymatische Reaktion stattfinden kann. Im letzten Schritt wird unter Rotationsbedingung das Ergebnis der Reaktion ausgelesen. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch die Royal Society of Chemistry erhalten (2021). <sup>[110]</sup> .....	31
Abbildung 2-20: Schematische Darstellung von Kräften einer bewegten Masse unter Rotationsbedingungen unter Annahme eines a) stehenden und b) rotierenden Koordinatensystem, wozu die Zentrifugalkraft, sowie die Corioliskraft und die Eulerkraft zählen. ....	33
Abbildung 2-21: Vergleich der Fluidodynamik einer experimentellen Messung (rot) eines mit Wasser benetzten Papierses aus Eukalsputzfaserstoff mit $75 \text{ g/m}^2$ und wie dieser sich nach der Lucas-Washburn (LW)-Gleichung (blau) prognostiziert wird. ....	35
Abbildung 3-1: Schematische Zeichnung der im Rahmen dieser Arbeit angestrebten Versuche, bei der ein zu benetzendes Substrat unter Rotationsbedingung in Kontakt mit einem Fluid kommt. Dabei soll das Fluidverhalten bis zum Einstellen des Kräftegleichgewichtes zwischen der Kapillar- und Zentrifugalkraft beobachtet werden. (Die Zeichnung ist angelehnt an die eigene Poster Veröffentlichung publiziert im <i>open access</i> im Rahmen der Konferenz <i>Progress in Paper Physics Seminar PPPS2020</i> von der VTT). <sup>[132]</sup> .....	38
Abbildung 3-2: Schematische Zeichnung vom Aufbau der gesamten Rotationsanlage mit den notwendigen Bauteilen, um unter kontrollierten Rotationsbedingungen den Fluidfluss auf einer Disk zu beobachten. (Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch den Verlag <i>AIP Review of Scientific Instruments</i> erhalten, 2022) <sup>[109]</sup> .....	40
Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus in der ein poröses System am Rande der Disk durch ein endloses Wasserreservoir benetzt wird, sodass die Benetzung vom Rande in Richtung Rotationszentrum erfolgt, wodurch die Zentrifugalkraft der treibende Kapillarkraft entgegenwirkt. Dafür werden die beiden Ansichten eines außenstehenden Beobachters (links) und eines mit einem rotierenden Koordinatensystem (rechts) zur besseren Übersicht dargestellt. ....	44
Abbildung 4-2: Fotografische Aufnahme der im Rahmen dieser Arbeit gebauten Anlage a) in Vogelperspektive und b) als seitliche Ansicht.....	49

Abbildung 4-3: Schematische Darstellung eines Gleichstrommotors mit Permanentmagneten sowie eine über Schleifkontakte betriebene rotierende Spule.....	50
Abbildung 4-4: Schematische Darstellung einer Pulsweitenmodulation (PWM)-Signals für vier verschiedene Fälle durch eine Auftragung der Spannung gegen die Zeit. Obwohl in jedem Fall eine maximale Spannung von 12 V generiert wird, entspricht die mittlere Spannung 12 V, 9 V, 6 V, und 3 V.....	52
Abbildung 4-5: Technischer Schaltplan zum Ansteuern eines DC-Motors mittels eines PWM Signals eines Arduinoboards. Die Stromversorgung des Motors L1 wird durch das Netzteil B1 gewährleistet.....	53
Abbildung 4-6: Schematischer Aufbau für die Montage eines DC-Motors für einen schwingungsgedämpften Betrieb. ....	54
Abbildung 4-7: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit mittels eines Lichtschrankensystems. Dafür ist eine Gabellichtschranke (schwarz) fest auf der Aluplatte befestigt. Zwei auf der Drehachse befestigten Flügelunterbrecher passieren jeweils kurzzeitig die im schwarzen Bauteil befindliche Lichtschranke bei jeder Umdrehung. ....	56
Abbildung 4-8: Schaltplan zur Kontrolle der Motorgeschwindigkeit mittels einer Gabellichtschranke, deren Versorgungsspannung, sowie die Verarbeitung der digitalen Signale durch eine Arduino Platine erfolgt.....	57
Abbildung 4-9: Schematische Darstellung der Positionierung des mechanisch entkoppelten Kamerasystems vom Rotationsaufbau. ....	58
Abbildung 4-10: Auftragung eines Spannung/Zeit Diagramms für ein extern getriggertes Bild der Industriekamera VCXU 91M der Firma Baumer. Ein Triggersignal ist gültig, wenn die Spannung größer als 11 V ist. Um ein erneutes Triggersignal zu erhalten, muss die Spannung zwischenzeitlich weniger als 4,5 V betragen. <sup>[135]</sup> .....	59
Abbildung 4-11: Technischer Schaltplan, um aus dem 5 V Signal der Lichtschranke ein 12 V Triggersignal für die Kamera zu generieren. ....	59
Abbildung 4-12: Flussdiagramm der verwendeten Regelungssoftware für die Kontrolle der Rotationsgeschwindigkeit des Motors. ....	61
Abbildung 4-13: Technischer Schaltplan der aufgebauten Platine zum Ansteuern des Motors, der Kamera sowie zur Kontrolle der realen Rotationsgeschwindigkeit. Die unterschiedlichen Bereiche sind farblich markiert. Gelb für die Motoransteuerung, grün für das Inputsignal der von der Lichtschranke generierten Rotationsgeschwindigkeit und blau für das Triggersignal zur Kamera.....	62



Abbildung 4-14: Schematische Darstellung eines fest installierten Kamerasystems, zur Beobachtung einer rotierenden Disk.....	63
Abbildung 4-15: a) Schematische Darstellung des physikalischen Effekts der Bewegungsverzerrung eines bewegten Objektes, sowie b) zwei Photographien auf denen der Effekt beobachtet werden kann, indem längs aufgedruckte Streifen bei 0 rpm und 5000 rpm auf einer Disk aufgetragen sind. Die Verschlusszeit der Kamera beträgt 23 $\mu$ s.	65
Abbildung 4-16: Technischer Schaltplan für das Triggern einer leistungsstarken LED durch ein Triggersignal generiert durch ein 5 V Signals der Kamera. Dabei soll über die Schaltung sowohl die Belichtungszeit als auch die Lichtstärke regulierbar sein. ....	67
Abbildung 4-17: Schematische Darstellung einer im Durchlichtverfahren installierten LED, die über die Kamera getriggert wird.....	68
Abbildung 4-18: Schematische Darstellung der gesamten sowie einzelner Teile der Rotationsdisk aus unterschiedlichen Perspektiven und Querschnitten. a) Darstellung der montierten Rotationseinheit; b) Darstellung der in der z-Achse verschobenen Einzelteile; c <sub>1,2,3</sub> ) Darstellung der drei verschiedenen Einzelteile, die zusammen die Rotationseinheit bilden; d <sub>1,2,3</sub> ) Verschiedene Querschnitte durch die Rotationseinheit sowohl in der x-y-Achse sowie in der x-z-Achse.....	71
Abbildung 4-19: Darstellung von drei Abbildungen zum Einsatz der Rotationsdisk im Versuch aus zwei verschiedenen Perspektiven. a) schematische seitliche Darstellung der Rotationsdisk mit eingebautem porösen Substrat. b) Seitliche Photographie mit 1000 rpm drehenden Rotationseinheit unter Ausnutzung des Stroboskopeffekts mit an den Rändern fixiertes poröses Substrat. Die Ränder des Substrates sind mittels Wachsdruckerverfahren hydrophobiert. Das vollständig aufgefüllte Wasserreservoir lässt sich über die Reflexionen beobachten. c) Oberansicht vom mit 1000 rpm drehenden teilweise benetzten Papiersubstrat. Die Aufnahmekamera, welche oberhalb der Rotationsdisk montiert ist, protokolliert die Fluidbewegung indem diese mit der LED Beleuchtungseinheit im Durchlichtverfahren synchronisiert ist. ....	73
Abbildung 4-20: Darstellung des gerichteten Fluidflusses vom Rand in Richtung Rotationszentrum. a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus indem die hydrophobierten Teile des porösen Substrats rot gefärbt sind. b) und c) Fotografische Aufnahmen eines Papiersubstrates bei 2600rpm (b) und 1300rpm (c), wobei die hydrophobierten Grenzflächen für einen verbesserten Kontrast schwarz gefärbt sind. Diese Abbildung ist angelehnt an die eigene Veröffentlichung im Rahmen des 17th Pulp and Paper Fundamental Research Symposia 2022.....	74

Abbildung 4-21: Schematische Zeichnung der Anlage mit Rotationsdisk, Optik der Kamera, LED im Durchlichtverfahren sowie die Vorrichtung zum Auffüllen des Flüssigkeitsreservoirs.	75
Abbildung 4-22: Finaler Aufbau des Rotationssystems einschließlich der Sicherheitsscheiben, dargestellt als a) Schematische Zeichnung und b) Fotografie. ....	76
Abbildung 4-23: Vergleich zweier verschiedener Belichtungsmethoden für teilweise benetzte Papiere unter Rotationsbedingung, wobei a) eine Aufnahme im Auflicht- und b) eine im Durchlichtverfahren zeigt. Bei dem verwendeten Papiersubstrat handelt es sich um NBSK-Faserstoff mit einer Grammatur von $75 \text{ g/m}^2$ , welches an den Rändern mit Wachs beschichtet wurde. ....	77
Abbildung 4-24: Schematische und fotografische Abbildung einer Rotationsdisk für eine beidseitige Aufnahme eines porösen Substrats im Durchlichtverfahren. Eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Seite des Substrats wird über eine einseitige schwarze Markierung kenntlich gemacht. ....	80
Abbildung 4-25: Veränderung der Intensität in horizontaler Richtung auf den porösen Substrat mit und ohne Markierung.....	81
Abbildung 4-26: Schematische Darstellung einer über MATLAB automatisierten Bestimmung der Fluidstrecke für teilweise benetzte poröse Substrate unter Rotationsbedingung.....	81
Abbildung 4-27: a) Fluiddynamik (blaue Datenpunkte) eines bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten (rote Kurven) hydrophilen Papiersubstrats bestehend aus Eukalyptusfaserstoff und einer Grammatur von $75 \text{ g/m}^2$ . b): Auftragung der aus den Graphen a) entnommenen Fluidstrecke im Kräftegleichgewicht, aufgetragen gegen die jeweilige Winkelgeschwindigkeit. Die Datenpunkte werden mit der Fitfunktion der Gleichung 4-45 geplottet, woraus der Porenradius sowie der Substratkoeffizient bestimmt werden.....	83
Abbildung 4-28: Einfluss des Porenradius $r_p$ und des Substratkoeffizienten $\alpha$ auf den Kurvenverlauf des Plotts. a) stellt den Kurvenverlauf sechs verschiedener Porenradien dar, deren Differenz ein Vielfaches von $1 \mu\text{m}$ beträgt. b) Paralleler Kurvenverlauf des Fits durch Variation von Substratkoeffizient $\alpha$ um ein Vielfaches von 30,5. ....	85
Abbildung 5-1: Vergleich der real gemessenen Rotationsgeschwindigkeit mit jener eingestellten. Die erhaltenen Datenpunkte werden mittels einer linearen Regression gefittet. ....	86
Abbildung 5-2: Darstellung zur Bestimmung der Unschärfe von Längslinien zur Validierung der Bildgebung von der Rotationsanlage. a) Schematische Skizze des Zustandekommens des Unschärfeeffekts in Bezug auf Rotationsgeschwindigkeit und Abstand zum Rotationszentrum. b) Vergleich zweier Bilder von einer stehenden und einer mit 5000 rpm	

und mit $23\ \mu\text{s}$ Verschlusszeit aufgenommenen Rotationsdisk, auf der ein Papier mit aufgedruckten schwarzen Längsstreifen angebracht ist. c) Graphen von normierter Intensität gegen in radialer Richtung verlaufene Strecke bei zwei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten aus denen die Linienbreite bestimmt werden kann. d) Schematische Darstellung zur Methode hinsichtlich der Bestimmung von Linienbreiten bei ruhenden und bei rotierenden Objekten. ....	87
Abbildung 5-3: a) optischer Vergleich zwischen einer ruhenden und einer mit 5000 rpm und für $23\ \mu\text{s}$ aufgenommenen Rotationsdisk; Vergleich der orts- sowie geschwindigkeitsabhängigen experimentell bestimmten Werte mit der physikalisch berechneten Unschärfe für unterschiedliche Geschwindigkeiten b) 600 rpm c) 1200 rpm d) 1800 rpm e) 2200 rpm f) 2800 rpm g) 3200 rpm h) 3600 rpm i) 4000 rpm j) 5000 rpm mittels graphischer Auftragung. ....	89
Abbildung 5-4: Dynamisches Verhalten der Fluidik auf einen aus Eukalyptusfaserstoff bestehenden Papier mit einer Grammatur von $75\ \text{g/m}^2$ bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten. a) Fotografische Aufnahmen bei unterschiedlichen Zeitpunkten, bevor das GGW sich eingestellt hat. b) dynamisches Verhalten der Fluidik durch eine Auftragung der benetzten Strecke gegen die Zeit bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten, die farblich gekennzeichnet sind. c) Aus dem dynamischen Verhalten wird die Kapillarzahl bestimmt und gegen die Zeit für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten aufgetragen.....	91
Abbildung 8-1: Darstellung der Gui-Funktion in Matlab, für eine Sortierung der Bilder der jeweiligen Diskseite in zwei Ordner.....	155
Abbildung 8-2: Überprüfen der automatisierten Sortierung des Matlab Codes in die Ordner A und B, in welchen ausschließlich Bilder von derselben Diskseite hinterlegt sein sollten. ....	156
Abbildung 8-3: Darstellung der Matlab GUI-Funktion mit dem die Fluidposition automatisiert in jedem Bild bestimmt wird. ....	157

---

## Schemenverzeichnis

---

Schema 1: Biosynthesemöglichkeiten zur Herstellung von Cellulose. <sup>[13]</sup> .....	8
Schema 2: Darstellung einer supramolekularen Struktur zweier Celluloseketten, sowie die Kennzeichnung von intra-(grün) und intermolekularen (blau) Wasserstoffbrückenbindungen <sup>[36]</sup> .....	9

---

---

## Tabellenverzeichnis

---

Tabelle 4-1: Liste der elf verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten, die für ein Experiment angefahren werden, sowie die Zeitspanne, in der die Geschwindigkeit gehalten wird, um ein Einstellen des Kräftegleichgewichtes im kapillargetriebenen System zu gewährleisten. Gleichmäßig über die Zeitspanne hinweg werden, die entsprechende Anzahl von Fotos für eine Dokumentation der Fluidodynamik aufgenommen.....	78
Tabelle 8-1: Blattspezifische Daten für unbehandelten Faserstoffe Eukalyptus, NBSK und Cotton Linters bei verschiedenen Grammaturen.....	150
Tabelle 8-2: Faserspezifische Daten für Eukalyptus und NBSK Zellstoff bei verschiedenen Fraktionierungsgraden. ....	151
Tabelle 8-3: Tabellarische Darstellung des Rotationsexperiments mit Motor sowie aufnahmespezifische Kennzahlen. ....	154

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

A	Fläche oder Anode
a	Beschleunigung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
AFEX	Ammonia Freeze Explosion
AGU	D-Anhydroglucopyranose
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
C	Collector
Ca	Kapillarzahl
Cor	Coriolis
D	Diode
DC	Gleichstrom
DNS	Desoxyribonukleinsäure
E	Emitter
Eul	Euler
F	Kraft
GND	Ground / Erde
HF	High flow Nitrocellulosemembran
I	Stromstärke
I/O	In / output Signal
K	Kathode
l	Länge
L	Selbstinduktivität
LED	Leuchtdiode
m	Masse
M	Drehmoment
NIPAm	N-Isopropylacrylamid
p	Druck
P	Leistung
PCR	Polymerase-Kettenreaktion
PWM	Pulsweitenmodulation
Q	Volumenstrom
r	Radius
R	Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Strecke
THF	Tetrahydrofuran
U	Spannung
v	(Fluid)Geschwindigkeit
W	Energie
Zen	Zentrifugal

---

$\alpha$	Substratkoeffizient
$\eta$	Viskosität
$\theta$	Kontaktwinkel
$\rho$	Dichte
$\varphi$	Porosität
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit
$\gamma$	Grenzflächenspannung





---

## 1. Einleitung

---

Bereits seit ca. 2000 Jahren existiert Papier als Werkstoff, wobei dessen Einsatzgebiete im Laufe der Geschichte sich immer weiter verändert bzw. erweitert haben. Während es in älteren Kulturen hauptsächlich zur Informationsübermittlung oder Bildung diente, wurden schnell weitere Möglichkeiten zur Nutzung gefunden, wie bspw. als Währungsmittel im 13ten Jahrhundert in Japan oder als Hygienepapier im 14ten Jahrhundert in China. Europa bevorzugte schon im Altertum als Beschreibstoff das aus Tierhäuten hergestellte, weit verbreitete und verhältnismäßig teure Pergament, während für die Herstellung von Papier zunächst Stofflappen sogenannte „Lumpen“ verwendet wurden.<sup>[1]</sup> Aufgrund des steigenden Bedarfs und technischen Fortschritts wurden ab dem 19ten Jahrhundert vermehrt holzbasierte Fasern eingesetzt, die in dieser Form auch heutzutage die Grundlage bilden, wobei sich die Anwendungsgebiete stark erweitert haben.<sup>[2]</sup> Die einzigartige poröse Struktur weist Potential für eine ganze Reihe von Spezialanwendungen auf, dessen Nutzen auch von der Politik erkannt wird. Diese will auf EU Ebene in Hinblick auf die Stufenweise in Kraft tretende „*Single Use Plastic Directive*“ Kunststoffe aus fossilen Rohstoffen, die nur für den einmaligen Gebrauch vorgesehen sind, durch nachhaltige Werkstoffe ersetzen.<sup>[3]</sup> Dabei soll den Papierprodukten eine Schlüsselrolle zufallen. Denn neben zahlreiche Einwegverpackungen, wie bspw. jene die in *Fast-Food*-Ketten anfallen, sollen ebenso die sehr gebräuchlichen Einweggeschirre ersetzt werden. Die dafür notwendigen Beschichtungsverfahren und Materialien, um wasser-, öl- und fettabweisende Eigenschaften zu erhalten, aber auch bei Bedarf eine Gas- oder Wasserdampfbarriere auszubilden, basieren auf wässriger Basis, wobei eine flächige Beschichtung, ohne nennenswerte Entnetzungsprozesse, Voraussetzung zur Gewährleistung eines funktionstüchtigen Produktes ist. Zur großtechnischen Herstellung ohne starke Qualitätsschwankungen sind grundlegende Kenntnisse über die Struktur des Fasergefüges ebenso wie die Dynamik des Benetzungsverhaltens essentiell.<sup>[4-7]</sup>

Ein weiteres hoffnungsvolles Einsatzgebiet, indem die Fluidodynamik sogar noch einen größeren Stellenwert aufweist, bilden die lateral Flow Tests, wie sie millionenfach während der Coronakrise zum Einsatz gekommen sind. Die Dringlichkeit für den Gebrauch solcher Test wird in einer Stellungnahme der Wissenschaftsjournalistin Christina Berndt, veröffentlicht am 15.2.2021, deutlich: „*Testen, testen, testen. Schnelltest lösen nicht alle Probleme. Aber wenn das Impfen so schleppend verläuft wie aktuell, können sie den Weg zu mehr Freiheit ebnen*“. Damit wirbt sie für einen flächendeckenden Einsatz von Antigen-Schnelltest zur Eindämmung der Corona-Pandemie in Deutschland. Ziel dieser Teststrategie ist es mithilfe eines selbst durchgeführten Nasen- oder Rachenabstrichs innerhalb von 15 min ein aussagekräftiges

---

Ergebnis über eine evtl. vorliegende Virusinfektion zu erhalten. Bei einer regelmäßigen privaten oder durch geschultes Personal durchgeführten Anwendung ließen sich dadurch freie Kapazitäten in den ausgelasteten Laboren, deren Nachweise auf einen aufwendigeren und teureren PCR-Test basieren, schaffen. Durch einen flächendeckenden Einsatz besteht die Möglichkeit potentielle Infektionsketten zu erkennen und zu durchbrechen, wo der Betroffene ggf. aufgrund von milden Symptomen sich nicht einer Infektion bewusst ist. Mittels umfangreichen Teststrategien wird versucht ein gesellschaftliches Leben zu ermöglichen.<sup>[8, 9]</sup>

Diese in vitro eingesetzten Diagnostiktests zur Erkennung von Krankheiten wurden nicht erst mit Start der Corona-Pandemie im Jahr 2020 in Europa entwickelt, sondern existierten weltweit bereits für zahlreiche weitere Anwendungen. Seit der Entwicklung der ersten Tests zur Erkennung von Malaria in den 1990er Jahren werden heute mehr als 40.000 kommerziell erhältliche Produkte vertrieben. Die WHO formulierte sechs Bedingungen für eine Zulassung dieser Tests: <sup>[10]</sup>

- Der Testzweck muss definiert sein
- Eine umfassende Marktanalyse über die Sinnhaftigkeit des Tests
- Erfüllung der Zulassungsbedingungen der nationalen Gesundheitsbehörden
- Bestimmung der Testgenauigkeit unter Laborbedingungen
- Erprobung der Tests in Feldversuchen (klinische Tests)
- Vertrieb und wissenschaftliche Begleitung

Die Anforderungen an den Test umfassen dabei sieben Kriterien, wobei diese mit dem Akronym „ASSURED“ zusammengefasst werden. Diese stehen für: **A**ffordable (kostengünstig), **S**ensitive (sensitiv), **S**pecific (spezifisch), **U**ser-friendly (benutzerfreundlich), **R**apid and **r**obust (schnell und robust), **E**quipment free (ohne jegliche Ausrüstung anwendbar) und **D**elivered (kommerziell erhältlich).<sup>[11]</sup> Diese beziehen sich auf den gesamten Test, der zumeist aus einem Substrat für den Transport des Analyten und einem Detektorsystem der spezifisch auf ein oder mehrere Substanzen im Analyten reagiert. Zur Erfüllung der Forderung „Equipment free“ wird zur Vermeidung eines externen Pumpsystems vorzugsweise ein Substrat gewählt, mit dessen intrinsische Eigenschaften der Analyt zum Detektorsystem gelangt. Dazu zählen bspw. Papiersubstrate, die aufgrund der hydrophilen Oberfläche sowie der Faserstruktur kapillargetriebene Fluidik ermöglichen. Durch den Fluidfluss findet zugleich eine Dosierung der aufgetragenen Fluidmenge statt, die über die Geschwindigkeit sowie über die Substratdicke bestimmt wird.<sup>[12]</sup> Zusätzlich lassen sich zahlreiche weitere Vorteile mit der richtigen Wahl des Substrats einbringen. So bestehen die Fasern des Substrates hauptsächlich aus Cellulose, die nach Verwendung unkompliziert entsorgt werden kann.<sup>[13]</sup>

---

Neben den im trockenen Zustand guten Lagermöglichkeiten und den positiven mechanischen Eigenschaften in Bezug auf Druck und Zugfestigkeit, die sich zusätzlich im Herstellungsprozess anpassen lassen, bietet der Aufbau der Fasern sehr nützliche physikalisch-chemische Eigenschaften.<sup>[14-16]</sup> Aufgrund dieser Eigenschaften eröffnen sich Einsatzgebiete im Bereich der Verpackung, bei Flow Tests sowie bspw. dem Leichtbau, Filtrationsanlagen oder als gedruckte Papierelektronik.<sup>[17-21]</sup> Im kommerziellen Bereich sind allerdings bis heute nicht viele Produkte zu finden, da viele Detailfragen, wie bspw. die Wechselwirkungen zwischen benetzendem Fluid und der Faser, bis heute noch nicht ausreichend erforscht sind. Fragestellungen wie das Eindringen der viskosen Polymere in Papier bei Leichtbauanwendung oder Auswirkungen der geometrischen und chemischen Struktur auf den Fluidtransport sind weiterhin ungeklärt und damit Stand der aktuellen Forschung.<sup>[22-24]</sup> Neben den offenen sehr anwendungsspezifischen wissenschaftlichen Fragestellungen weisen Papiersubstrate auch technisch bedingte Nachteile auf, die bei der Wahl berücksichtigt werden müssen. So handelt es sich um ein quellbares System mit der Folge, dass die Papierfasern nach dem Trocknungsprozess nicht mehr dieselben mechanischen sowie physikalischen Eigenschaften aufweisen.<sup>[25, 26]</sup> Wie bei allen Naturprodukten sind auch Schwankungen zwischen verschiedenen Chargen eine technische Herausforderung, wodurch sich viele intrinsische Eigenschaften wie Kristallinität, Faserlänge, Rauigkeit und dadurch die Porosität und der Porenradius unterscheiden können mit Auswirkung auf die Fluid-Faser Wechselwirkung.<sup>[27, 28]</sup> Um diese Einflüsse abschätzen zu können, wird für eine Charakterisierung häufig bildgebende- wie bspw. REM-Aufnahmen oder physikalische Analyseverfahren wie eine Quecksilberporosimetrie durchgeführt.<sup>[29, 30]</sup> Aus diesen Ergebnissen, wie Fibrillierungsgrad oder Porenradiusverteilung, lässt sich zwar das Fluidverhalten abschätzen jedoch nicht quantifizieren, zumal sie nicht den gequollenen Zustand der Papierfasern berücksichtigen. Mit einem neuen Verfahren, das in dieser Arbeit vorgestellt wird, soll das Papiersubstrat im gequollenen Zustand genauer beschrieben werden können.

---

## 2. Stand der Forschung

---

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen sowie der Stand der Forschung hinsichtlich der Thematik Papier, kapillargetriebene Fluidik, sowie der papierbasierten Mikrofluidik behandelt.

### 2.1. Vom Biomolekül bis zum Papier

Von der Antike bis zur heutigen Zeit werden biogene Stoffe zur Herstellung von Papier als Schreibmaterial verwendet.<sup>[2]</sup> Der Einsatz erschreckt sich aber auf vielfältige weitere Gebiete, so dass die Papiernutzung in vier Hauptgruppen unterteilt wurden:<sup>[31]</sup>

- Graphische Papiere
- Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke
- Papiere für technische und spezielle Verwendungszwecke
- Hygienepapiere

Die deutsche Jahresproduktion lag im Jahre 2021 bei rund 23,1 Mio. Tonnen, wobei mehr als 4/5 der Gesamtmenge auf die ersten zweigenannten Punkte anfallen, wie es der folgenden Graphik zu entnehmen ist:<sup>[32]</sup>

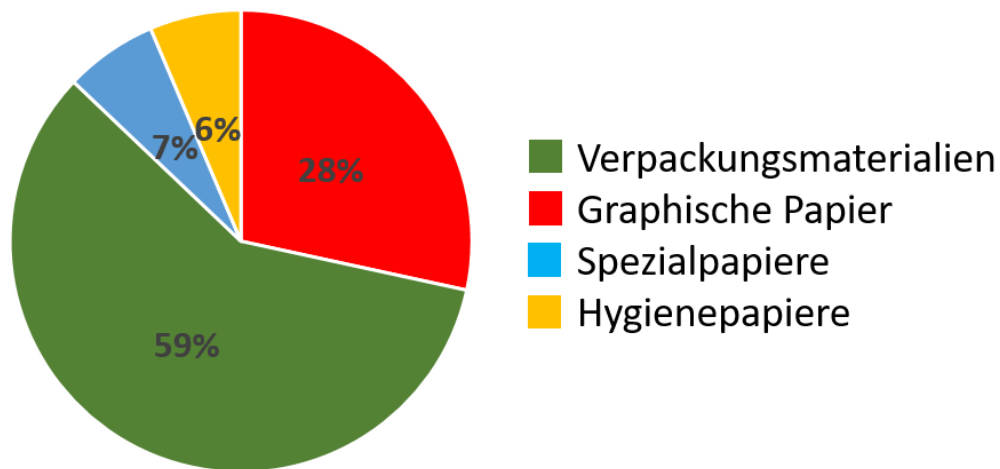


Abbildung 2-1: In Anlehnung zum Leistungsbericht 2022 des Verbandes Die Papierindustrie stellt die Graphik eine Aufschlüsselung der Anteile der vier Hauptsorten an der Gesamtproduktion von Papier am Standort Deutschland da.<sup>[31]</sup>

Deutschland ist aufgrund seiner hohen Kapazitäten und einer Auslastung von 94%<sup>[32]</sup> der viertgrößte Papierhersteller nach China, den USA und Japan bei einem Jahresumsatz von 15,5 Mrd. Euro.<sup>[31]</sup>

Obwohl zahlreiche Kunststoffsorten besonders in der für Papier größten Rubrik Verpackungsmaterial kostengünstiger und zumeist eine gute Formbarkeit mittels verschiedener etablierter Verfahren aufweisen, liegt in der biogenen Natur von Papier ein enormer Vorteil.

Besonders in Hinblick auf die EU mit ihrem „Green Deal“, welches als Ziel spätestens ab dem Jahr 2030 bekräftigt hat, die Gasemissionen durch konsequentes Recycling zu reduzieren.<sup>[33]</sup> Bei der Umsetzung solcher kurzfristigen Ziele wird dem Rohstoff Papier aufgrund der bereits bestehenden hohen Recyclingrate von knapp 80% und der existierenden Infrastruktur eine Schlüsselposition zugerechnet. Als Ausgangsmaterialien für Papier fungieren zum größten Teil Cellulose basierte Rohstoffe aus den unterschiedlichsten Quellen, wie es der folgenden Graphik zu entnehmen ist:<sup>[31]</sup>

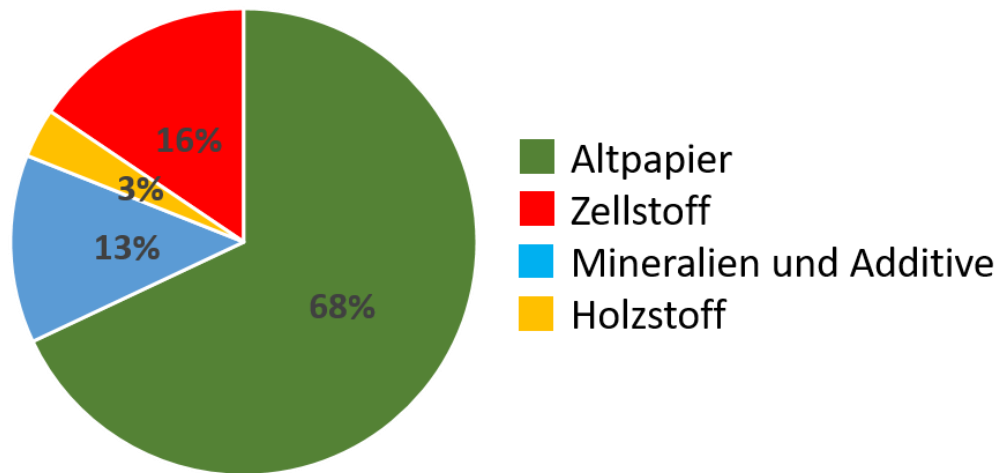


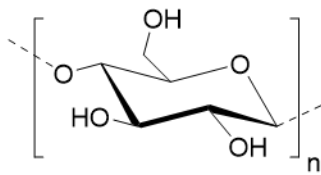
Abbildung 2-2: Anteilmäßige Zusammensetzung des Rohstoffverbrauches in der Papierindustrie aus dem Jahr 2022 entnommenen Leistungsbericht des Verbandes Die Papierindustrie e.V..<sup>[31]</sup>

Mit Ausnahme der Mineralien und Additive besitzen die Rohstoffe einen pflanzlichen Ursprung, deren Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände die Cellulose ist. Dabei wird unterschieden zwischen aus Altpapier recycelten Fasern, welche als Sekundärfasern bezeichnet werden und welche, die aus Holz aufgeschlossen sind, sogenannte Primärfasern.

Folglich handelt es sich bei Cellulose um den größten verfügbaren nachwachsenden Rohstoff mit einer weltweiten Jahresproduktion von 1,5 Billionen Tonnen.<sup>[13]</sup>

Obwohl es auf molekularer Ebene als teilkristallines Biopolymer vorliegt, gibt es weder einen Schmelz- oder Erweichungspunkt, noch ist es löslich in den gängigsten organischen und wässrigen Lösemitteln.<sup>[34, 35]</sup> Ermöglicht werden diese Eigenschaften durch die zahlreichen Hydroxylgruppen im Cellulosemolekül (siehe Abbildung 2-3), die starke intra- sowie intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen.<sup>[36]</sup>

a) Anhydroglucose Einheit (AGU)



b)

Cellobiose Einheit

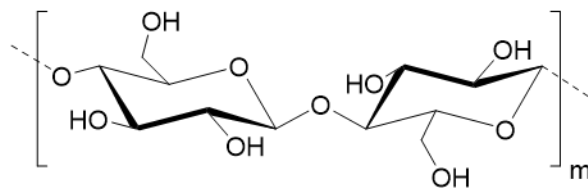


Abbildung 2-3: Monomereinheiten der Cellulose bestehend aus zwei a) D-Anhydroglucopyranose, die  $\beta$ -(1,4) Bindung miteinander verknüpft sind und dadurch eine b) Cellobiose-Einheit bilden. <sup>[35]</sup>

Das lineare Cellulosemolekül bestehend aus D-Anhydroglucopyranose Einheiten (AGU) (Abbildung 2-3a) ist dabei über eine  $\beta$ -(1,4) Bindung miteinander verknüpft, wobei zwei AGU's das Dimer Cellobiose bilden (Abbildung 2-3b), das als Monomer einer Cellulosekette bezeichnet wird. <sup>[35]</sup>

Dadurch besitzt jede AGU drei chemisch reaktive Gruppen: zwei sekundäre, sowie eine primäre Hydroxylgruppe, die sich mittels Austausch der funktionellen Gruppe oder über Anbringen von Seitenketten modifizieren lassen. Basierend auf der schlechten Löslichkeit erfolgt die Modifizierung zumeist in einer heterogenen Reaktion mit dem Nachteil, dass häufig lediglich die gut zugänglichen amorphen Bereiche funktionalisiert werden. Es ist zu beachten, ob für diese Reaktion aufgrund der sterischen Anordnung inter- bzw. intramolekulare Wechselwirkungen aufgebrochen werden und inwieweit dies statistisch geschieht. <sup>[37]</sup> Da die Funktionalisierung an einem bereits bestehenden Polymer möglichst unter Erhalt der Kettenlänge erfolgt, handelt es sich um eine polymeranaloge Umsetzung. Diese lassen sich in vier verschiedene Modifikationstypen einteilen, die in Abbildung 2-4 dargestellt sind <sup>[35]</sup>

- Veresterung
- Etherbildung
- Acetalbildung
- Oxidation

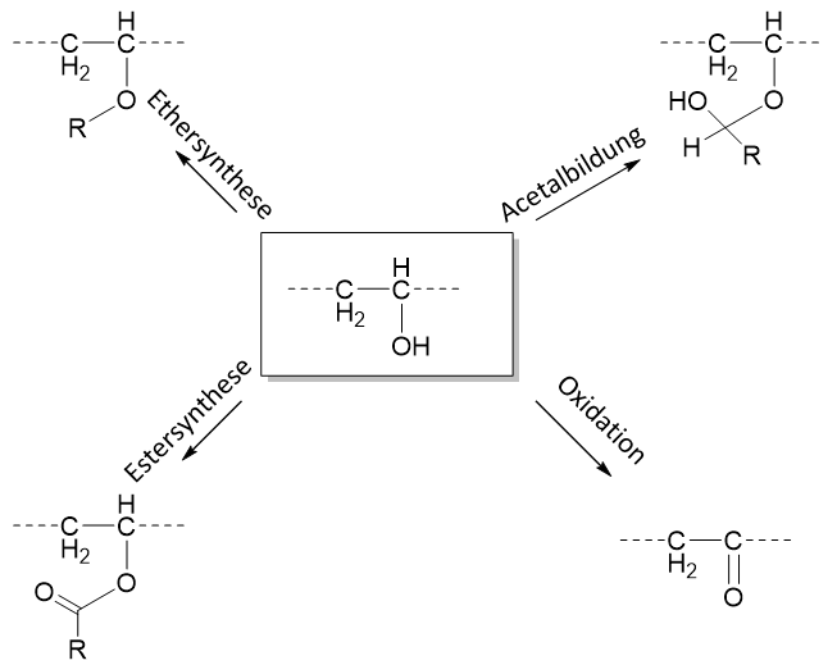
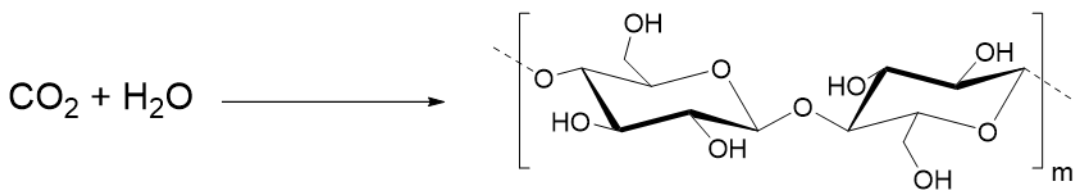


Abbildung 2-4: Reaktionsmöglichkeiten an den freien Hydroxygruppen an einer Cellulosemonomereinheit. [35]

Die kommerziell verbreiteten Modifizierungstypen sind Veresterung und Etherbildung, die als Konkurrenzprodukte zu den aus der Petrochemie hergestellten Kunststoffen treten können und dadurch u.a. sowohl in der Nahrungs-, Pharma- sowie in der Kosmetikindustrie eingesetzt werden.<sup>[37, 38]</sup> Bspw. lässt sich über eine Esterreaktion unter Verwendung der Reagenzien Schwefel- und Salpetersäure das Produkt Cellulosenitrat herstellen, welches im Sprachgebrauch zumeist Nitrocellulose genannt wird. Aufgrund seiner starken Bindungseigenschaften mit Proteinen wird diese funktionalisierte Variante häufig bei Immunoassays wie bspw. bei Schwangerschaftstest eingesetzt.<sup>[39, 40, 12]</sup> Wenn eine stärkere kovalente Bindung zwischen einem aufgetragenen Biomolekül und eines Cellulosederivats benötigt wird, lässt sich dies über die Anbringung weiterer spezifischer funktioneller Gruppen wie bspw. Azide realisieren, die selektiv mit einer Ethinylgruppe eines Proteins über eine Klickreaktion reagieren können.<sup>[41]</sup> Für detaillierte Beschreibungen von Anbindungsmöglichkeiten an Biomolekülen sei auf folgende Literaturstellen verwiesen.<sup>[42-44]</sup>

Die chemische Zusammensetzung der Monomereinheit des Biopolymers  $C_6H_{10}O_5$  wurde bereits 1838 vom Chemiker Anselme Payen entschlüsselt und stellte damit den isomeren Zusammenhang zur Stärke her. Die Monomereinheiten bestehend aus D-Anhydroglucosepyranose, wie sie bereits in Abbildung 2-3 dargestellt sind, bilden hierbei syndiotaktische lineare Homopolymere. Die Biosynthese zur Gewinnung der Cellulose ist in folgendem Schemata abgebildet:<sup>[35, 13]</sup>

## Biosynthese



Schema 1: Biosynthesemöglichkeiten zur Herstellung von Cellulose.<sup>[13]</sup>

Mittels Fotosynthese ist die Pflanze in der Lage unter Aufnahme von  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft und Wasser aus dem Erdboden die nötigen Elemente zur Herstellung der Cellulose zu gewinnen. Abhängig von der Pflanzenart unterscheiden sich Länge und Anordnung der Glucanketten. Bei Holzstoff liegen die Wiederholungseinheiten zwischen 300 und 1700, wobei die Cellulose als Kompositmaterial in Lignin und anderen Polysacchariden (Hemicellulose) eingebettet ist, während die Wiederholungseinheiten bei Baumwoll- und anderen Pflanzensorten im Bereich zwischen 800 und 10.000 liegen können und besonders in den Samenhaaren hoch rein von mehr als 98% vorliegen. Der Aufbau des Kompositmaterials ist schematisch in der Abbildung 2-5 dargestellt.<sup>[45, 13, 46]</sup>

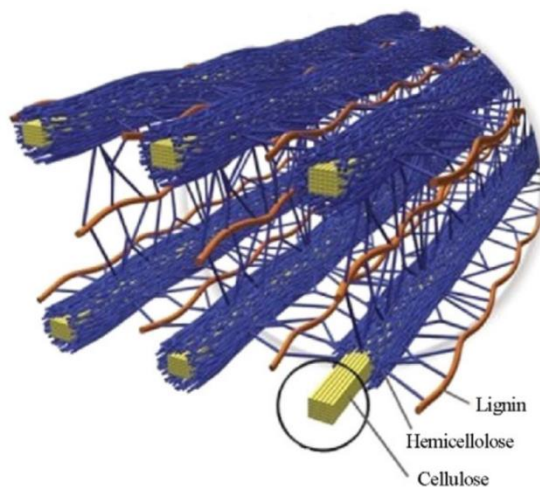


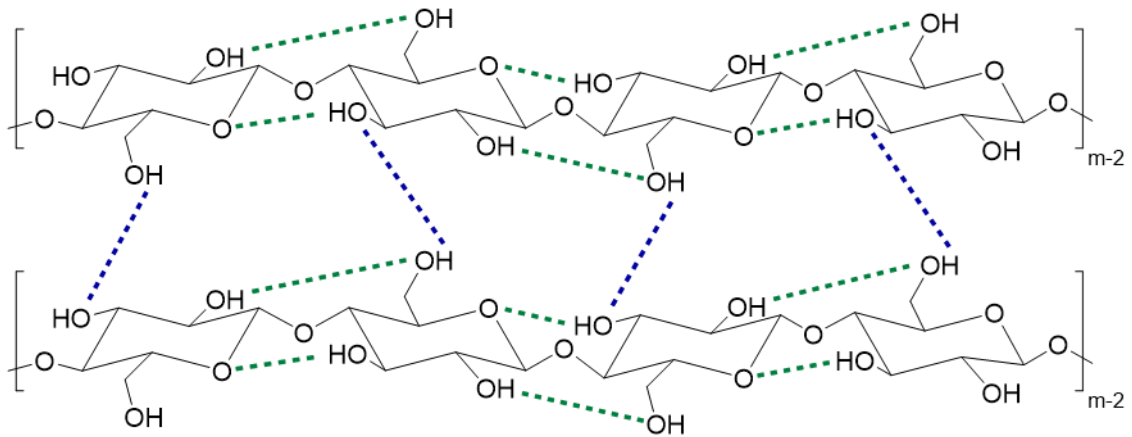
Abbildung 2-5: Schematische Zeichnung der unterschiedlichen Kompositmaterialien und deren Anordnung im Holzstoff, wo die Celluloseketten in Hemicellulose und Lignin eingebettet sind. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken von Elsevier erhalten (2021).<sup>[47]</sup>

Basierend auf den sterischen Ausrichtungen der Glucankette, bei der die Pyranoseeinheiten alternierend um  $180^\circ$  gedreht sind und kovalente Acetalbindungen zwischen den äquatorialen  $\text{C}_1$ - und  $\text{C}_4$ -Atomen bilden, treten starke intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen und innerhalb der Cellulosekette auf. Diese zeichnen sich verantwortlich für die hohe Kettensteifigkeit. Inwieweit die Hydroxylgruppen an den



C<sub>2,3</sub> oder 6 für intra- bzw. intermolekulare Wechselwirkungen verantwortlich sind, kann aus Schema 2 entnommen werden.<sup>[36]</sup>

### Cellulose I



Schema 2: Darstellung einer supramolekularen Struktur zweier Celluloseketten, sowie die Kennzeichnung von intra- (grün) und intermolekularen (blau) Wasserstoffbrückenbindungen <sup>[36]</sup>

Durch die langen Ketten mit ihrer Vielzahl an Wechselwirkungsmöglichkeiten und der damit eingehenden hohen Ordnung bilden sich kristalline sowie amorphe Bereiche aus, wie es in Abbildung 2-6 dargestellt ist:<sup>[35]</sup>

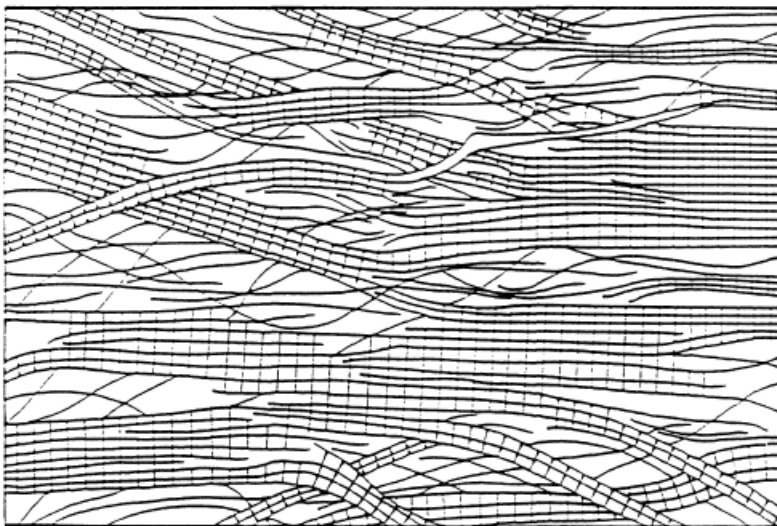


Abbildung 2-6: Schematische Zeichnung von amorphen und kristallinen Bereichen eines supramolekularen Cellulose-Systems. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch die American Chemical Society erhalten (2021).<sup>[35]</sup>

Der Anteil von kristallinen zu amorphen Bereichen hat Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Faser und liegt z.B. bei Baumwolle (Cotton) Linters bei rund 60%.<sup>[35]</sup> Während die kristallinen Anteile die Reißfestigkeit und Steifigkeit erhöhen, werden über die amorphen Abschnitte Elastizität und Flexibilität beeinflusst.<sup>[34]</sup>

---

Trotz des hohen kristallinen Anteils und der bei der Entstehung freiwerdenden Kristallisationswärme ist es mittels einer dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC)-Messung oder anderen Messverfahren nicht möglich experimentell einen Schmelzpunkt für die teilkristalline Cellulose zu bestimmen. Denn aufgrund der hohen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen liegt der theoretische Schmelzpunkt des teilkristallinen Materials über der Zersetzungstemperatur (ca. 200 °C) der einzelnen Celluloseketten. Unter Einbeziehung der Elementarzelle der kristallinen Struktur lässt sich zwischen Cellulose I, die in natürlicher Form vorkommt, und Cellulose II, die bei Fällung von regenerativer Cellulose entsteht, unterscheiden. Die weiteren existierenden Formen der Cellulose III und Cellulose IV haben in praxisorientierten und großtechnischen Prozessen keine Relevanz.<sup>[35]</sup>

Wie bereits beschrieben, befindet sich die natürliche Cellulose in den pflanzlichen Zellwänden deren Molekülnetzwerke sich zu Mikrofibrillen anordnen. Zahlreiche Mikrofibrillen ordnen sich zu Makrofibrillen an, wovon wiederum diese sich zu einer Faser anordnen. Diese ist eingebettet in einer Lignin- und Hemicellulosematrix, wie es in Abbildung 2-5 schematisch dargestellt ist. Während Mikro- und Makrofibrillen eine Länge im Nanometerbereich aufweisen, besitzt die Faser eine Breite von 10-50  $\mu\text{m}$  und eine Länge von einigen Millimetern. Die Dimensionen hängen dabei stark von der Pflanzenart ab. Allgemein besitzen Nadelbäume bzw. Weichholz (wie Kiefer oder Fichte) längere und breitere Fasern als bspw. Laubbäume (wie Buche oder Eukalyptus).<sup>[35]</sup> Da zur Papierherstellung eine Fasermatrix benötigt wird, ist eine Trennung zwischen den Fasern und des Lignin-Hemicelluloseverbundes notwendig. Großtechnische Aufschlussverfahren basieren darauf, Lignin und Hemicellulose in eine Lösung zu überführen, so dass diese von der unlöslichen Cellulose getrennt werden. Verschiedene Verfahren können dazu zum Einsatz kommen, wobei die gängigsten im Folgenden aufgelistet sind:<sup>[47, 48]</sup>

- Sulfat-Verfahren
- Sulfit-Verfahren
- Organosolv –Verfahren
- Steam Explosion-Verfahren
- Ammonia Freeze Explosion (AFEX)-Verfahren

Sowohl das Sulfat- als auch Sulfit Verfahren zeichnet sich durch einen Aufschluss in wässrigem Medium aus, bei der über einen nukleophilen Angriff die Hydrophilie mittels Anbindung einer Schwefel- bzw. Sulfonsäuregruppe erhöht wird, wobei zusätzlich das 3-dimensionale Ligninnetzwerk gespalten wird. Dabei wird beim Sulfatverfahren eine Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid eingesetzt, während das Sulfitverfahren in saurer bis

---

neutraler Umgebung unter Einsatz von Metallsulfiten durchgeführt wird. Beide beschriebenen Prozesse beruhen auf dem Einsatz von umweltschädlichen Schwefelverbindungen, weswegen andere umweltfreundlichere Techniken entwickelt wurden.<sup>[47]</sup> Beispielsweise wird beim Organosolv-Verfahren eine Mischung aus organischen Lösungsmitteln, wie das leicht zurück zu gewinnende Ethanol und Wasser, eingesetzt. Unter hoher Temperatur von ca. 200 °C kann die Biomasse in ein organisches Lösungsmittelgemisch fraktioniert werden, da außer den Cellulosefasern die anderen Bestandteile gelöst und somit getrennt werden können, wobei besonders das Lignin in einer hohen Reinheit vorliegt. Als Nachteil gilt, dass der gewonnene Zellstoff von niedriger Qualität, sowie eine hohe Korrosionsgefahr in der Produktionsanlage vorliegt.<sup>[47, 48]</sup> Höhere Ansprüche an die Prozessparameter werden an das Steam-Explosion Verfahren gestellt, bei der eine zerkleinerte heterogene Mischung aus Biomasse und Wasser unter hohem Druck (ca. 32 atm) auf ca. 235 °C erhitzt wird. Bei einer schnellen Expansion auf Normaldruck werden durch die Kräfte des schlagartig verdampfenden Wassers der Lignocelluloseverbund zerstört und somit keinerlei Chemikalien für den Auftrennungsprozess benötigt. Dies stellt den entscheidenden Unterschied zum AFEX-Verfahren dar, das auf dem Prinzip des Steam Explosions-Verfahren basiert, jedoch neben Wasser zum Auftrennen der Biomasse Ammoniak bzw. Ammoniumhydroxid zusätzlich verwendet. Durch das veränderte Medium besteht die Notwendigkeit die Prozessparameter wie Druck und Temperatur an mildere Bedingungen (ca. 50 °C und 15 atm) anzupassen, um effizient die Lignin-Kohlenhydratkomplexe zu trennen. Der verwendete Ammoniak kann nach erfolgten Prozessschritten aufbereitet und wiederverwendet werden, wodurch ein minimaler Chemikalienverbrauch resultiert. Zu beachten ist, dass in Verfahren, bei denen der Celluloseverbund einer hohen chemischen und mechanischen Belastung ausgesetzt ist, eine Dekristallisation der kristallinen Bereiche der Cellulose stattfinden kann.<sup>[48]</sup>

Die über eines dieser Verfahren gewonnenen Fasern können mithilfe von Papiermaschinen zu Papier verarbeitet werden, indem von einer aufgeschlagenen wässrigen Fasersuspension das Wasser entfernt wird, sodass ein Faservlies entsteht. Abhängig von der Vorbehandlung der Fasern wie bspw. Mahlung oder Nachbehandlung wie bspw. Kalendrierung können sich die mechanischen und chemischen Eigenschaften des Papiers stark unterscheiden und somit den jeweiligen Anforderungen, die an das Produkt gestellt werden, erfüllen.<sup>[1]</sup> Eine für vielfältige Anwendungen wichtige papierspezifische Größe ist die mittlere Porengrößenverteilung, die sich beim Blattlegeprozess ergibt. Da sich diese im Mikrometerbereich befindet, sind Gasphysisorptionsmessungen, wie sie bspw. mit Stickstoff oder Argon durchgeführt werden, ungeeignet, weswegen als das anerkannteste Verfahren häufig die Quecksilberporosemetrie verwendet wird.<sup>[49-51]</sup> Alternative Methoden werden zwar in der Literatur beschrieben, sind aber

---

nicht sehr verbreitet.<sup>[52]</sup> Bei der Verwendung des Quecksilberverfahrens wird die nicht benetzende Flüssigkeit unter hohem Druck in das poröse Substrat gepresst, wobei die Porengrößenverteilung über die Korrelation zwischen den porengrößenabhängigen Druckabfall und des angelegten Einlassdruckes ermittelt wird.<sup>[53]</sup> Vernachlässigt wird hierbei, dass lediglich der größte Zugang zur Pore und nicht die tatsächliche innere Porengröße bestimmt wird.<sup>[53]</sup> Des Weiteren ist häufig die Kenntnis der Porenstruktur im benetzten Zustand wichtig, die bspw. durch Quellungsvorgänge aufgrund des Kontaktes mit Wasser auf Papierfasern auftreten., Dies wird bei der Verwendung von nicht benetzenden Quecksilber vernachlässigt.<sup>[54, 55]</sup> Als Beispiel sei hier Filterpapiere genannt.

## 2.2. Kapillargetriebene Fluidodynamik

Kapillargetriebene Fluidodynamikprozesse sind, obwohl die Phänomene schon lange bekannt und in zahlreichen industriellen Gütern genutzt werden, immer noch Bestandteil der aktuellen Forschung. Beispielsweise finden bei einer Nutzung eines Füllfederhalters auf Papier hochkomplexe Benetzungs- und Transportvorgänge statt, die bis heute noch nicht vollständig geklärt sind und welches die Notwendigkeit von interdisziplinären Kooperationen unterschiedlicher Disziplinen bedarf.<sup>[56]</sup> Allgemein wird mit einem kapillargetriebenen Fluss eine Fluidodynamik bezeichnet, die mittels Oberflächenspannung eine Benetzung, ohne Einfluss einer externen Kraft, erzeugt.<sup>[57]</sup> Das Phänomen der Oberflächenspannung lässt sich anhand der Grenzflächenbereiche eines offenen Flüssigkeitsreservoirs erklären. Im Fluidinneren herrschen auf die einzelnen Moleküle zu allen Seiten dieselben Kohäsions- (Zusammenhangs)Kräfte, sodass diese sich gegenseitig aufheben. Moleküle, die sich näher an der Phasengrenzfläche bspw. Richtung Gasphase befinden, weisen eine geringer werdende nach außen gerichtete Kraft auf, wie es schematisch in der Abbildung 2-7 dargestellt ist. Es entsteht eine resultierende Kraft ( $F_{res}$ ) zum Flüssigkeitsinneren.<sup>[58]</sup>

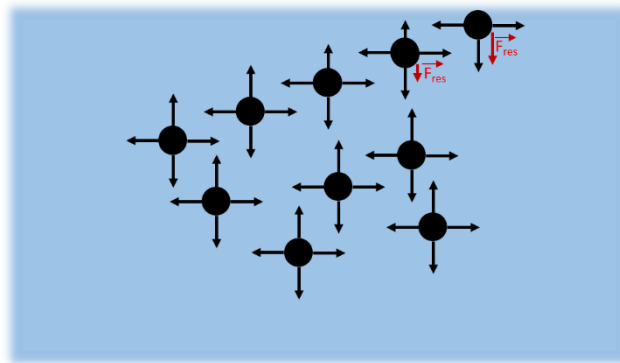


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung zur Veranschaulichung von Oberflächenspannung in einem Fluidreservoir. Als  $F_{res}$  werden die nach innen gerichteten resultierenden Kräfte beschrieben, die für die Oberflächenspannung verantwortlich sind.<sup>[58]</sup>

Damit Moleküle aus dem Inneren des Fluids an die Oberfläche gelangen können, um diese zu vergrößern, müssen die Moleküle gegen die nach Innen gerichteten Kohäsionskräfte ( $F_{res}$ ) Arbeit verrichten. Dadurch besitzen die Oberflächenmoleküle gegenüber jenen im Inneren eine potentielle Energie, welche als Oberflächenenergie ( $W_{ob}$ ) bezeichnet wird. Als Oberflächenspannung ( $\gamma$ ) wird dabei die Änderung jener Oberflächenenergie pro Oberflächenanteil ( $\Delta A$ ) bezeichnet.<sup>[59]</sup>

$$\gamma = \frac{\Delta W_{Ob}}{\Delta A} \quad 2-1$$

Da jedes System dazu neigt, einen möglichst geringen Energiezustand einzunehmen, bilden Wassertropfen stets eine Kugelform, um eine möglichst minimale Oberfläche zu erreichen. Wenn die Flüssigkeit anstelle einer Gasphase auf einen festen Körper trifft, können prinzipiell zwei Phänomene auftreten:<sup>[60, 58]</sup>

- Hydrophile Oberfläche: Flüssigkeit zieht sich entgegen der Schwerkraft an der festen Phase hoch und benetzt die Oberfläche (siehe Abbildung 2-8 A)
- Hydrophobe Oberfläche: Flüssigkeit zieht sich zurück um eine Benetzung zu vermeiden, soweit es die Oberflächenspannung und Gravitation zulässt. Die Wand wird entnetzt. (siehe Abbildung 2-8 B).

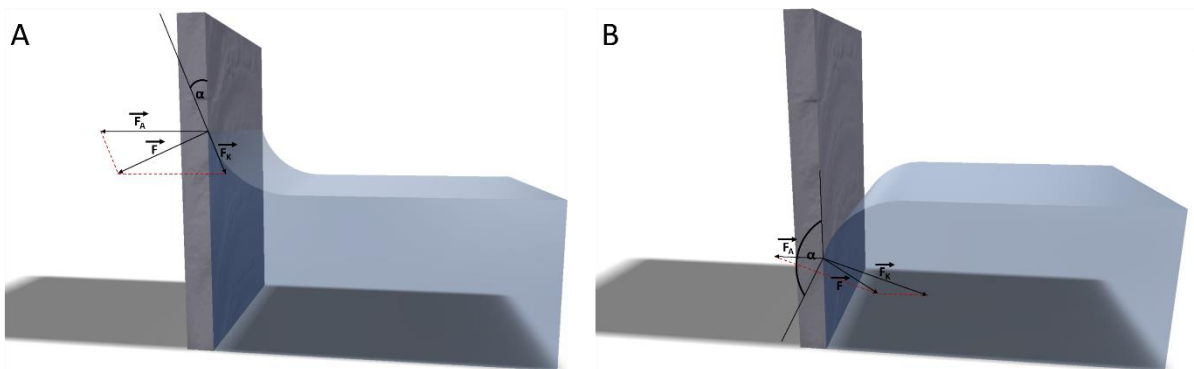


Abbildung 2-8: Darstellung des Fluidverhaltens im Falle einer hydrophilen (A) oder hydrophoben (B) Grenzfläche.

Während die Kohäsionskräfte für zahlreiche Stoffe bereits gut untersucht sind, ist es bis heute eine Herausforderung und damit Gegenstand aktueller Forschung eine präzise empirische Beschreibung der Wechselwirkungen von Adhäsions- bzw. Anhangskräften zu erstellen, die sich zwischen zwei Stoffen ausbilden. Es existieren zwar einige Modelle, die aber in der Beschreibung der Realität jeweils Stärken sowie Schwächen aufweisen. Im Folgenden sind die gängigsten Modelle zur Beschreibung von Adhäsionskräften dargestellt:

- Mechanische Adhäsion: Hierbei wird von einer Verzahnung eines Stoffes an die Rauigkeit bzw. an dessen kleinen Poren eines festen Substrates ausgegangen. Da dieses Modell nur sehr unzureichend den Zustand von glatten Oberflächen wie bspw. eines Wassertropfens auf einer Glasoberfläche beschreibt, wurden physikalisch-chemische Modelle entworfen.<sup>[61]</sup>
- Polarisierungstheorie: Dieses Modell führt die Adhäsionskräfte auf Dipolwechselwirkungen der beteiligten Stoffe und dadurch auf die Ausbildung möglichst vieler Wasserstoffbrückenbindungen zurück, weswegen es auch Elektronen-Donatoren Akzeptoren Modell genannt wird. Allerdings lässt sich damit nicht das Verhalten von unpolaren Stoffen wie bspw. n-Hexan erklären.<sup>[61]</sup>

- Diffusionstheorie: Hier wird von einer über die temperaturabhängige Brown'schen-Molekularbewegung getriebene Diffusion beider beteiligten Stoffe ausgegangen, die eine Vergrößerung der Grenzschicht zur Folge hat. Bei festen Bindungen wie es bspw. in Metallen vorkommt, kann in Ermangelung von diffusionsfähigen Teilchen dieses Modell nur unzureichend verwendet werden.<sup>[62]</sup>
- Thermodynamische Theorie: Über eine thermodynamische Betrachtung wird der energetische Zustand an der Phasengrenze mit jener im Inneren eines Fluids verglichen, wodurch beurteilt werden kann, ob der energetisch günstigste Zustand eine Be- oder Entnetzung der festen Oberfläche mit einer Flüssigkeit zur Folge hat. Dabei müssen nach van Oss und Good et al. die wichtigsten Adhäsionsparameter, wie die freie Oberflächenenergie, freie Grenzflächenenergie, Adhäsionsenergie und der Ausbreitungskoeffizient bestimmt werden.<sup>[63]</sup>

Überlegungen zur Beschreibung von Ent- und Benetzung von Oberflächen, die bis zum heutigen Tag gebräuchlich sind, stammen aus dem frühen 19ten Jahrhundert. Diese wurden von Thomas Young und Pierre-Simon Laplace aufgestellt und können anhand eines Wassertropfens auf einer festen Oberfläche erklärt werden (siehe Abbildung 2-9).<sup>[64]</sup>

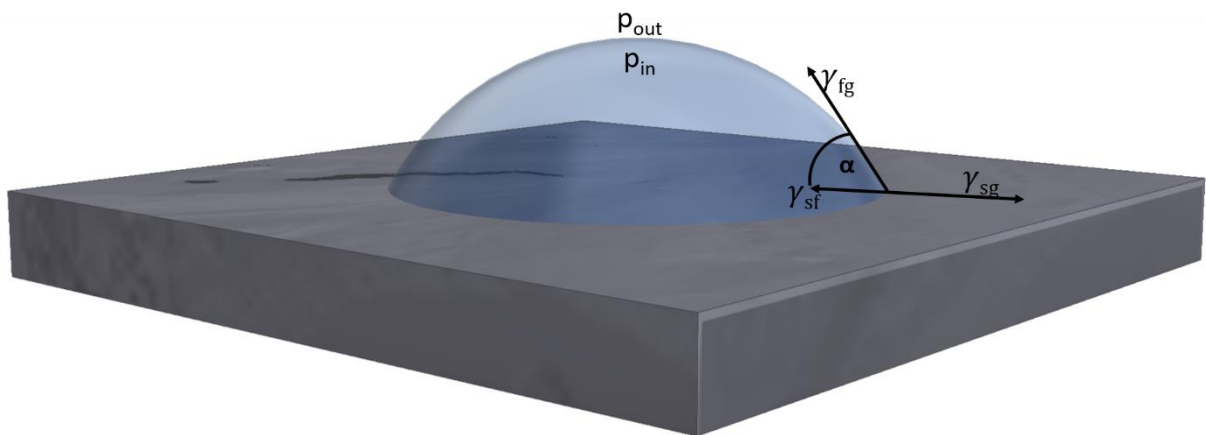


Abbildung 2-9: Darstellung eines Tropfens auf einer hydrophilen Oberfläche, sowie die drei Phasenkontaktlinien und der daraus resultierende Kontaktwinkel.

An der Dreiphasenkontaktlinie treten drei Oberflächenspannungen auf und müssen dementsprechend berücksichtigt werden (flüssig-gas ( $\gamma_{fg}$ ), fest-flüssig ( $\gamma_{sf}$ ), fest-gas( $\gamma_{sg}$ )). Im Inneren des Wassertropfens herrscht ein höherer Druck  $p_{in}$  als außerhalb  $p_{out}$ , sichtbar an Hand seiner konvexen Form, so dass der Druckunterschied mithilfe der sogenannten Young-Laplace Gleichung bestimmt werden kann:<sup>[64]</sup>

$$\Delta p = p_{in} - p_{out} = \frac{2\gamma}{r} \quad 2-2$$



Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass bei einem Druckunterschied von nahe null, dies eine komplette Benetzung der Oberfläche zur Folge hat, da der Tropfenradius  $r$  gegen unendlich geht. Solch eine vollkommene Benetzung, wie sie bspw. bei Wasser auf Plasma aktiviertem Silikaoberfläche näherungsweise vorkommt,<sup>[65]</sup> ist nur selten in der Natur zu beobachten, sodass die meisten Flüssigkeiten auf Oberflächen Tropfen bilden, weswegen der Kontaktwinkel  $\theta$  eingeführt wird. Dieser ist konstant, sobald die beteiligten energetischen Zustände sich im Gleichgewicht, das heißt im Minimum, befinden. Das Kräftegleichgewicht richtet sich nach den Oberflächenspannungen der Kontaktlinien und ist folgendermaßen definiert:<sup>[64, 66]</sup>

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos(\theta) \text{ bzw. } \cos(\alpha) = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad 2-3$$

Der Kontaktwinkel gibt das Maß der Benetzung an. Liegt ein Kontaktwinkel von kleiner als  $90^\circ$  vor, sind die Adhäsionskräfte größer als die Kohäsionskräfte, sodass eine Benetzung der Oberfläche erfolgt wie in Abbildung 2-8 A. Eine Entnetzung, wie bspw. bei Quecksilber auf Glas, wird einen Kontaktwinkel im Bereich von  $90-180^\circ$  aufweisen, wie im Beispiel von Abbildung 2-8 B dargestellt.<sup>[64, 59]</sup>

Der von Young-Laplace postulierte Druckunterschied aus Gleichung 2-2 wird besonders deutlich, sobald ein „endloses“ Wasserreservoir mit einer hydrophilen ( $\theta < 90^\circ$ ) Glaskapillare in Kontakt kommt. Als Folge der Oberflächenspannung zieht sich das Wasser ohne Zuhilfenahme eines externen Pumpsystems durch die Kapillare. Bei vertikaler Ausrichtung eines dünnen Glasrohres stoppt die Fluidynamik, wenn das hydrostatische Gleichgewicht zwischen Kapillardruck und Schwerkraft erreicht ist. Um den Einfluss der Hydrophilie der Kapillare zu berücksichtigen, muss der Kontaktwinkel in der Laplace-Gleichung (Gleichung 2-2) mitberücksichtigt werden. Daraus ergibt sich als Kapillardruck bzw. als treibende Kraft (Kapillarkraft) für runde Kapillaren mit einem Radius  $r$  folgende Gleichung:<sup>[67]</sup>

$$p_{cap} = \frac{2\gamma}{r} \cos(\theta) \text{ bzw. } F_{cap} = 2\pi\gamma r \cos(\theta) \quad 2-4$$

Da die Wechselwirkung an der Drei-Phasengrenze für das Fortschreiten des Fluids verantwortlich ist, bildet sich ein halbkugelförmiger Meniskus (Abbildung 2-10 A). In der schematischen Abbildung wurde der einfachste Fall von Fluidynamik in einer Kapillare durch eine horizontale Ausrichtung gewählt, ohne weitere externe Kräfte wie die Schwerkraft zu berücksichtigen., die eine Deformation auf den Meniskus ausüben könnte.<sup>[59]</sup>



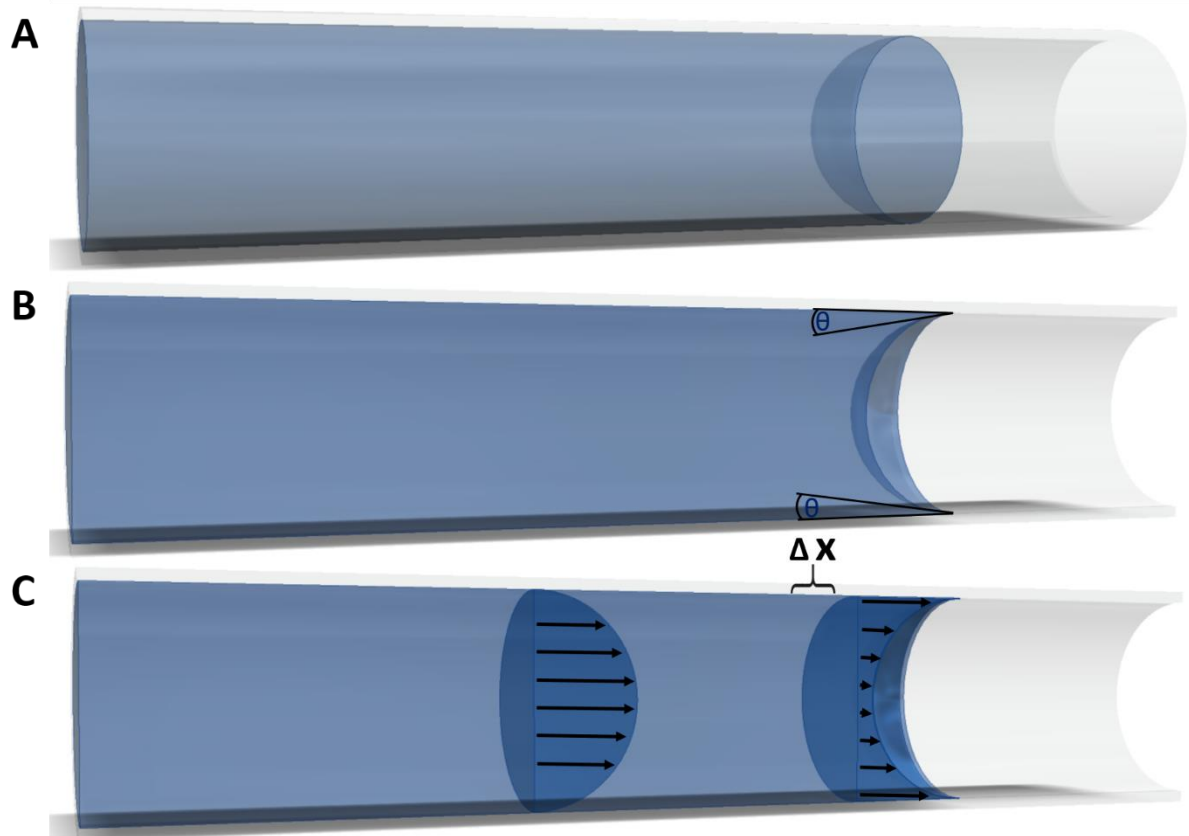


Abbildung 2-10: Schematische Zeichnung eines Kapillarflusses in einer horizontalen Kapillare. A: Darstellung einer runden Kapillare an dessen Grenzfläche sich ein Meniskus ausbildet. B: Querschnitt durch die Kapillare in der x-z-Ebene, wobei exemplarisch an zwei Stellen der an der Kontaktlinie gebildete dynamische Kontaktwinkel kenntlich gemacht wird. C: Mittels eines Querschnittes durch die Kapillare in der x-z-Ebene wird das laminare Strömungsprofil durch die Kapillare dargestellt. Kurz vor der Kontaktlinie ( $\Delta x$ ) verändert sich das Strömungsprofil zu einer Meniskusform. <sup>[59]</sup>

An den Rändern der Grenzfläche bildet sich ein Kontaktwinkel aus, auf den im weiteren Verlauf näher eingegangen werden soll (Abbildung 2-10 B). Allgemein gilt dabei, dass sich der Kapillardruck erhöht je geringer der gezielt über Oberflächenmodifikation einstellbare Kontaktwinkel zwischen Kapillare und Wasser ist, wodurch ebenso die Fluidgeschwindigkeit zunimmt. Dabei ist zu beachten, dass, obwohl der optische makroskopische Meniskus und somit vermeintlich der Kontaktwinkel sich bereits durch kleinere äußere Kräfte beeinflussen lässt, diese sich nicht signifikant auf die molekulare Ebene auswirken und deswegen der Kapillarkraftbetrag nicht verändert wird. Es wird postuliert, dass die Kapillarkraft sich durch Wechselwirkungen auf Nanoskalen an der 3 Phasenkontaktlinie herausbildet und <sup>[65]</sup> dementsprechend anspruchsvoll eine exakte experimentelle Bestimmung sein wird. Zusätzlich müssen die Abhängigkeiten des Kontaktwinkels bei dynamischen Bewegungen von der aktuellen Geschwindigkeit, sowie die physikalischen Eigenschaften des Fluids berücksichtigt

werden. Zur Beschreibung des Zusammenhangs wurde die dimensionslose Kennzahl, die Kapillarzahl ( $Ca$ ), eingeführt:<sup>[60]</sup>

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma} \quad 2-5$$

Während die Fluid intrinsischen Parameter wie Viskosität ( $\eta$ ) und Grenzflächenspannung ( $\gamma$ ) lediglich temperaturabhängig sind, ist die Fluidgeschwindigkeit ( $v$ ), da zumeist die Beschleunigung in Kapillaren ungleich null ist, sowohl orts- als auch zeitabhängig. Mithilfe externer Einflüsse lässt sich ebenfalls die Geschwindigkeit beeinflussen, welche ebenso berücksichtigt werden müssen. Dabei ist es entscheidend, ob die Summe der Kräfte einen vorwärtstreibenden Fluidfluss ermöglicht, welches als „fortschreitender Kontaktwinkel“ bezeichnet wird. Ist hingegen die eingesetzte externe Kraft größer als die Kapillarkraft, sodass der Fluidfluss zurückgedrängt wird, wird dies als rückläufiger Kontaktwinkel bezeichnet. Allgemein wird der zurückdrängende Fluidfluss mit einer negativen Geschwindigkeit kenntlich gemacht, sodass  $Ca < 0$  beträgt. Wenn sich der Kapillarfluss in Richtung der vektoriellen Kapillarkraft bewegt, ist die Bewegung positiv und dementsprechend  $Ca > 0$ . Mit  $Ca = 0$  befindet sich das System im Gleichgewicht, sodass keine Fluidbewegung auftritt, wie es bspw. in einer vertikalen Kapillare auftritt, wenn der hydrostatische Druck jenen von Laplace postulierten Kapillardruck entspricht. Dieser Zustand wird durch den statischen Kontaktwinkel beschrieben. Eine allgemeine Beschreibung der Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Kapillarzahl wird in der folgenden Abbildung skizziert.<sup>[68, 69]</sup>

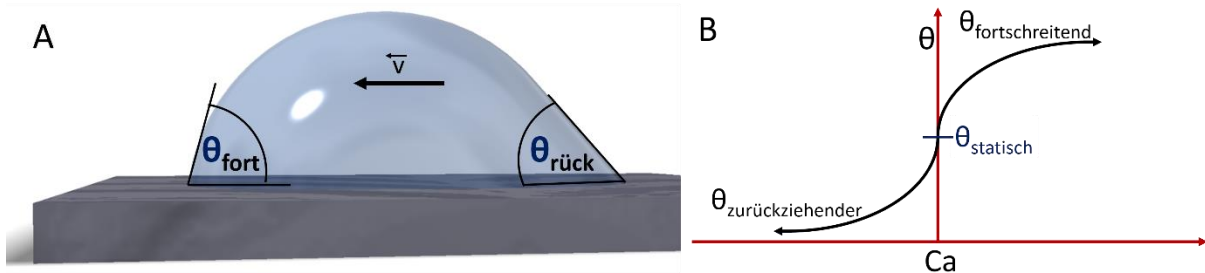


Abbildung 2-11: A: Schematische Darstellung eines bewegten Tropfens wodurch sich ein fortschreitender und zurückziehender (rückläufiger) Kontaktwinkel bildet.<sup>[69]</sup> B: Eine graphische Skizze zur Beschreibung der sigmoidalen Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Geschwindigkeit bzw. der Kapillarzahl  $Ca$ .<sup>[70]</sup>

Die schematische Zeichnung von Abbildung 2-11 A soll den Einfluss einer Bewegung eines Fluids auf einer Oberfläche hinsichtlich seines Kontaktwinkels verdeutlichen.<sup>[69]</sup> Dabei ist der Kontaktwinkel, in der die Bewegung erfolgt, stets größer, als jener, bei der die Flüssigkeit weggezogen wird. Dieses Prinzip lässt sich allgemein in einer Auftragung des Kontaktwinkels gegen die Kapillarzahl darstellen, wie in Abbildung 2-11 B skizziert.<sup>[70, 71]</sup> Es gilt zu beachten,

dass es sich hierbei um den makroskopischen zumeist aus der Form des Fluids optisch bestimmten Kontaktwinkel handelt. Dieser ist nicht unweigerlich identisch mit dem mikroskopischen Kontaktwinkel, der sich im Bereich von einigen Nanometern ausbildet und hauptverantwortlich für die Wechselwirkungen mit den beteiligten Phasen und der dadurch generierten Kapillarität, ist.<sup>[65, 72, 73]</sup>

Aus Abbildung 2-11 B lässt sich entnehmen, dass sowohl die Kurve des fortschreitenden (*advancing*  $\theta_{fort}$ ) als auch des zurückschreitenden (*receding*  $\theta_{rück}$ ) Kontaktwinkels bei zunehmender Geschwindigkeit einem Grenzwert entgegen strebt, bei der die Fluidbeschleunigung keine signifikante Änderung auf den Kontaktwinkel mehr ausübt. Diese beiden Grenzwerte sind über eine sigmoidale Kurve verbunden, an dessen Wendepunkt sich der statische Kontaktwinkel ( $\theta_{sta}$ ) befindet. Dies bedeutet, dass bereits kleine Fluidgeschwindigkeiten unabhängig von der Richtung große prozentuale Abweichungen von dem statischen Kontaktwinkel besitzen. Da sich zumeist der statische Kontaktwinkel über die *sessile drop* Methode relativ einfach bestimmen lässt, ließe sich über eins der existierenden Modelle zur Beschreibung des fortschreitenden Kontaktwinkels dieser in Abhängigkeit der Kapillanzahl simulieren. Bei einer dieser Modelle handelt es sich um die Bracke Gleichung, die folgendermaßen definiert ist:<sup>[74]</sup>

$$\cos(\theta_{fort}) = \cos(\theta_{sta}) - 2(1 + \cos(\theta_{sta}))Ca^{0,5} \quad 2-6$$

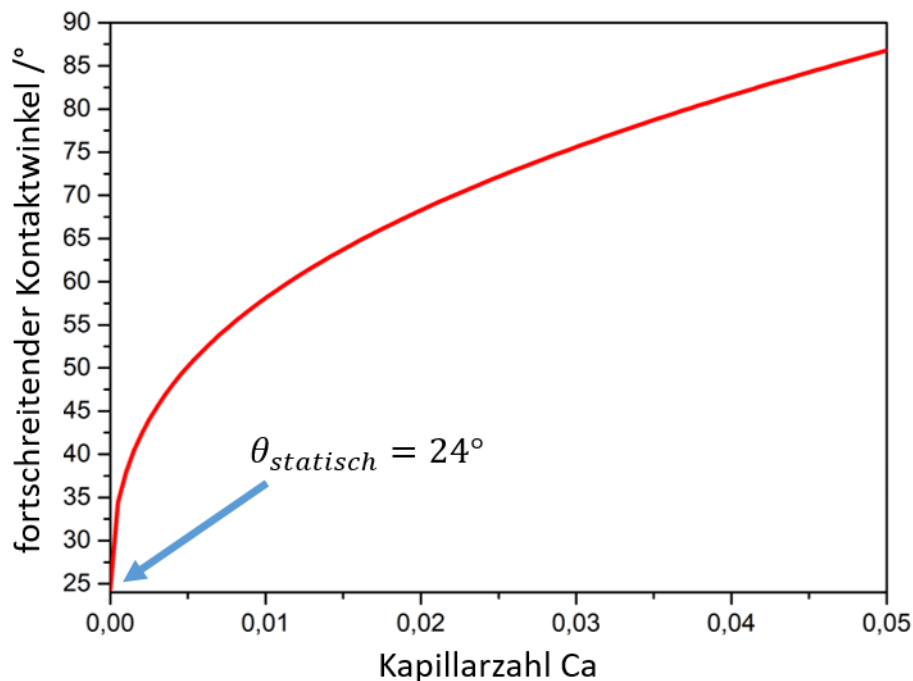


Abbildung 2-12: Graphische Darstellung des fortschreitenden (*advancing*) Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Kapillanzahl, wie es von der Bracke Gleichung postuliert wird.<sup>[74]</sup>

Die Bracke Gleichung sowie zahlreiche weitere Veröffentlichungen belegen, dass die Näherung des statischen Kontaktwinkels für dynamische Bewegungen nur für sehr geringe Fluidgeschwindigkeiten und dadurch kleine Kapillarzahlen valide ist.<sup>[75-78]</sup> In der Literatur wird häufig bei Kapillarzahlen kleiner als  $10^{-6}$  der statische Kontaktwinkel herangezogen und die Änderung in dynamischen Prozessen vernachlässigt.<sup>[79]</sup> Nach der Bracke Gleichung würden, bei der Annahme einer Kapillarzahl von  $10^{-6}$ , die Abweichung bei einem statischen Kontaktwinkel von  $24^\circ$  maximal  $0,5^\circ$  betragen. Ein solch kleiner Unterschied in  $\theta$  liegt im Rahmen des Messfehlers von makroskopischen Kontaktwinkeln.

Bei schnelleren Fluidbewegungen hingegen, wie bspw. Wasser in dünnen vertikalen Kapillaren, muss für eine exakte Fluidbeschreibung der geschwindigkeitsabhängige Kontaktwinkel berücksichtigt werden. Siebold *et al.* und Wu *et al.* zeigen, dass bei einer Verwendung des statischen Kontaktwinkels für Simulationen der Anstieg in der Kapillare schneller erfolgen sollte, als experimentelle Daten es hergeben.<sup>[80, 78]</sup>

Wie bereits beschrieben, sind die Wechselwirkungen an der Dreiphasengrenze ursächlich für die Fortbewegung eines Fluids in einer Kapillare. Demzufolge bildet sich an den Rändern mit höchster Strömungsgeschwindigkeit ein konkaver Meniskus mit dem entsprechenden Strömungsprofil aus (Abbildung 2-10 C). Das Strömungsprofil des nachströmenden Wassers hingegen gleicht dem einer laminaren Rohrströmung. Hierbei befindet sich die größte Flussgeschwindigkeit in der Mitte der Kapillare und nimmt parabelförmig zu den Rändern hin ab, wobei als Randbedingung postuliert wird, dass an den Kapillarwänden keine Geschwindigkeit vorherrscht, welches häufig als *no slip boundary condition* bezeichnet wird.<sup>[81]</sup> Zudem wird angenommen, dass es im laminaren Zustand zu keinen Vermischungen der einzelnen verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten kommt, wie es in Abbildung 2-13 skizziert ist.<sup>[59]</sup>

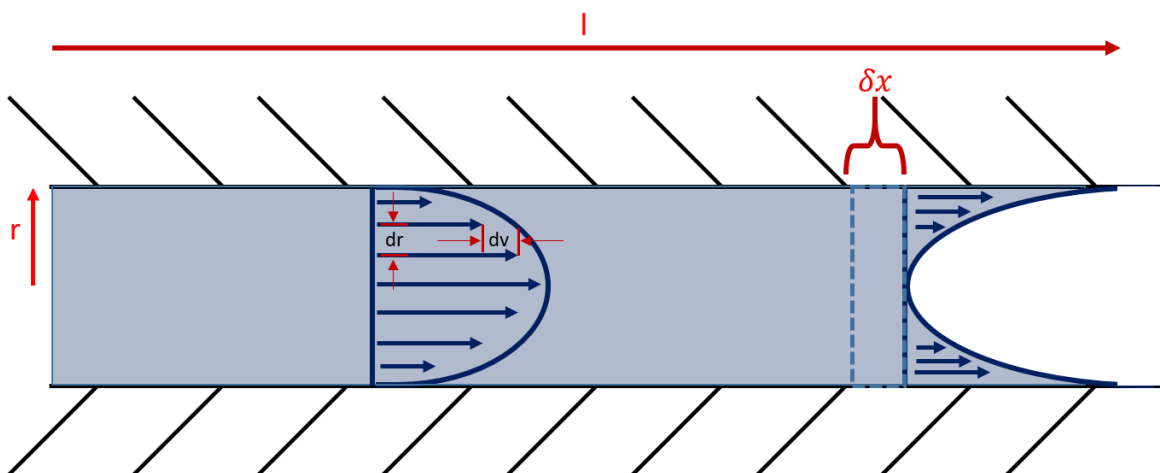


Abbildung 2-13: 2D Skizze zur Veranschaulichung der zwei verschiedenen Strömungsprofile in einer Kapillare.<sup>[59]</sup>

Die inneren Reibungskräfte im laminaren Fluid, die durch die benachbarten unterschiedlichen Strömungsprofile auftreten, lassen sich mit den Newtonischen Reibungssatz beschreiben<sup>[58]</sup>:

$$F_{fric} = \eta A \frac{dv}{dr} \quad 2-7$$

Dieser besagt, dass die Reibungskraft  $F_{fric}$  proportional zur Kontaktfläche  $A$  (Umfang  $\cdot$  Länge) mit dem Geschwindigkeitsgefälle  $dv$  zum Abstand  $dr$  ist. Als Proportionalitätskonstante wird die dynamische Viskosität  $\eta$  eingeführt, die sowohl fluid- als auch temperaturabhängig ist. Bei Annahme einer gleichbleibenden Geschwindigkeit muss die treibende Kraft  $F_{Fort}$ , die sich aus der Druckdifferenz zwischen Beginn und Ende des durchströmten Rohres berechnet, jenen Reibungskräften entgegenwirken. Daraus ergibt sich folgendes Kräftegleichgewicht<sup>[58, 82]</sup>:

$$F_{Fort} = -F_{fric} \quad 2-8$$

$$\pi r^2 \Delta p = -\eta 2\pi r l \frac{dv}{dr} \quad 2-9$$

Durch Umformen der Gleichung und unter Berücksichtigung der *no-slip* Randbedingung, dass an den Wänden ( $r=R$ ) die Strömungsgeschwindigkeit von Null herrscht, lässt sich folgendes Integral definieren:<sup>[58]</sup>

$$\int_r^R (p_1 - p_2) r dr = - \int_{v_r}^0 \eta 2l dv \quad 2-10$$

Durch Integration lässt sich die Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Radius bestimmen:<sup>[58]</sup>

$$v_r = \frac{p_1 - p_2}{4\eta l} (R^2 - r^2) \quad 2-11$$

Aus der Gleichung wird der beschriebene parabelförmige Verlauf der Strömungsgeschwindigkeit in Rohren ersichtlich. Bei der weiterhin gültigen Annahme einer stationären Strömung eines inkompressiblen Fluids lässt sich aus dem Strömungsprofil der Volumenstrom  $Q$  berechnen. Dabei wird der Flüssigkeitsstrom in einem Hohlzylinder zwischen  $r$  und  $r+dr$  betrachtet:<sup>[58]</sup>

$$dQ = 2\pi r dr v_r = 2\pi r dr \frac{p_1 - p_2}{4\eta l} (R^2 - r^2) \quad 2-12$$

Bei Betrachtung des gesamten Rohres ergibt sich mittels Integration:<sup>[58]</sup>

$$Q = \int_{r=0}^R dQ = \int_{r=0}^R 2\pi \frac{p_1 - p_2}{4\eta l} (R^2 - r^2) r dr \quad 2-13$$

$$Q = \frac{\pi R^4 (p_1 - p_2)}{8\eta l} \quad 2-14$$

Die nach G. Hagen und J. Poiseuille benannte Gleichung verdeutlicht, dass eine Vergrößerung eines Volumenstroms durch eine Erhöhung des Querschnittes wesentlich stärker gesteigert

werden kann ( $Q \propto R^4$ ), als über eine Druckerhöhung ( $Q \propto \Delta p$ ). Des Weiteren lässt sich aus der Gleichung ableiten, dass der Druckabfall bei unverändertem Rohrdurchmesser proportional zur durchströmten Länge ist ( $l \propto \Delta p$ ), wie in folgender Abbildung schematisch dargestellt:<sup>[58]</sup>

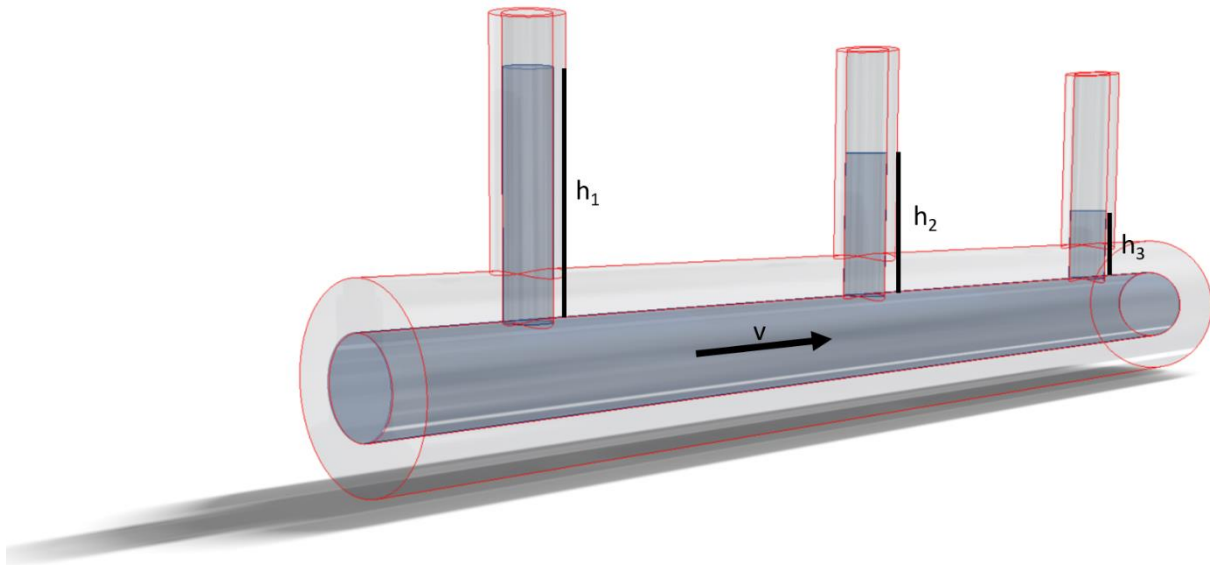


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung einer stationären laminaren Strömung durch ein ideales Rohr und des damit eingehenden Druckverlustes, der über die Abnahme der Wassersäulenhöhe kenntlich gemacht wird.<sup>[58]</sup>

Die Zusammenhänge, die sich durch die Hagen-Poiseuille Gleichung ergeben, werden genutzt, um die Reibungskraft zu quantifizieren, die gleich sein muss, wie die am Rohrende wirkende treibende (Druck-) Kraft  $F_{Fort}$  (siehe Gleichung 2-7/2-8)<sup>[58]</sup>

$$F_{fric} = F_{Fort} \quad 2-15$$

$$\Delta p = \frac{Q8\eta l}{\pi R^4} \quad 2-16$$

Durch Einsetzen von 2-16 in 2-9 ergibt sich aus 2-15:

$$F_{fric} = 8\eta l \frac{Q}{R^2} \quad 2-17$$

Durch die Beziehung des Volumenstroms zur Flussgeschwindigkeit lässt sich die Gleichung auch umformen, wobei  $v_m$  für die mittlere Strömungsgeschwindigkeit steht:<sup>[58]</sup>

$$Q = \pi R^2 v_m \quad 2-18$$

$$F_{fric} = 8\pi\eta l v_m \quad 2-19$$

Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Reibungskräfte antiproportional zum Quadrat des Rohrdurchmessers stehen und dementsprechend in dünnen Rohren wie Kapillaren, bei sich in Bewegung befindenden Fluiden, ein höherer Druckverlust zu erwarten ist. Ebenso treten bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten durch den proportionalen Zusammenhang hohe Verluste durch Reibungseffekte auf.<sup>[58]</sup>

Die Hagen-Poiseuille Gleichung wird aber nicht nur genutzt, um Reibungseffekte bei laminaren Strömungen zu beschreiben, sondern ebenso bei fortschreitenden kapillargetriebenen Fluiden. Im Jahr 1921 postulierte Lukas Washburn den im folgenden beschriebenen Zusammenhang: Der aus der Kapillarkraft ergebene fortschreitende Druck muss dem Betrag der Druckdifferenz entsprechen, die in der Hagen- Poiseuille Gleichung zwischen Anfang und Ende des Rohres liegt.<sup>[83]</sup>

$$p_{cap} = \Delta p_{Pois} \quad 2-20$$

Beide Drücke sind bereits im Laufe des Kapitels definiert (siehe Gleichung 2-4 bzw. 2-16), sodass sich daraus folgende Gleichung aufstellen lässt:

$$\frac{2\pi\gamma R \cos(\theta)}{\pi R^2} = \frac{8\eta Q l}{\pi R^4} \quad 2-21$$

Der Volumenstrom  $Q$  ist definiert als Querschnitt eines Rohrs multipliziert mit der (Fluss)Geschwindigkeit (Gleichung 2-18), das die Änderung einer Strecke gegen die Zeit darstellt, sodass daraus folgt:

$$\frac{2\pi\gamma R \cos(\theta)}{\pi R^2} = \frac{8\eta}{\pi R^4} l \frac{dl}{dt} \quad 2-22$$

Durch Umstellen und Integration unter der Randbedingung, dass zum Zeitpunkt  $t=0$  der Benetzungsprozess startet bzw. die Laufstrecke des Fluids  $l(t=0) = 0$  ist, ergibt sich:<sup>[83]</sup>

$$l(t) = \sqrt{\frac{\gamma R \cos(\theta)}{2\eta} t} \quad 2-23$$

Diese sogenannte Lucas Washburn Gleichung ist aufgrund ihrer Schlichtheit die am häufigsten genutzte Formel, um einen kapillaren Fluss nicht nur in runden Glaskapillaren, sondern allgemein in kapillargetriebenen Strömungen, bspw. in benetzbaren porösen Systemen, zu beschreiben.<sup>[84]</sup> Da auch in experimentellen Versuchen der postulierte Zusammenhang zwischen Laufstrecke mit der Wurzel aus der Zeit bestätigt werden konnte, scheint es die Grundsätzlichkeit dieser Formel zu bestätigen.<sup>[28, 29, 85]</sup> Zur Herleitung der Lukas Washburn Gleichung sind zahlreiche Annahmen getroffen worden, die in Bezug auf Kapillarwirkung in Papier nochmal im Überblick dargestellt werden:

- Zylindrisches Rohr bzw. Rohre, die als Bündel vorliegen
- Konstanter Zylinderdurchmesser
- Stationäre laminare Strömung (=konstante Strömungsgeschwindigkeit)
- Konstanter statischer Kontaktwinkel
- Glatte Oberflächen, ohne Einfluss von Mikro/Nanostrukturen bzw. Pinningeffekte
- Keine Vermischung der laminaren Schichten trotz Wechsel vom parabelförmigen zum konkaven-Strömungsprofil
- Keine Verdampfungseffekte

---

Es existieren zahlreiche Modelle, die zumeist mittels Ergänzungen versuchen, die in der Washburn Gleichung getroffenen Annahmen an reale Systeme anzupassen. Die dadurch steigende Komplexität und die existierende Vielzahl an Systemen erschweren allerdings einen verbreiteten Gebrauch.<sup>[77, 86-88]</sup>

### 2.3. Papierbasierte Mikrofluidik

Im Bereich der Mikrofluidik besteht Bedarf an einer präzisen Beschreibung einer fortschreitenden Bewegung eines Fluids in einem porösen System. Ein in der Literatur in der jüngeren Vergangenheit häufig beschriebenes anwendungsbezogenes System bildet zum Beispiel die papierbasierte mikrofluidische Sensorik, die im englischen häufig als  $\mu$ PADs bezeichnet wird.<sup>[89, 90, 40, 91, 92]</sup>

Ziel solcher Systeme ist die qualitative sowie in manchen Fällen quantitative Detektion von spezifischen Inhaltsstoffen eines Analyten, wobei potentielle Anwendungsgebiete sehr vielfältig sein können, wie Beispielsweise im Folgenden aufgeführt:<sup>[12]</sup>

- Nachweis für Infektionskrankheiten
- Glucosetests
- Wasserreinheitsuntersuchungen
- Veterinäruntersuchungen
- Nahrungsmittelsicherheit

Auch wenn in der Literatur viele weitere Substrate für die mikrofluidische Sensorik genutzt werden, wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich auf die papierbasierten und deren modifizierten Formen eingegangen.<sup>[39, 93, 94, 12]</sup> Allgemein wird bei Schnelltests zwischen zwei verschiedenen Varianten unterschieden. Bei Dipsticks ist das Substrat flächig bzw. strukturiert mit getrockneten Analyten modifiziert. Mittels eintauchen des Dipsticks in die zu analysierende Flüssigkeit werden die reaktiven Bereiche benetzt, wodurch die getrockneten Analyten gelöst werden und reagieren können. Das Testergebnis wird zumeist über einen Farbumschlag, wo sich der getrocknete Analyt befunden hat, angezeigt. Diese Tests sind sehr verbreitet bei bspw. pH-Wert Kontrolle von protischen Lösungen oder zur Glucoseuntersuchung im Urin.<sup>[95]</sup>

Bei den Lateral Flow Tests findet der Transport der Analytflüssigkeit zum Detektorsystem nicht passiv sondern mittels Kapillarkräften statt. Ein Farbumschlag visualisiert das Ergebnis und über die Farbintensität können Rückschlüsse auf die Konzentrationen gezogen werden, wie es bspw. bei einem Glucose Test der Fall ist. Häufig reicht wie z.B. beim Schwangerschaftsteststreifen eine qualitative Aussage aus. Der Aufbau sowie die verwendeten Materialien können aufgrund der Vielzahl an potentiellen Anwendungsgebieten sehr vielfältig



sein. Im Allgemeinen besteht ein lateral flow Test aus folgenden Komponenten, wie in Abbildung 2-15 schematisch dargestellt.<sup>[12]</sup>

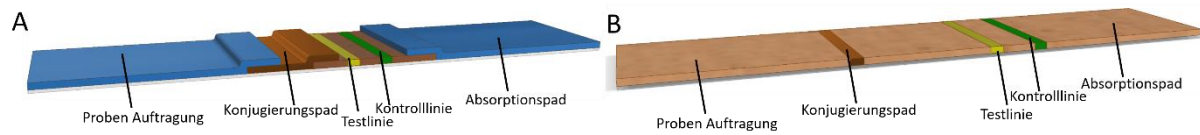


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung eines lateral Flow Systems mit seinen unterschiedlichen Komponenten. A: Die Überlappung der einzelnen Pads wird skizziert. B: Skizzierung einer generellen Übersicht für eine verbesserte Veranschaulichung.<sup>[12]</sup>

Am Sample Pad, bei dem es sich um ein saugfähiges Material handelt, wird die zu untersuchende Flüssigkeit aufgetragen und transportiert diese zu dem zum Teil überlappenden conjugate pad. Auf diesen sind Immunkonjugate, wo es sich bspw. um adsorbierte Goldnanopartikel handeln kann, aufgetragen, die mit den Analyten wechselwirken. Mittels Kapillarkräfte gelangen beide zur Detektionszone, die zumeist aus einer hochporösen Nitrocellulosemembran besteht, auf der sich spezifische Antikörper oder Antigene immobilisieren lassen. Die werden so strukturiert aufgegeben, dass sich zwei Linien, eine Test- und eine Kontrolllinie, bilden. Die immobilisierten Antikörper bzw. Antigene wechselwirken selektiv auf die Partikel mit den ggf. angebundenen nachzuweisenden Analyten bzw. im Kontrollfenster mit dem ungebundenen Immunkonjugat. Dadurch werden Linien sichtbar, die abhängig vom Test entweder ein positives oder negatives Ergebnis darstellen. Bei einem sogenannten Direkttest bedeutet die Sichtbarkeit beider Linien ein positives Ergebnis, wenn nur die hintere Linie sichtbar ist, ein negatives Ergebnis. Bei einem Kompetitiven Test ist es andersherum.<sup>[95, 43, 12]</sup>

Da zumeist nur sehr geringe Analytmengen gemessen werden sollen, ist es notwendig das potentiell aufnehmbare Volumen zu minimieren, und dieses ohne Verluste in die Detektionsgegend zu transportieren. Unter Mikrofluidik wird dadurch zum einen das geringe Flüssigkeitsvolumen aber ebenso der gerichtete Fluss verstanden. George M. Whitesides definierte den Begriff Mikrofluidik in seiner Nature Publikation von 2006 folgendermaßen: „What is microfluidics? It is the science and technology of systems that process or manipulate small ( $10^{-9}$  to  $10^{-18}$  litres) amounts of fluids, using channels with dimensions of tens to hundreds of micrometres. The first applications of microfluidic technologies have been in analysis,...“.<sup>[96]</sup> Diese in diesem Zitat angegebene geringe Volumenmenge an Flüssigkeit von  $10^{-9}$ - $10^{-18}$  l ist für papierbasierte Substrate, allein schon aufgrund des Quellverhaltens der Fasern nicht

realisierbar, weswegen im Laufe dieser Dissertation die Verwendung des Begriffs Mikrofluidik nicht volumenbeschränkt sein soll, sondern lediglich einen gerichteten Fluidfluss durch einen hydrophilen Kanal beschreibt. Da ebenso eine einzelne Papierfaser bereits einige Millimeter lang sein kann, soll für diese Arbeit auch die Breite des Kanals unerheblich sein.

Eine radiale Ausrichtung von Flüssigkeit auf papierbasierten Substraten lässt sich dabei über eine Vielzahl an Methoden unterbinden, die sich über zwei unterschiedliche Ansätze verwirklichen lassen:<sup>[97, 98]</sup>

- Herstellung physikalischer Grenzflächen
- Auftragung unpolarer Substanzen

Eine schematische Darstellung zur besseren Übersicht der möglichen Herstellungsmethoden solcher strukturierten Papiersubstrate wurde von Cate *et al.* in einen Review veröffentlicht:<sup>[39]</sup>

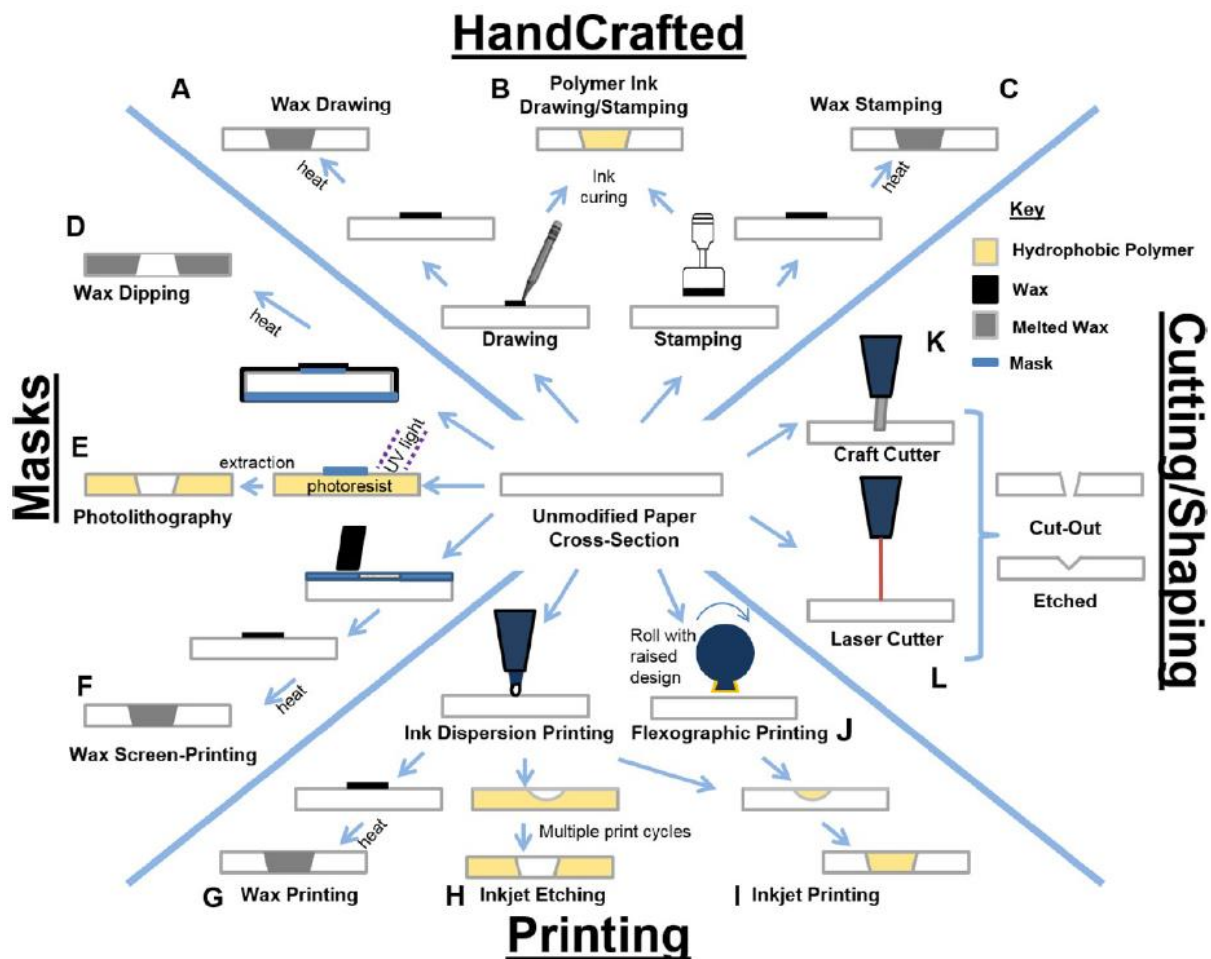


Abbildung 2-16: Darstellung verschiedener Methoden zur Herstellung von mikrofluidischen Einheiten aus papierbasierten Substraten. Diese werden in vier Hauptkategorien unterteilt: A-C stellt die händische Auftragung da, D-F die Möglichkeit der Nutzung einer (Photo-)Maske, G-I zeigen verschiedene Drucktechniken, während K und L physikalische Grenzflächen über Schneidetechniken darstellen. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch die *American Chemical Society* erhalten (2022).

---

Die Herstellung physikalischer Grenzflächen bedeutet das Zuschneiden des hydrophilen Papierses in eine strukturierte Form. Dabei kommen als Schneidetechniken handwerkliche Methoden wie der Einsatz von Skalpell bzw. Schere oder technikgestützte Prozesse wie Lasereinsatz oder Stanze in Betracht. Der Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen individuellen und kostengünstigen sowie meist schnellen Herstellung einzelner Proben ohne Chemikalieneinsatz. Der Nachteil besonders bei Verwendung einer handwerklichen Methode ist neben der Reproduzierbarkeit die Herstellung großer Stückzahlen, sowie die Handhabung kleinerer Proben, deren Breite weniger als 1 mm aufweisen. Um die Reißgefahr zu minimieren, ließen sich Proben auf hydrophobe Trägersubstrate wie Folien kleben, was allerdings wiederum den Nachteil des erhöhten Aufwands, sowie die Schaffung zusätzlicher bzw. verschiedener Grenzflächen unter Verwendung von Klebstoffen beinhaltet.<sup>[39, 99]</sup>

Die andere Methode den Fluidfluss auf Papiersubstraten zu kontrollieren, ist die Auftragung von hydrophoben Substanzen, wobei zwischen drei verschiedene Ansätze unterschieden werden kann. Basierend auf dem Prinzip eines Fotolackauftrages wird das gesamte Substrat mit einem lichtreaktiven Reagenz, vorzugsweise unter Verwendung eines nicht quellenden Lösemittels, beschichtet. Bedeckt mit einer lichtundurchlässigen Maske, wobei bei einem negativlackäquivalenten Fotovertizer der mikrofluidische Kanal geschützt ist, während bei einem Positivlackäquivalent eben jener frei bleibt, wird das Papiersubstrat mit Licht der notwendigen Wellenlänge bestrahlt, sodass eine kovalente Bindung eines hydrophoben Polymers an die Papierfaser erfolgen kann. Als Fotovertizer eignet sich bspw. Benzophenon. Nach der Bestrahlung wird der nichtvernetzte Teil auf dem Substrat mittels Extraktion abgewaschen, wodurch fein strukturierte Kanäle von potentiell weniger als 200  $\mu\text{m}$  hergestellt werden können. Nachteilig zeichnet sich die Methode in Hinblick auf den benötigten Chemikalieneinsatz sowie den verhältnismäßig hohen Aufwand aus.<sup>[29, 100]</sup>

Weniger Arbeitsschritte werden bei einer strukturierten Auftragung einer hydrophoben Substanz, wie beispielsweise Wachs oder Paraffin benötigt. Dies kann händisch oder mittels einer beliebigen Druckmethode, wie bspw. Inkjet- oder Flexodruck erfolgen. Da der gesamte Querschnitt des Papierses an den aufgetragenen Stellen hydrophobiert werden muss, wird die Viskosität des aufgedruckten Stoffes mittels Wärmezufuhr signifikant über den Schmelzpunkt für einige Sekunden erhitzen, sodass die Fasern durch die gesamte Dicke des Papiers mit einer unpolaren Schicht bedeckt sind, wie es schematisch in Abbildung 2-17 dargestellt ist. Die Art der Wärmezufuhr kann dabei sowohl über eine Heizplatte oder mittels eines Ofens erfolgen.

[101, 102]

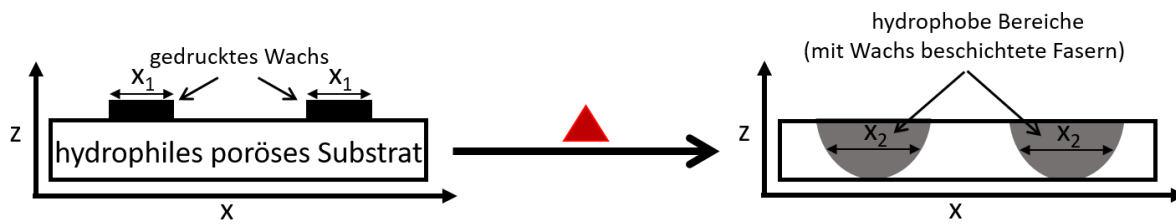


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung des strukturierten Wachsdruckerprinzips zur Herstellung mikrofluidischer Kanäle in Papiersubstraten. Mittels Aufschmelzen des Wachses wird der gesamte Querschnitt des Papiers hydrophobiert, sodass hydrophile und hydrophobe Bereiche entstehen.<sup>[103]</sup>

Da die Penetration der hydrophoben Substanz nicht nur in z- sondern auch in die x-y-Achse erfolgt, können keine Strukturen in derselben Auflösung wie bei der Fotolithographie verwirklicht werden.<sup>[100]</sup>

Als dritte Methode eignet sich die Deformation des Papiers mittels Prägwerkzeuge, wobei hier zwei unterschiedliche Ausführungen möglich sind. Bei einer Aufdruckmethode wird das gesamte Papier mittels einer Silikatschicht hydrophobiert und anschließend unter Einsatz von Prägwerkzeugen deformiert, sodass dreidimensionale Kanäle ausgebildet werden. Durch diese können in einem offenen Kanal mikrofluidische Prozesse stattfinden, wobei nicht die papiereigenen Kapillarkräfte genutzt werden.<sup>[104, 105]</sup> Bei einer weiteren dreidimensionalen Verformungsmethode wird über einen Druckprozess eine schmelzbare hydrophobe Substanz flächig auf das Papier aufgetragen. Die Hydrophobierung des gesamten Querschnittes findet über einen Aufschmelzprozess unter Einsatz eines strukturierten Stempels statt. Diese Methode besonders in Hinblick auf erreichbare Auflösung und benötigte Wachsmenge wird eingehend in Kapitel 6.1 beschrieben.<sup>[103]</sup>

Ziel der *lateral Flow Assays* ist eine vor Ort von jedermann anwendbare Analysetechnik zur Verfügung zu haben, die Ergebnisse innerhalb weniger Minuten zuverlässig und verständlich liefert, ohne Proben erst ins Labor schicken zu müssen. Deswegen eignet sich diese Technologie besonders in infrastrukturarmeren Gegenden aber ebenfalls in Europa bei bspw. Eingangskontrollen von verderblichen Nahrungsmitteln.<sup>[12]</sup> Da die Laufstrecke des Fluidflusses bei lateral Flow Tests durch poröse Systeme sich stets wie eine Wurzelfunktion gegen die Zeit verhält, d.h. stetig langsamer werden, können viele potentiell wichtige Nachweisreaktionen dadurch nicht realisiert werden. Dies lässt sich bspw. zurückführen an ungewollte Adsorptionsvorgänge an Teilen des unmodifizierten Substrats, welches zu einer Reduktion des Signals führt, aber auch andere Effekte wie bspw. Verdampfungsvorgänge können abhängig vom Aufbau eine signifikante Rolle spielen.

Da die Laterals Flow Assays hier in Teilen an ihre Grenzen stoßen, wurden neue Systeme erforscht, die nach demselben Prinzip agieren, wobei allerdings eine externe Kraft hinzugefügt

---

wird, zur Manipulation des Fluidflusses in Bezug auf Richtung und Geschwindigkeit. Bei dieser externen Kraft handelt es sich um die Zentrifugalkraft, die durch eine Rotationsbewegung erzeugt wird, weswegen die Anlagen auch als Lab-on-a-disc-Systeme bezeichnet werden. Mithilfe der Zentrifugalkraft können zusätzlich Trenn-, Dosierungs- oder Waschgänge, sowie das Mischen verschiedener Analyten verwirklicht werden, was auch die Untersuchung von komplexen Dispersionen ermöglicht, dessen Analysen mit klassischen *Lateral Flow Tests* nicht möglich gewesen wäre. Allgemein stehen dabei biomedizinische Anwendungen wie DNS- oder Blutuntersuchungen im Vordergrund.<sup>[106]</sup> Vor-Ort-Tests auf bspw. Hämoglobingehalt, Blutgruppenbestimmung, Blutzuckerspiegel, Leberfunktion, Krankheitserreger wie Hepatitis, HIB oder Ebola sind weitere Entwicklungsbereiche.<sup>[107]</sup> Unter Einbeziehung der Zentrifugalkraft werden außerdem experimentelle Fehlerquellen, wie Luftblasen oder zurückbleibende Analytlösung vermieden. Zur Verwirklichung bedarf es anspruchsvolle Fluidverläufe und Reaktionskammern. In der folgenden Abbildung ist exemplarisch aus mehreren Literaturquellen entnommener schematischer Aufbau solch eines Systems dargestellt:<sup>[108, 109, 107]</sup>

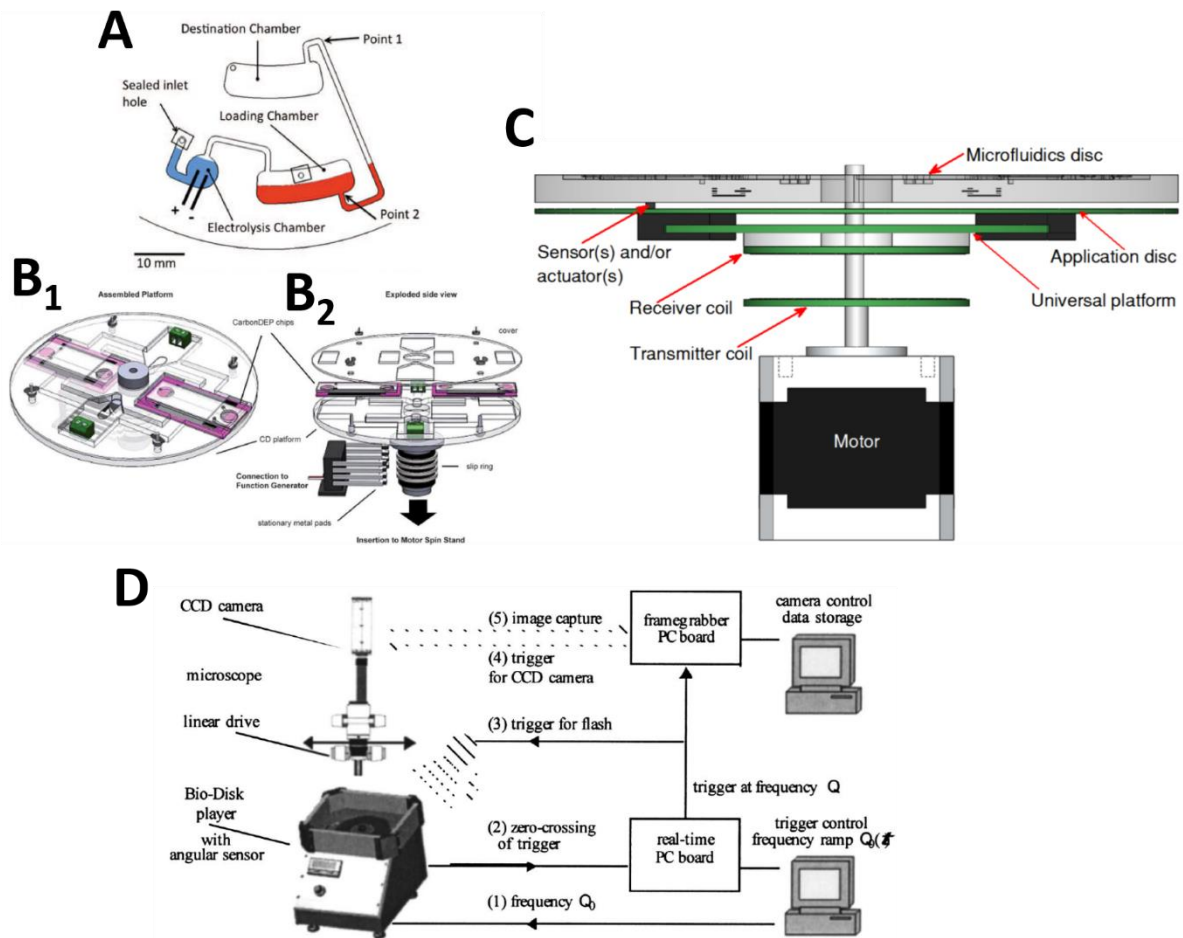


Abbildung 2-18: Prinzipieller Aufbau eines Lab-on-a-disc Systems mit den verschiedenen dazugehörigen notwendigen Komponenten. A: Struktureller Aufbau einer Rotationsdisk mit den verschiedenen Elementen um bspw. Aufreinigungs-, Reaktionsprozesse o.ä. durchzuführen. B: Darstellung einer gesamten Rotationsdisk mit seinen verschiedenen Elementen zum bspw. Auslesen des Analyseergebnisses, Befestigung der Disk auf einer Motorachse oder des Austausches der Mikrofluidischen Einheit. C: Seitenansicht der gesamten Rotationseinheit welche sowohl die Disk als auch des Motors mit den dazugehörigen Sensoren umfasst. D: Schematische Darstellung des gesamten Systems um unter Rotationsbedingungen Livebilder bzw. das sofortige Auslesen der Analyseergebnisse zu erhalten. Dies umfasst neben der Rotationseinheit eine triggerbare Belichtungseinheit zur Ausnutzung des Stroboskopeffekts, eine hochauflösende Kamera, dessen Bilder auf einen Computer übertragen werden, sowie eine Steuereinheit zur Regulierung der Rotationsgeschwindigkeit. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch die Verlage *Micromachines*, *IEEE* und *AIP Review of Scientific Instruments* erhalten (2022)<sup>[107, 108, 109]</sup>

Der Aufbau der Rotationsdisk wird u.a. bedingt durch den zu untersuchenden Analyten, des Substrates und der Wahl der Sensortechnologie. Auch hierbei ist das von der UN ausgegebene und in Kapitel 1 beschriebene Akronym ASSURED zu beachten. Sollte das Analyseergebnis via eines Farbumschlages kenntlich gemacht werden, ist ein entsprechendes Kamerasystem mit einer adäquaten Beleuchtung notwendig, wobei mindestens eins von diesen Systemen triggerbar sein sollte, um das Analyseergebnis sofort unter Rotationsbedingungen auslesen zu



können. Ebenso sind an dem zu verwendenden Motor hohe Ansprüche gesetzt, um die verschiedenen Analysenschritte wie Dosierung, Mischen, Aufreinigung und ggf. Reaktion zu verwirklichen. Dabei sei weiterhin zu achten, dass es während des Prozesses zu einem komplexen Zusammenspiel von Kapillarkräften und zeitabhängigen Rotationsgeschwindigkeiten abhängig von Diskdesign kommen kann, weswegen ein im Vorfeld präzises eingestelltes Motorsteuerungsprogramm etabliert sein muss. Entworfen wurde solch ein Programm bspw. von Steigert *et al.*, der für die verschiedenen Prozessschritte in Abbildung 2-19 dargestellte zeitabhängige Motorgeschwindigkeit entworfen hat.

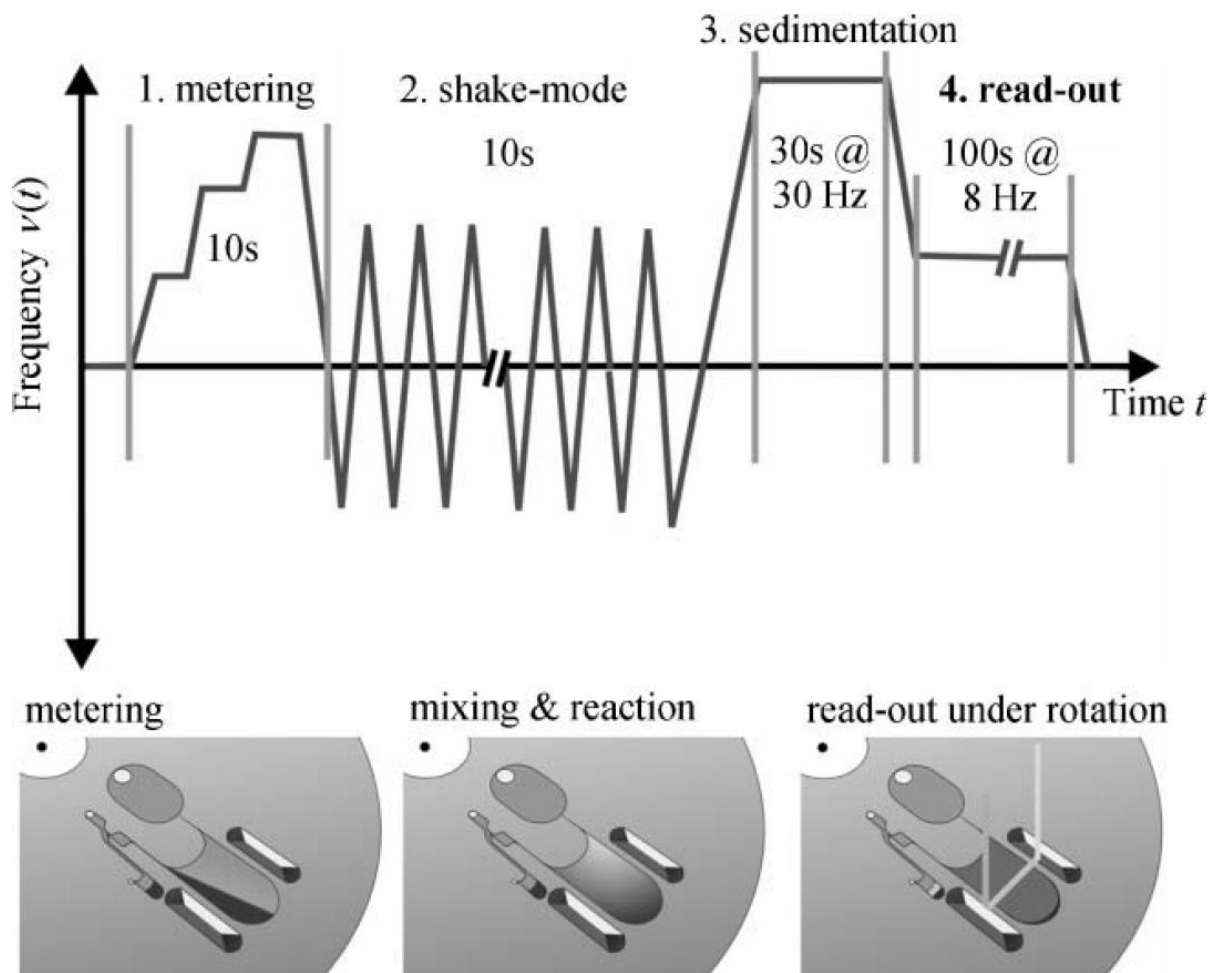


Abbildung 2-19: Beispiel eines Lab-on-a-Disk Systems zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Blut. Durch eine kontrollierte Kombination aus Zentrifugal und Kapillarkräften wird das Fluid dosiert und gemischt, sodass anschließend eine enzymatische Reaktion stattfinden kann. Im letzten Schritt wird unter Rotationsbedingung das Ergebnis der Reaktion ausgelesen. Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch die Royal Society of Chemistry erhalten (2021).<sup>[110]</sup>

Das in Abbildung 2-19 gezeigte transportable Rotationsgerät kann innerhalb von wenigen Minuten zuverlässig die Alkoholkonzentration im Blut bestimmen. Mittels verschiedener Rotationsgeschwindigkeiten führen die zur Bestimmung notwendigen Dosier- und Mischungsvorgänge sowie das optische Auslesen nach einer zweischrittigen enzymatischen Reaktion zu zuverlässigen Analyseergebnissen.<sup>[110]</sup>

Zur Beschreibung des Fluidflusses bzw. dessen Verhalten müssen die beiden für die Fortbewegung wirkende resultierende Kräfte  $F_{Res}$  berücksichtigt werden, sodass folgende Gesamtgleichung formuliert werden kann:

$$F_{Res} = F_{Cap} + F_{Rot} - F_{Reibung} \quad 2-24$$

Da die Kapillarkraft  $F_{Cap}$  im Kapitel 2.2 unter der Annahme eines ruhenden Inertialsystems betrachtet wurde, ist es bei einem Lab-on-a-Disk-System sinnvoll, ein rotierendes Koordinatensystem zu verwenden, wobei, die im Rahmen dieser Arbeit genannte Rotationskraft  $F_{Rot}$  sich aus drei verschiedenen Teilkräften zusammensetzt: Der Zentrifugalkraft  $F_{Zen}$ , der Corioliskraft  $F_{Cor}$  sowie der Eulerkraft  $F_{Eul}$ .

$$F_{Rot} = F_{Zen} + F_{Cor} + F_{Eul} \quad 2-25$$

Wie alle Kräfte setzen sich die drei Teilkräfte aus Masse multipliziert mit einer Beschleunigung zusammen, wobei es sich bei der Masse  $m$  hierbei um die Fluidmasse handelt. Die Beschleunigung  $a$  der drei Teilkräfte sind jeweils unterschiedlich. Die Zentrifugalbeschleunigung  $a_{zen}$  ist dabei abhängig von der Winkelgeschwindigkeit sowie dem Abstand zur Rotationsachse<sup>[111, 112]</sup>

$$a_{zen} = \vec{\omega}(t) \times \vec{r} \times \vec{\omega}(t) \quad 2-26$$

Für die Corioliskraft  $F_{cor}$  muss eine Bewegung erfolgen<sup>[111, 112]</sup>

$$a_{Cor} = 2\vec{\omega}(t) \times \frac{d\vec{r}}{dt} \quad 2-27$$

Die Eulerkraft tritt bei einer Änderung der Rotationsgeschwindigkeit auf<sup>[113, 112]</sup>

$$a_{Eul} = \frac{d\vec{\omega}}{dt} \times \vec{r} \quad 2-28$$



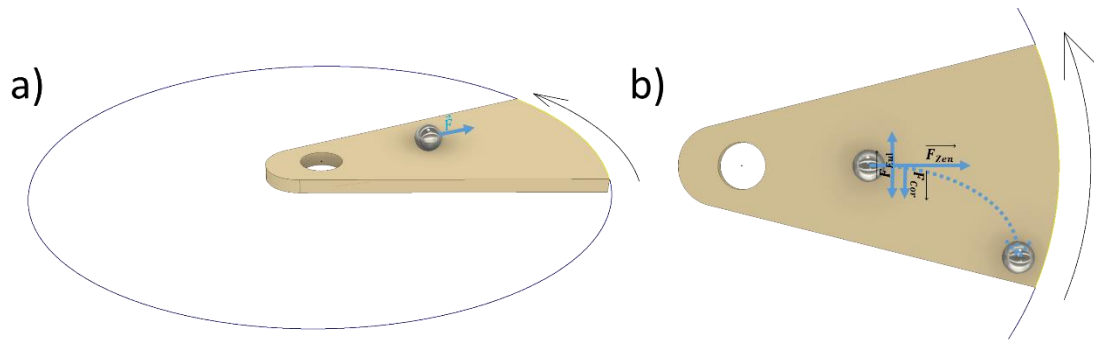


Abbildung 2-20: Schematische Darstellung von Kräften einer bewegten Masse unter Rotationsbedingungen unter Annahme eines a) stehenden und b) rotierenden Koordinatensystem, wozu die Zentrifugalkraft, sowie die Corioliskraft und die Eulerkraft zählen.

Die Gleichungen verdeutlichen unter der Voraussetzung, dass kein statischer Zustand vorliegt, dass bei einer Fluidbewegung mit einer Geschwindigkeit  $v$ , die sich nicht auf derselben Kreisbahn bewegt, die Corioliskraft berücksichtigt werden muss. Sollte sich zugleich die Rotationsgeschwindigkeit ändern, muss zusätzlich die Eulerkraft berücksichtigt werden, wobei die Richtung in der sie wirkt, davon abhängt, ob es sich um eine positive oder negative Beschleunigung handelt.

Die Fluidbewegung hängt somit vom Substrat, über das sich die Kapillarkräfte einstellen, als auch von den resultierenden Rotationskräften ab. Letztere sind dabei sehr gut erforscht und die Position des Fluids lässt sich über optische Bilder gut bestimmen. Die Kapillarkräfte hingegen werden in dynamischen Prozessen von hochkomplexen Reibungsvorgängen überlagert, wobei im statischen Zustand, im Falle eines Kräftegleichgewichtes hingegen keine Reibungsprozesse stattfinden. In dem Fall würde in der Gleichung nur noch der unbekannte Parameter des Porenradius übrigbleiben, der sich dadurch bestimmen ließe, was im Laufe dieser Arbeit weiter ausgeführt werden soll.

---

## 2.4. Fazit

Trotz intensiven Forschungen sind zahlreiche Fragestellungen in Hinblick auf Fluidodynamik und Porenstruktur in porösen Systemen, speziell wie diese das Flussverhalten beeinflusst und inwieweit sie sich beschreiben lassen, noch nicht abschließend geklärt. Mittels anerkannten Methoden wie die Quecksilberporosimetrie lassen sich Porengrößenverteilungen ermitteln, wobei diese darauf basiert, dass der Kontaktwinkel von Quecksilber bei den meisten Materialien signifikant größer als  $90^\circ$  ist.<sup>[52]</sup> Dadurch wird der Kapillardruck nach Gleichung 2-4 negativ, wodurch die Flüssigkeit dementsprechend gegen diesen in die Probe gedrückt werden muss. Dabei füllen sich zunächst die großen und mit ansteigendem Druck die kleinen Poren. Über den gemessenen Druckverlust, der nach Gleichung 2-14 mit dem Porenradius korreliert, lassen sich Rückschlüsse auf die Porenverteilung in der Probe ziehen.<sup>[52]</sup> Es sei darauf hingewiesen, dass nicht die Pore selbst, sondern vielmehr der größte Zugang zur Pore gemessen wird, der ggf. signifikant kleiner ist.<sup>[53]</sup> Ebenso kann infolge des großen Druckes auf die Probe während des Messvorganges eine Kompression auftreten, die zu einer Verfälschung der Messwerte in Richtung zu geringer Porenradien führt.<sup>[114, 115]</sup>

Unter Berücksichtigung dieser Einflüsse kann die erhaltene Porengrößenverteilung der Quecksilberporosimetriedaten herangezogen werden, um die mittlere Kapillarkraft in dem porösen Material zu approximieren. Allerdings lassen diese keine Rückschlüsse auf die Fluidodynamik im Substrat zu, da die auftretenden Reibungskräfte nicht adressiert werden. Ebenso ist eine quantitative Bestimmung eines Reibungskoeffizienten aus experimentellen Messungen eine Herausforderung mangels eines passenden Modells. Das prominenteste Modell stellt dabei die Lucas-Washburn-Gleichung da (Gleichung 2-23).<sup>[116, 85, 83]</sup> Die Abweichungen durch die idealisierten Annahmen der Lucas-Washburn Gleichung auf die reale Fluidodynamik, kann bei einer Betrachtung benetzender Flüssigkeiten in experimentellen Versuchen auf Papiersubstraten beobachtet werden.<sup>[117]</sup> Veranschaulicht werden kann dies bspw. durch Erstellung eines Graphen bei der eine experimentelle Fluidodynamik mit einen entsprechenden Fit nach der Lucas-Washburn (LW)-Gleichung verglichen wird. Im Idealfall sollte ein Fit durch die Datenpunkte mit jenen von der von der LW-Gleichung deckungsgleich sein. Bei der Verwendung von Wasser als Fluid wird hierfür die Annahmen getroffen, dass die Grenzflächenspannung  $72 \text{ mN/m}$ <sup>[118]</sup> bei einer Viskosität von  $1 \text{ mPa s}$ <sup>[22]</sup> beträgt, einen Kontaktwinkel mit der Faser von  $24^\circ$ <sup>[119]</sup> ausbildet und das Papier bestehend aus einen Eukalyptuszellstoff mit einer Grammaturn von  $75 \text{ g/m}^2$  einen Porenradius von  $4,2 \mu\text{m}$ <sup>[29]</sup> aufweist.

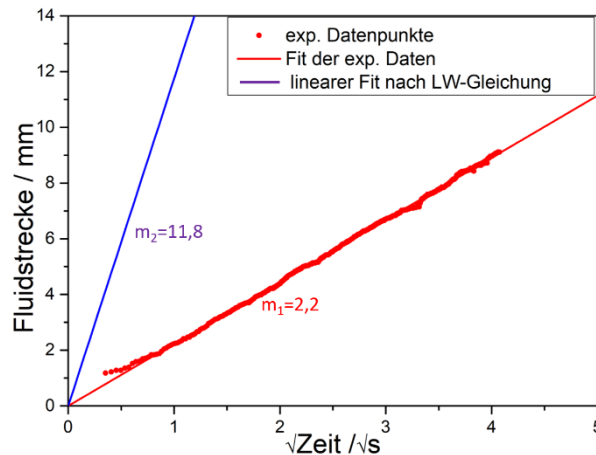


Abbildung 2-21: Vergleich der Fluidstrecke einer experimentellen Messung (rot) eines mit Wasser benetzten Papiers aus Eukalpsulfaserstoff mit  $75 \text{ g/m}^2$  und wie dieser sich nach der Lucas-Washburn (LW)-Gleichung (blau) prognostiziert wird.

Wie bereits in zahlreichen Literaturstellen beschrieben, lassen sich bei einer Auftragung der Fluidstrecke gegen die Wurzel aus der Zeit eine Linearität beobachten, wie sie auch in der Lucas-Washburn Gleichung prognostiziert wird. Allerdings weist der Proportionalitätsfaktor für die experimentellen Messungen einen um Vielfaches geringeren Wert auf, als es laut der Washburn Gleichung der Fall sein sollte ( $m_2=11,8$  vs  $m_1=2,2$ ). Hierbei handelt es sich bei den experimentellen Messungen mit einer Steigung  $m_1$  in der Größenordnung von Wert 2 nicht um ein Artefakt, da dieser in zahlreichen Literaturstellen verifiziert werden kann.<sup>[29, 116, 120, 86]</sup>

Dies bedeutet, dass sich real die Fluidik signifikant langsamer bewegt als es im Modell von der Lucas-Washburn Gleichung vermutet wird. Als mögliche Ursache für die Diskrepanz lassen sich zahlreiche Punkte anführen. Neben der Annahme eines statischen Kontaktwinkels in einem dynamischen Prozess wird in der besagten Gleichung weiterhin angenommen, dass der mittels Reibung erzielte Druckverlust sich wie von Hagen-Poiseuille postuliert verhält, der von einer stationären laminaren Strömung in einem Rohr ausgeht.<sup>[121, 55]</sup> Folglich wird bei bspw. Papiersubstraten vernachlässigt, dass es sich bei der Porenstruktur nicht um ein Rohrsystem, sondern um ein Fasernetzwerk handelt, das zu einer totusitären Fluidbewegung führt. Demzufolge ist auch kein einheitlicher Porenradius, sondern vielmehr eine Porenradiusverteilung zu erwarten, die aufgrund von Quellungs- und Benetzungseffekten darüber hinaus zeitabhängig ist. Um diese Effekte, die den Druckverlust der fortschreitenden Fluidik beeinflussen, zu berücksichtigen, wurden bereits mathematische Modelle entwickelt, die die Lukas Washburn Gleichung mittels hinzufügen weiterer Parameter erweitert.<sup>[122, 22]</sup> Da es allerdings eine Vielzahl an intrinsischen sowie extrinsischen Möglichkeiten gibt den Fluidfluss bspw. in Papier zu beeinflussen,<sup>[123]</sup> gestaltet es sich als schwierig, diese Parameter für experimentelle Versuche quantitativ zu ermitteln. Beispielsweise nimmt weder der

---

Fibrillierungsgrad, die Faserlängenreduktion, noch die Faserflexibilität, die alle den Fluidfluss und teilweise die Porenstruktur beeinflussen, linear mit der Mahlleistung von Zellstoff zu bzw. ab, sondern ist vielmehr stark abhängig von technischen Details, wie dem genutzten Mahlwerkzeug. Durch weitere Vorbehandlung, wie bspw. Komprimierung von Papieren, ließe sich der Porenradius und dadurch die Kapillarkräfte manipulieren aber ebenso Parameter, die sich auf die Reibung bzw. Druckverlust auswirken.

In dieser Arbeit werden die verschiedenen Einflüsse quantifiziert und im benetzten Zustand bewertet. Da es bisher kaum Möglichkeiten gibt im benetzten bzw. gequollenen Zustand eine Vielzahl an Proben in Hinblick auf deren Porenradien als auch auf deren Druckverluste zu bewerten, sollen die Auswirkungen verschiedener ex- sowie intrinsischer Einflüsse dahingehend untersucht werden.

Dies bedingt die wissenschaftliche Fragestellung, inwieweit folgende Parameter besonders bei papierbasierten Substraten die mittleren Porenradien beeinflussen und wie sie sich auf den Druckverlust bei Fluidbewegungen auswirken:

- Faserstoff
- Grammat
- Mahlgrad
- Faserlänge
- Trocknungsprozesse
- Heiß-/Kaltprägung
- Hydrophile Kanalbreite
- Fluidwahl (jenseits von Wasser)

---

## 3. Ziele & Strategie

---

### 3.1. Ziele

Inspiziert u.a. von den Arbeiten der Professoren Roland Zengerle und Jens Ducreé speziell in Hinblick auf Lab on a Disc Systeme<sup>[113, 124-126]</sup> in denen zum Teil in einigen Arbeiten bereits Papier als Substrat eingesetzt wurde, soll auch hierbei jenes unter Hypergravität untersucht werden.<sup>[127-131]</sup> Im Gegensatz zu den oben genannten Arbeiten ist es aber nicht Ziel dieser Ausarbeitung eine Nachweisreaktion auf eine bestimmte Substanz bei gleichzeitig hoher Selektivität zu erhalten, sondern es gilt vielmehr die folgenden drei Zielfragen näher zu adressieren:

- Mittels einer detaillierten Beobachtung eines Fluidtransports im Papier soll ein verbessertes grundlegendes Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Faser und benetzenden Fluid erarbeitet werden, um ein tieferes Verständnis über die Papierstruktur zu erhalten.
- Dazu gilt es ebenso eine Möglichkeit zu schaffen, welches in der Lage ist durch den Kontakt des Papiers mit einem Fluid das Phänomen der Faserquellung und dessen Einfluss auf die Kapillarität zu bewerten.
- Zur Adressierung der beiden vorrangegangenen Fragestellungen muss eine valide Methode entwickelt und realisiert werden.

Erreicht werden sollen diese Ziele durch das Einstellen eines Kräftegleichgewichtes zwischen der bei benetzenden Oberflächen auftretenden Kapillarkraft und einer durch die Rotation erzeugten Zentrifugalkraft. Mittels Ermittlung der zurückgelegten Fluidstrecke und unter Berücksichtigung eines validen theoretischen Modells sollen Eigenschaften des Substrats bestimmt werden

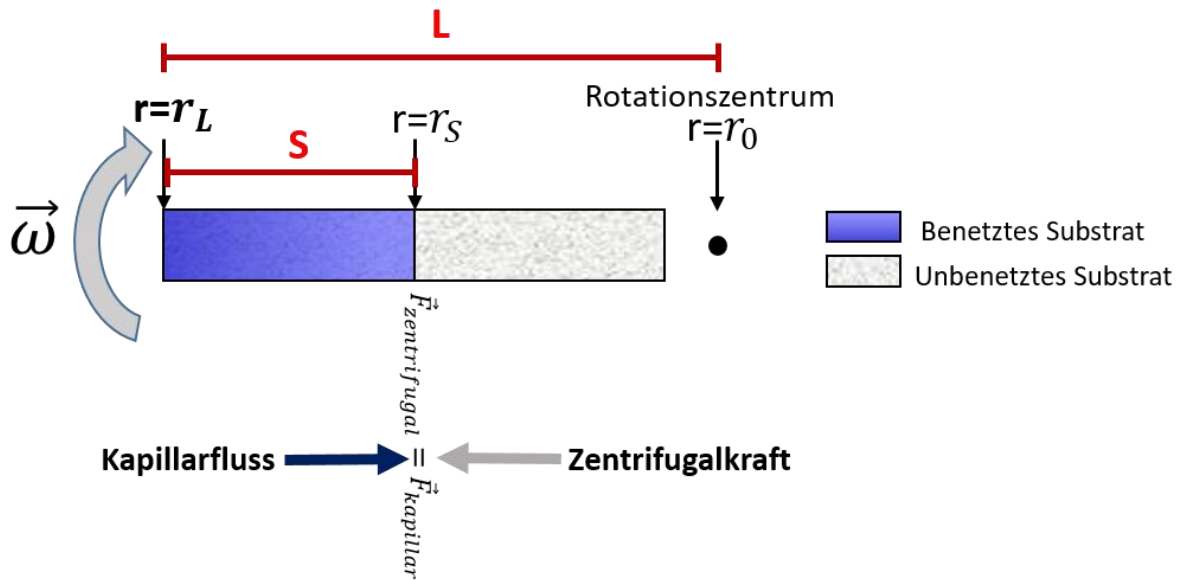


Abbildung 3-1: Schematische Zeichnung der im Rahmen dieser Arbeit angestrebten Versuche, bei der ein zu benetzendes Substrat unter Rotationsbedingung in Kontakt mit einem Fluid kommt. Dabei soll das Fluidverhalten bis zum Einstellen des Kräftegleichgewichtes zwischen der Kapillar- und Zentrifugalkraft beobachtet werden. (Die Zeichnung ist angelehnt an die eigene Poster Veröffentlichung publiziert im *open access* im Rahmen der Konferenz *Progress in Paper Physics Seminar PPPS2020* von der VTT).<sup>[132]</sup>

Hierbei ist die Fluidstrecke bis zum Einstellen des Kräftegleichgewichtes abhängig vom Substrat, welches von einer Vielzahl von hauptsächlich intrinsischen Eigenschaften wie bspw. Porenradius abhängt, wobei jene Parameter gezielt verändert werden sollen, die ermöglichen die Auswirkung auf den Fluidverlauf zu beobachten und letztendlich zu beschreiben. Auf den Ansatz bzw. Strategie zur Realisierung der genannten Ziele soll im folgenden Kapitel näher eingegangen werden.

---

## 3.2. Strategie

Im Vergleich zu vorangegangenen Arbeiten unter Nutzung von sowohl Kapillar- als auch Zentrifugalkräften soll kein direkter Anwendungsbezug wie bspw. das Bestimmen von speziellen Influenzaviren<sup>[128]</sup> oder der Nachweis von Krankheitserregern in Lebensmitteln wie z.B. Salmonellen in Milch<sup>[133]</sup> das Ziel dieser Arbeit sein sondern wie in Kapitel 3.1 beschrieben, ein fundamentales Verständnis von Fluiden auf benetzende bzw. kapillargetriebene Substrate. Während Arbeiten von bspw. Jens Ducreé erfolgreich synergetische Effekte von sowohl Glas-/Plastikkapillaren und jene von Papier nutzen konnten<sup>[130]</sup>, soll in dieser Arbeit anhand eines einzigen Systems wie bspw. eine definierte modifizierte Glaskapillare mit einem konstanten Durchmesser oder Papiere mit speziell eingestellten Parametern das Fluidverhalten untersucht werden.

Dafür sind folgende Punkte zu adressieren:

- Aufbau der benötigten Experimentgrundlage
  - Aufbau eines Rotationsgeräts
  - Entwurf eines theoretischen Modells zur Auswertung
- Auswahl, Vorbereitung und Untersuchung benetzbarer Substrate

Als Orientierungshilfe für die technische Realisierung des benötigten Rotationsgeräts dienen die literaturbekannten Lab-on-a-Disc Systeme. Hierbei soll das eigene System weitestgehend dieselben Funktionalitäten aufweisen, wie bereits Grumann *et al.* in ihrer Veröffentlichung beschrieben haben, wobei für eine detailliertere Erklärung auf Kapitel 2.3 und Kapitel 4.2.1 verwiesen wird:<sup>[109]</sup>

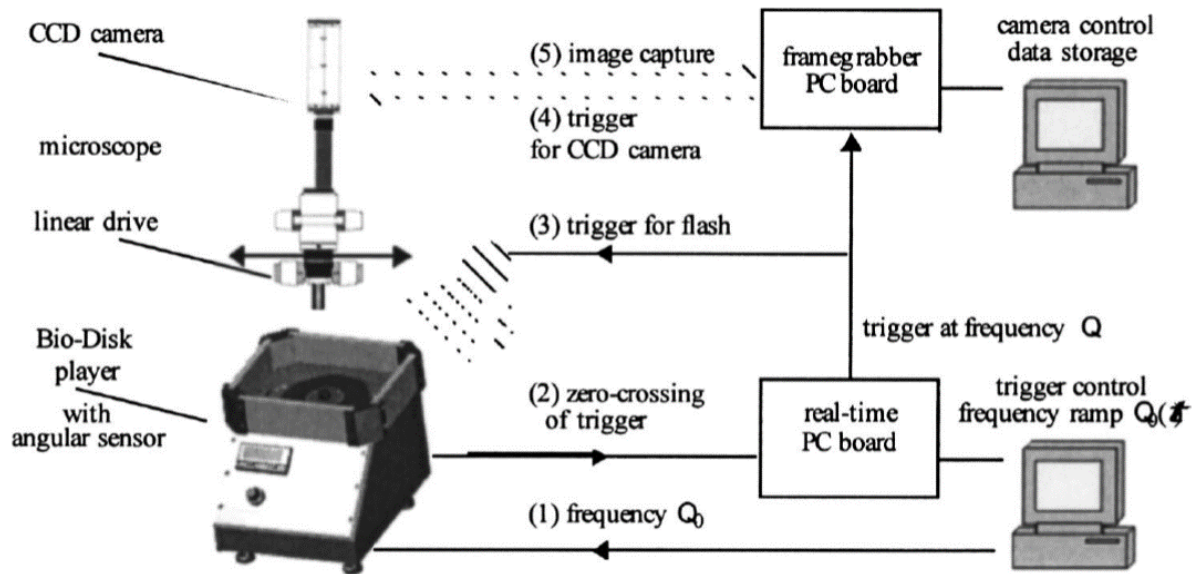


Abbildung 3-2: Schematische Zeichnung vom Aufbau der gesamten Rotationsanlage mit den notwendigen Bauteilen, um unter kontrollierten Rotationsbedingungen den Fluidfluss auf einer Disk zu beobachten. (Copyright Erlaubnis zum Abdrucken durch den Verlag *AIP Review of Scientific Instruments* erhalten, 2022) <sup>[109]</sup>

Über folgende technische Details soll demnach das im Rahmen dieser Arbeit aufzubauende Gerät verfügen:

- Montage eines Motors, welches die erforderlichen Spezifikationen aufweist, an einem stabilen Gehäuse
- Motorsteuerung zur Einstellung der Rotationsgeschwindigkeit
- Regelung der Motorgeschwindigkeit zur Anpassung der Ist- zur Soll-Geschwindigkeit
- Installation eines Belichtungssystems
- Anbringung eines passenden Kamerasystems zur Livebeobachtung eines Fluids unter Rotationsbedingungen
- Berücksichtigung notwendiger Sicherheitsaspekte

Darüber hinaus gilt es folgende Punkte zu adressieren:

- Entwurf und Bau einer für die Spezifikationen genügenden Rotationsdisk
- Digitale Dokumentierung der aufgenommenen Bilder des Kamerasystems über das Fluidverhalten unter dem Aspekt eines nachhaltigen Datenmanagementsystems
- Entwurf eines theoretischen Modells zur Auswertung der aufgenommenen Bilder hinsichtlich substratspezifischer Kennzahlen

Hinsichtlich der zu untersuchenden Substrate gilt es eine Auswahl aufgrund der großen Vielfalt nutzbarer Proben zu treffen. Da poröse Strukturen eine hohe Komplexität aufweisen, sollen zum Vergleich auch auf anderen Wegen untersuchte und dementsprechend literaturbekannte Substrate verwendet werden. Durch einen Vergleich der Messergebnisse kann eine Validierung der Messmethode erfolgen, die sich anschließend auf komplexe Substrate übertragen lassen. Zugleich müssen die experimentellen Daten mit dem aufgestellten theoretischen Modell im



---

Einklang stehen, was in einem Vergleich der gemessenen Daten mit dem theoretischen Graphen sichtbar wird. Zur Validierung der Ergebnisse bieten sich als vermeintlich einfachstes Substrat Glaskapillaren mit bekannten Durchmesser an, die bei literaturbekannter Vorbehandlung einen konstanten Kontaktwinkel bilden sollten und aus einem nicht quellbaren Material bestehen. Als Referenzmaterialien für poröse Systeme sollen kommerziell erhältliche Membranen dienen, die über spezifische Daten vom Hersteller verfügen und literaturbekannt sind. Exemplarisch hierfür sollen Nitrocellulosemembranen der Firma *Merck Millipore* mit der Bezeichnung HF75, HF120, HF135 und HF 180 und regenerierte Cellulose von der Firma *Sartorius* dienen. Neben Referenzmaterialien mit aus der Literatur bekannten Porendurchmesser, die unter anderen relevant sind für die Kapillarkraft, sollen verschiedene quellende Papiersubstrate untersucht werden. Dabei soll die wissenschaftliche Fragestellung geklärt werden, inwieweit durch die Beobachtung des Fluidflusses unter Rotationsbedingungen Änderungen der Experimentbedingungen sich auf den Druckverlust und/oder die Porenstruktur auswirken. Der Druckverlust lässt sich in dynamischen Prozessen vielfältig manipulieren, wie es bereits in der Hagen-Poiseuille Gleichung beschrieben ist, wozu auch eine Änderung des Porendurchmessers zählt.<sup>[134]</sup> Papierbasierte Substrate bieten sich aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten der gezielten Variation von intrinsischen Parametern an. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Beantwortung der Frage, wie sich die folgenden Einflüsse auf die Fluidynamik und Porenstruktur bei papierbasierten Substraten auswirken:

- Faserstoff
- Grammatur
- Mahlgrad
- Fraktionierung
- Hydrophile Kanalbreite
- Trocknungsprozesse
- Heiß- oder Kaltkalendrierung

Die unterschiedlichen Parameter sollen jeweils getrennt variiert werden, wie bspw. Bildung von Blättern aus fünf verschiedenen Mahlenergien, um klare Trends hinsichtlich der Porenstruktur bzw. des Fluidverhaltens zu erhalten. So soll z.B. mittels der sukzessiven Erhöhung des amorphen Anteils oder des Fibrillierungsgrades, die mit der Mahlenergie korreliert, Rückschlüsse auf den Einfluss der Quellung und damit auf die Porenstruktur und somit auf die Kapillarkraft gefunden werden.

---

## 4. Methoden

---

Die zur Realisierung der im Kapitel 3.2 beschriebenen Strategie kann in zwei Teile eingeteilt werden:

- Ausarbeitung eines Modells zur Beschreibung der experimentellen Daten im Kräftegleichgewicht
- Technischer Aufbau und Auslegung der Rotationsanlage

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die theoretischen Überlegungen zur Imbibition von benetzbaren Substraten auf einem rotierenden Träger behandelt und anschließend die verfahrenstechnische Umsetzung beschrieben.

### 4.1. Theoretische Betrachtungsweise des Kräftegleichgewichts

Zur Erreichung der genannten Ziele werden die am Fluidfluss beteiligten Kräfte näher adressiert. In einem kapillargetriebenen dynamischen System mit einem porösen Substrat in Abwesenheit externer Kräfte gilt, dass aus der Kapillarkraft ( $F_{\text{Cap}}$ ) (Triebkraft) und der Reibungskraft ( $F_{\text{Fric}}$ ) (Gegenkraft) eine resultierende Kraft entsteht. Bei einer konstanten Fluidgeschwindigkeit (einschließlich Stillstand) (keine Beschleunigung) wird die resultierende Kraft null, was gleichbedeutend mit einem Kräftegleichgewicht zwischen Reibungs- und Kapillarkraft ist:

$$F_{\text{Cap}} - F_{\text{Fric}} = F_{\text{Res}} \quad 4-1$$

Dabei ist die Kapillarkraft  $F_{\text{Cap}}$  für runde Kapillaren sehr präzise als das Produkt von Grenzflächenspannung des Fluids  $\gamma$ , dem Porenradius  $r_{\text{cap}}$  sowie dem Kosinus des Kontaktwinkels  $\theta$  definiert.

$$F_{\text{Cap}} = 2\pi r_{\text{cap}} \gamma \cos(\theta) \quad 4-2$$

Die Grenzflächenspannung des Fluids kann als zeit- als auch ortsunabhängig, sowie als literaturbekannt betrachtet werden. Dies trifft ebenso für die gesuchte Größe des Porenradius zu, wobei für quellbare Systeme die Zeit bis zum Einstellen des Gleichgewichtszustandes berücksichtigt werden muss. Im dynamischen Zustand muss der Kontaktwinkel in Abhängigkeit zur Kapillarzahl bzw. zur Geschwindigkeit gewählt werden und ist dementsprechend zeitabhängig. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, kann jedoch bei sehr geringen Fluidgeschwindigkeiten ( $Ca < 10^{-6}$ ) der zumeist literaturbekannte statische Kontaktwinkel  $\theta_{\text{stat}}$  als gute Näherung herangezogen werden. Dadurch gilt, dass die Kapillarkraft nicht ortsabhängig ist und somit bei gleichbleibender Umgebung konstant bleibt.

Das Problem in der Beschreibung des Fluidflusses liegt in der Bestimmung der Reibungskräfte, die für die unterschiedlichsten porösen Systeme über eine Vielzahl an Parametern verfügen. Diese Komplexität über zu viele Näherungen zu vereinfachen, wie es in der Lucas-Washburn Gleichung geschieht (bspw. durch eine stationäre Strömung), führt zu inakzeptablen Abweichungen bei experimentellen Versuchen. Um die problematische Beschreibung der Reibungskräfte zu umgehen, wird ein Ansatz gesucht, sie mit einer externen Gegenkraft zu ersetzen, welche technisch gut realisierbar, präzise einstellbar und genau zu beschreiben ist. Diese Bedingungen werden durch eine mittels Drehbewegung erzeugte in dem Zusammenhang betitelte Rotationskraft  $F_{Rot}$ , erfüllt. Dadurch wird die Gleichung 4-1 erweitert:

$$F_{Cap} - F_{Fric} - F_{Rot} = F_{Res} \quad 4-3$$

Durch das Anlegen der Gegenkraft, die dem fortschreitenden kapillargetriebenen Fluidfluss entgegenwirkt, wird die Geschwindigkeit des Fluids immer weiter reduziert, bis sie zum Stillstand kommt. An diesem Punkt des sogenannten Kräftegleichgewichts, können aufgrund fehlender Bewegung auch keine Reibungskräfte auftreten, wodurch sich die Gleichung folgendermaßen vereinfacht:

$$F_{Cap} = F_{Rot} \quad 4-4$$

Für die Beschreibung der Kapillarkräfte wird von einem rotierenden Koordinatensystem ausgegangen. Die Rotationskraft, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, setzt sich aus den drei Kräften, Zentrifugalkraft  $F_{Zen}$ , Corioliskraft  $F_{Cor}$  und der Eulerkraft  $F_{Eul}$  zusammen:

$$F_{Rot} = F_{Zen} + F_{Cor} + F_{Eul} \quad 4-5$$

Für die Gültigkeit von Gleichung 4-4 wird davon ausgegangen, dass kein Fluidfluss bei einer konstanten Rotationsgeschwindigkeit auftritt, wonach, wie in Kapitel 2.3 beschrieben,  $dr/dt=0$  sowie  $d\omega/dt=0$  gilt. Daraus folgt, da weder eine Bewegung auf dem Rotationskörper noch eine Änderung der Winkelgeschwindigkeit vorliegt, dass sowohl die Coriolis- als auch die Eulerkraft entfallen. Für die Zentrifugalkraft wird definiert, dass die Rotationsdisk orthogonal zur z-Achse steht und somit die Masse eine tangentielle beschleunigt erfährt.

$$F_{Rot} = F_{Zen} = m\omega^2\vec{r} \quad 4-6$$

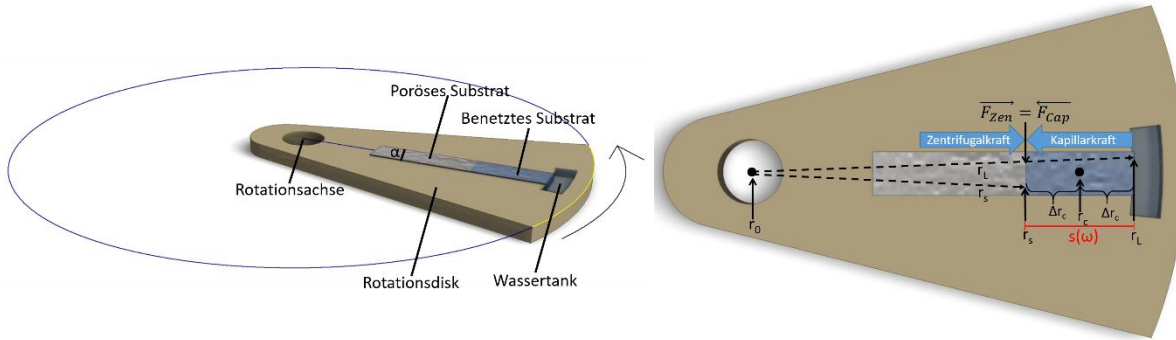


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus in der ein poröses System am Rande der Disk durch ein endloses Wasserreservoir benetzt wird, sodass die Benetzung vom Rande in Richtung Rotationszentrum erfolgt, wodurch die Zentrifugalkraft der treibende Kapillarkraft entgegenwirkt. Dafür werden die beiden Ansichten eines außenstehenden Beobachters (links) und eines mit einem rotierenden Koordinatensystem (rechts) zur besseren Übersicht dargestellt.

Damit die Zentrifugalkraft der Kapillarkraft entgegenwirken kann, muss der Fluidfluss am Rand der Disk in Richtung Rotationsachse starten, wobei, um Deformationseffekte zu vermeiden, angenommen wird, dass die Breite des Fluidflusses  $\alpha$  viel geringer ist als die Strecke zum Mittelpunkt der Disk ( $\alpha \ll r_s$ ). Im Gegensatz zu dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Fall wird bei der Fluidodynamik keine Punktmasse betrachtet, sodass die Zentrifugalkraft, die auf das Fluid wirkt, anstelle dessen an viele infinitesimalen kleinen Fluidvolumina mit der Strecke  $\vec{r}$  angreift. Daraus folgt:

$$dF_{Zen} = dm \omega^2 r \quad 4-7$$

Bei bekannter Dichte  $\rho$  folgt daraus:

$$dm = \rho A dr \quad 4-8$$

Zur Bestimmung der Zentrifugalkraft, die auf das Fluid wirkt, wird Gleichung 4-7 in den Grenzen von Start der Fluidik  $r_L$  bis zur Position des Kräftegleichgewichts  $r_s$  und somit über die gesamte benetzte Strecke  $s$  integriert:

$$F_{Zen} = \int_{r_s}^{r_L} \omega^2 r dm = \rho A \omega^2 \int_{r_s}^{r_L} r dr \quad 4-9$$

$$F_{Zen} = \frac{1}{2} \rho A \omega^2 (r_L^2 - r_s^2) \quad 4-10$$

Durch eine Erweiterung mit  $(r_L - r_s)$  ergibt sich:

$$F_{Zen} = \frac{1}{2} \omega^2 \rho A (r_L - r_s) \frac{(r_L^2 - r_s^2)}{(r_L - r_s)} = \frac{1}{2} \omega^2 m \frac{(r_L^2 - r_s^2)}{(r_L - r_s)} \quad 4-11$$

Dabei ist  $m$  die Masse des Fluids, auf welche die Zentrifugalkraft wirkt. Das Fluid wird über Kohäsionskräfte als geometrische Masse zusammengehalten. Für diese geometrische Masse

kann ein Massemittelpunkt, bzw. Schwerpunkt berechnet werden, an dem mathematisch die Zentrifugalkraft angreift. Da in diesem Fall von einem gerichteten Fluidfluss in einem rechteckigen porösen Substrat ausgegangen wird, befindet sich der Schwerpunkt  $r_c$  auf halber Benetzungsstrecke  $\Delta r_c$ . Neben der Geometrieform wird zusätzlich von einer Gleichverteilung des Fluids im porösen System ausgegangen. Unter der Voraussetzung, dass die Position des Schwerpunkts  $r_c$  sich auf halber Strecke des benetzten porösen Substrats befindet, lässt sich Gleichung 4-11 vereinfachen zu:

$$s = 2\Delta r_c \quad 4-12$$

$$r_L = r_S + s = r_S + 2\Delta r_c \quad 4-13$$

$$F_{Zen} = \frac{1}{2} \omega^2 m \frac{(r_L^2 - r_S^2)}{(r_L - r_S)} \quad 4-14$$

$$= \frac{1}{2} \omega^2 m \frac{((r_S + 2\Delta r_c)^2 - r_S^2)}{(r_S + 2\Delta r_c - r_S)} \quad 4-15$$

$$= m \frac{\omega^2 (r_S^2 + 4r_S\Delta r_c + 4\Delta r_c^2 - r_S^2)}{2(2\Delta r_c)} \quad 4-16$$

$$= m \frac{\omega^2 (4r_S\Delta r_c + 4\Delta r_c^2)}{2 \cdot 2\Delta r_c} \quad 4-17$$

$$= m\omega^2 (r_S + \Delta r_c) \quad 4-18$$

$$F_{Zen} = m\omega^2 r_c \quad 4-19$$

Aus Gleichung 4-19 lässt sich die Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  aus der eingestellten Rotationsgeschwindigkeit sowie  $r_c$  experimentell aus der Laufstrecke des Fluids ermitteln. Bei der Bestimmung der Fluidmasse wird analog zu Gleichung 4-8 von einer Zylinderform der Kapillare ausgegangen.

$$m = \rho \pi r_p^2 s(\omega) \quad 4-20$$

Die Laufstrecke des Fluids  $s(\omega)$  bis zum Erreichen des Gleichgewichtes und damit die Fluidmasse ist abhängig von der eingestellten Winkelgeschwindigkeit, wobei gilt, dass sich bei hoher Rotationsgeschwindigkeit das Gleichgewicht bereits bei einer geringen Benetzungsstrecke einstellt, was ebenso für die Position des Schwerpunktes gilt.

Mit den beschriebenen Näherungen lässt sich die Gleichung für das Kräftegleichgewicht folgendermaßen aufstellen:

$$F_{Zen} = F_{Cap} \quad 4-21$$

$$\rho \pi r_p^2 s(\omega_R) \omega_R^2 r_c = 2\pi \gamma r_p \cos(\theta) \quad 4-22$$

$$s(\omega_R) = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{\rho r_p \omega_R^2 r_c} \quad 4-23$$

Aus Übersichtsgründen werden alle konstanten Terme in den Parameter  $b$  zusammengefasst

$$b = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{\rho r_p} \quad 4-24$$

Wegen der Abhängigkeit des Schwerpunktes von der Benetzungsstrecke muss der Term  $r_c$  ersetzt werden mit:

$$r_c = r_L - \frac{s(\omega)}{2} \quad 4-25$$

$$s(\omega_R) = \frac{b}{\omega_R^2 \left( r_L - \frac{s(\omega)}{2} \right)} \quad 4-26$$

$$s(\omega_R) = \frac{b}{\omega_R^2 r_L - \omega_R^2 \frac{s(\omega)}{2}} \quad 4-27$$

$$s(\omega_R) \omega_R^2 r_L - \omega_R^2 \frac{s(\omega)^2}{2} = b \quad 4-28$$

$$s(\omega_R)^2 \omega_R^2 - 2s(\omega_R) \omega_R^2 r_L = -2b \quad 4-29$$

$$s(\omega_R)^2 - 2s(\omega_R) r_L = -\frac{2b}{\omega_R^2} \quad 4-30$$

$$s(\omega_R)^2 - 2s(\omega_R) r_L = -\frac{2b}{\omega_R^2} \quad 4-31$$

$$s(\omega_R)^2 - 2s(\omega_R) r_L + r_L^2 = -\frac{2b}{\omega_R^2} + r_L^2 \quad 4-32$$

Die linke Seite der Gleichung 4-32 entspricht der ausmultiplizierten Form der zweiten binomischen Formel, woraus sich folgender quadratischer Ausdruck bilden lässt:

$$(s(\omega_R) - r_L)^2 = r_L^2 - \frac{2b}{\omega_R^2} \quad 4-33$$

$$s(\omega_R) - r_L = \pm \sqrt{r_L^2 - \frac{2b}{\omega_R^2}} \quad 4-34$$

$$s(\omega_R) = r_L \pm \sqrt{r_L^2 - \frac{2b}{\omega_R^2}} \quad 4-35$$

Gleichung 4-35 zeigt, dass mathematisch zwei Lösungen für die Laufstrecke in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit möglich sind, wobei physikalisch gesehen nur eine Lösung für den gegebenen Aufbau einen Sinn ergibt. Über eine Grenzwertbetrachtung wird validiert, welche der beiden Lösungen für das Experiment das benötigte Ergebnis liefert.

Da eine Wurzelfunktion nur im positiven Bereich definiert ist, liefert eine möglichst geringe Rotationsgeschwindigkeit keine Aussage darüber, ob das Vorzeichen vor der Wurzel positiv

oder negativ sein sollte. Es existiert eine untere Winkelgeschwindigkeit, so dass die Wurzel den Wert null annimmt und die Laufstrecke dadurch  $r_L$  beträgt. Dies bedeutet, dass die Fluidfront sich bis zur Rotationsachse ausdehnen kann. Da ab diesem Punkt ein Teil der Fluidik beschleunigt werden würde, stellt dies einen Grenzwert für die Gleichung da.

Bei einer unendlich hohen Rotationsgeschwindigkeit hingegen sollte sich das Kräftegleichgewicht zugleich d.h. nach einer infinitesimalen kleinen Laufstrecke gebildet haben  $\lim_{\omega_R \rightarrow \infty} s(\omega_R) = 0$ . Dieses Ergebnis wird nur erhalten, wenn der Term vor der Wurzel negativ ist.

Mit Ersetzen des Parameters entsteht folgende Endgleichung:

$$s(\omega_R) = r_L - \sqrt{r_L^2 - \frac{4\gamma \cos(\theta)}{\rho r_p} \frac{1}{\omega_R^2}} \quad 4-36$$

Die Benetzungsstrecke des Fluids  $s(\omega_R)$  bis zum Einstellen des Kräftegleichgewichts bei einer konstanten Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$ , soll experimentell bestimmt werden. Der Abstand  $r_L$  von der Rotationsachse bis zum Wassertank, an dem das poröse System mit dem Fluid benetzt wird, ergibt sich über das Diskdesign. Die Oberflächenspannung  $\gamma$ , die Dichte  $\rho$ , sowie der Kontaktwinkel  $\theta$  lassen sich aus der Literatur entnehmen. Beim Kontaktwinkel gilt es im Vorfeld zu validieren, ob die Fluidgeschwindigkeit gering genug ist bzw. jederzeit von den Zentrifugalkräften ausreichend genug reduziert wird, um durchweg von einem statischen Kontaktwinkel ausgehen zu können oder ein dynamischer Kontaktwinkel bis zum Einstellen des Kräftegleichgewichts berücksichtigt werden muss. Der Porenradius  $r_p$  ist hierbei die gesuchte unbekannte Größe und soll ermittelt werden.

Es sei zu beachten, dass die aufgestellte Gleichung 4-36 ggf. einer Anpassung bedarf, sollten die experimentellen Daten dies erfordern. Wie in einigen physikalischen oder elektronischen Potential-Messungen sind Offsetabweichungen zwischen den aufgestellten Formeln und den real gemessenen Daten denkbar, bei der die eigentlichen Ergebnisse erst unter Berücksichtigung der systematischen Abweichungen erzielt werden. Diese Abweichungen müssen nicht zwangsläufig auf einem experimentalen Fehler beruhen, sondern können auch auf unerwartete physikalische Effekte zurückgeführt werden. Um dies zu beurteilen, bedarf es vieler Messreihen mit unterschiedlichen Substraten und Modifikationen. In diesem Anwendungsfall wäre es beispielsweise denkbar, dass bis zu einem gewissen Grad die dynamischen Prozesse oder der Übergang von Haft- zu Gleitreibung, die sich vor oder nach dem Einstellen des Kräftegleichgewichts ergeben, durchaus zu berücksichtigen sind. Ob und inwieweit solche Effekte eine Rolle spielen, muss allerdings bei einer Betrachtung der jeweiligen Messreihen evaluiert werden. Im Falle von systematischen Abweichungen, die z.B. auf dynamische Reibungsprozesse zurück zu führen sind, müssten signifikante Unterschiede zwischen den

---

unterschiedlichen Substraten auftreten. Diese müssten reproduzierbar und signifikant sein, so dass sie nicht auf einen unzureichenden experimentellen Aufbau zurückzuführen sind. Ein systematischer Trend sollte zusätzlich einem mathematischen Schema (bspw. linear oder quadratisch) und einem klaren Muster folgen, wie bspw. einen steigenden/fallenden Trend bei der entsprechenden Reihe.

## 4.2. Technischer Aufbau der Rotationsanlage

Um die in Kapitel 3.2 skizzierte Strategie umsetzen zu können, werden folgende technische Herausforderungen adressiert und im Eigenbau realisiert:

- Rotationsanlagenbau
  - a) Motorsteuerung
  - b) Geschwindigkeitskontrolle
  - c) Triggersignal zur Kamera
  - d) Regelungsschema des Motors über Matlab
- Kamerasystem
  - a) Objektivwahl/ Optik
  - b) Belichtungsmöglichkeiten
- Rotationsdisk
  - a) Anforderungen
  - b) Manufaktur
- Sicherheitsanforderungen (Plexiglasscheiben)
- Versuchsdurchführung sowie automatisierte Bildauswertung zur Bestimmung der Fluidynamik gegen die Zeit/Rotationsgeschwindigkeit

In den folgenden Unterkapiteln wird auf den zuvor gelisteten Aufbau der Rotationsanlage näher eingegangen.



### 4.2.1. Rotationsanlage

Die Rotationsanlage besteht aus einem Aufbau mit Halterung für einen regelbaren Motor und mechanischen *Interfacen* für Drehzahlmessung, Objektträger, optischer Kamera und diversen Beleuchtungsmöglichkeiten. Die Motoraufhängung wird vibrationsdämpfend ausgelegt, so dass in Drehzahlbereichen von 100-6000 rpm möglichst geringe mechanische Kopplungen zur optischen Kamera bestehen, wobei bei hohen Umdrehungszahlen ebenso Sicherheitsaspekte berücksichtigt werden muss. Dies gesamte aufgebaute Anlage ist in folgender Abbildung fotografisch dargestellt

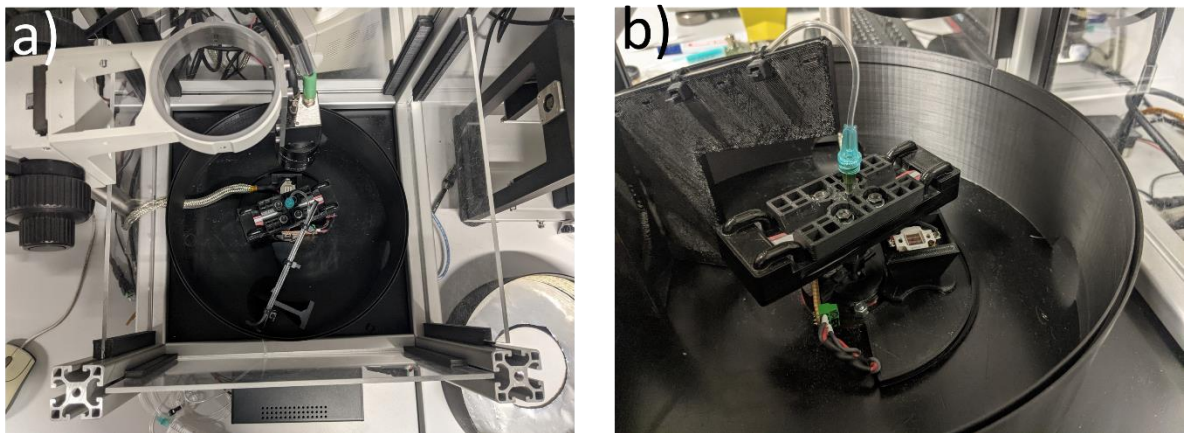


Abbildung 4-2: Fotografische Aufnahme der im Rahmen dieser Arbeit gebauten Anlage a) in Vogelperspektive und b) als seitliche Ansicht.

Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten und technischer Realisierung der Rotationsanlage soll in den folgenden Kapiteln ausgeführt werden.

#### a) Motorsteuerung

Für die Anwendung bedarf es einen Motor mit einem hohen Anlaufdrehmoment, dessen Drehzahlsteuerung sich verhältnismäßig einfach realisieren lässt, weswegen der Gleichstrommotor (*Direct Current, DC*) XD-3420 der Firma Guang Wan Motor CO. LTD einen Wechselstrommotor vorgezogen wurde. Als Nachteil von DC-Motoren kann der Verschleiß nach zahlreichen Betriebsstunden gewertet werden, was mit der generellen Funktion dieses Motortyps zusammenhängt, wie es schematisch in der folgenden Abbildung 4-3 dargestellt ist:

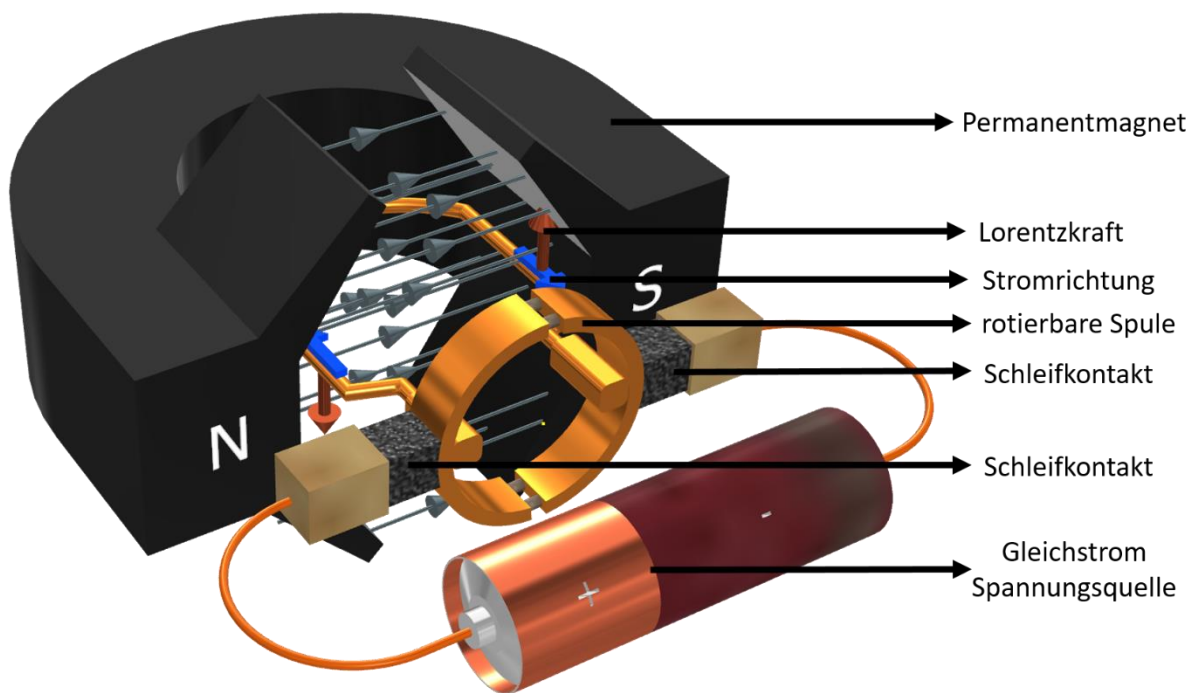


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung eines Gleichstrommotors mit Permanentmagneten sowie eine über Schleifkontakte betriebene rotierende Spule.

Über eine Gleichstromspannungsquelle fließt Strom durch eine rotierende Spule, die sich in einem konstanten Magnetfeld eines Permanentmagneten befindet. Nach dem Induktionsgesetz wirkt auf einen stromdurchflossenen Leiter in einem Magnetfeld eine Kraft, die als Lorentzkraft bezeichnet wird. In der Abbildung 4-3 ist diese als roter Pfeil gekennzeichnet, wodurch eine Rotationsbewegung der Spule generiert wird. Ein konstanter Stromfluss mit Umpolung zwischen Spannungsquelle und Spule wird mittels Schleifkontakte gewährleistet, bei denen es sich zumeist um sogenannte Kohlebürsten handelt. Der mechanische Abrieb der Kohlebürsten begrenzt die Lebensdauer des Motors, so dass sie in der Regel austauschbar montiert sind. Ebenso sollte der Betrieb eines Motors innerhalb der spezifizierten Kenndaten erfolgen, um Beschädigungen zu vermeiden. Die abgegebene Leistung  $P$  eines Motors ist definiert aus dem Produkt des Drehmomentes  $M$  sowie der Drehgeschwindigkeit  $\omega$ :

$$P = M \omega \quad 4-37$$

Die dafür benötigte Aufnahmeleistung bildet das Produkt aus Spannung  $U$  und Stromstärke  $I$ . Dies kann unter Berücksichtigung beteiligter Widerstände  $R$  und der Selbstinduktivität der Spule  $L$  mithilfe des Ohmschen Gesetzes in erster Näherung für Elektromotoren umgeschrieben werden zu:

---

$$P = U I \quad 4-38$$

$$U = (R + \omega L) I \quad 4-39$$

$$P = \frac{U^2}{(R + \omega L)} \quad 4-40$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 4-37 führt dies zu:

$$M\omega = \frac{U^2}{(R + \omega L)} \quad 4-41$$

Eine Umstellung von Gleichung 4-41 zur Spannung ergibt:

$$U^2 = M\omega R + ML\omega^2 \quad 4-42$$

Unter der Annahme, dass der Innenwiderstand  $R$  relativ gering ist, kann besonders bei höheren Drehgeschwindigkeiten angenommen werden, dass eine Verdoppelung der Spannung bei gleichbleibendem Drehmoment zu einer annähernden Verdopplung der Drehgeschwindigkeit führt. Dadurch ließe sich mit einer Regulation der Spannung die Drehgeschwindigkeit des Bürstenmotors regulieren. Eine lineare Spannungsregelung bei höheren Strömen erzeugt allerdings hohe Verlustleistungen im Regelungsteil. Deswegen ist eine Regelung einfacher und verlustärmer zu realisieren, wenn die Versorgungsspannung und somit der Strom kurzfristig ein- und ausgeschaltet bzw. getaktet wird. Wenn die Schaltfrequenz hoch im Vergleich zur Drehzahl des Motors ist, bleibt aufgrund der Massenträgheit die Drehzahl trotzdem kontinuierlich. Wird das Tastverhältnis zwischen Ein- und Ausschalten variiert, verändert sich ebenfalls die Drehzahl des Motors. Dieses Verfahren wird Pulsweitenmodulation (PWM) genannt. In Abbildung 4-4 ist ein sich periodisches wiederholendes PWM-Signal abgebildet, dass die Leistung eines Motors von 100% um jeweils 25% verringert.

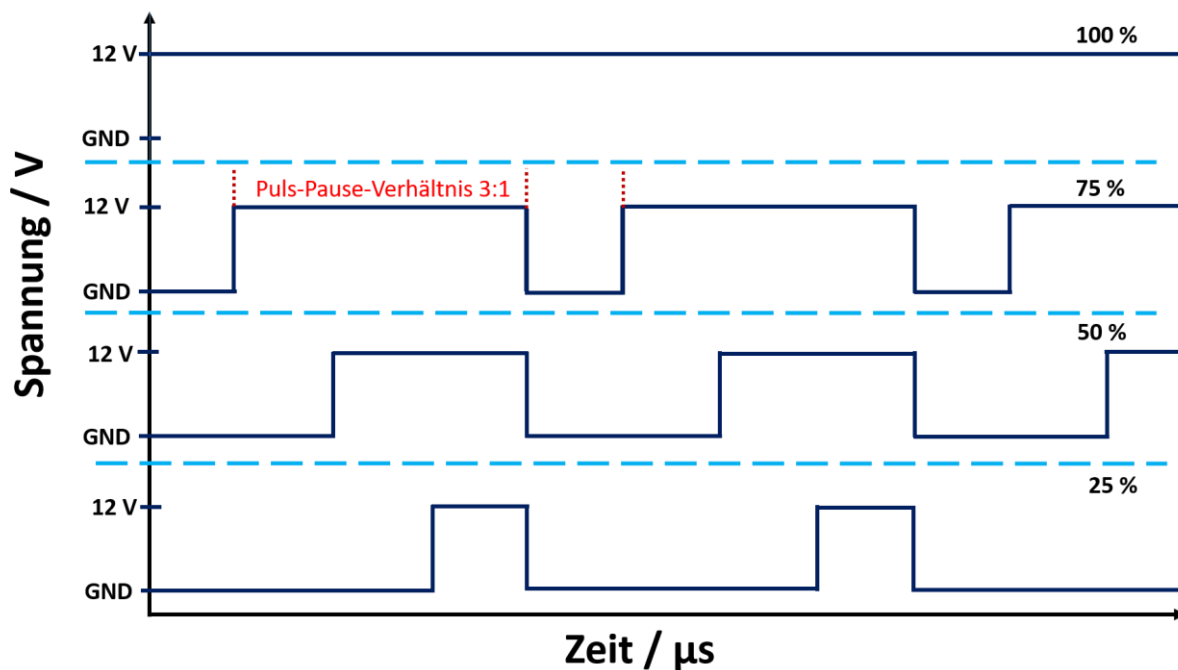


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung einer Pulsweitenmodulation (PWM)-Signals für vier verschiedene Fälle durch eine Auftragung der Spannung gegen die Zeit. Obwohl in jedem Fall eine maximale Spannung von 12 V generiert wird, entspricht die mittlere Spannung 12 V, 9 V, 6 V, und 3 V.

Über das schnelle Schalten im Mikrosekunden-Bereich wird keine stockende, sondern eine konstante Motorbewegung gewährleistet. Generiert wird das PWM Signal mit einstellbarem Tastverhältnis mittels eines Microcontroller wie bspw. das *UNO Board R3* von *Arduino*, dessen digital erzeugter einstellbarer Wertebereich zwischen 0 und 255 liegt. Der gewählte DC-Motor zeigt bei einer eingestellten Versorgungsspannung von 11,0 V eine maximale Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 rpm. Mittels eines PWM Signals lässt sich im Idealfall die Rotationsgeschwindigkeit mit einer Genauigkeit von  $3000 \text{ rpm}/256 = 12 \text{ rpm's}$  einstellen. Sollten höhere Rotationsgeschwindigkeiten benötigt werden, ließen sich diese durch eine Erhöhung der einstellbaren Versorgungsspannung erreichen. Da der gewählte Microcontroller weder die Spannung noch den benötigten Strom für den Motor liefern kann, wurde eine elektronische Schaltung aufgebaut, die dazu in der Lage ist (Abbildung 4-5).

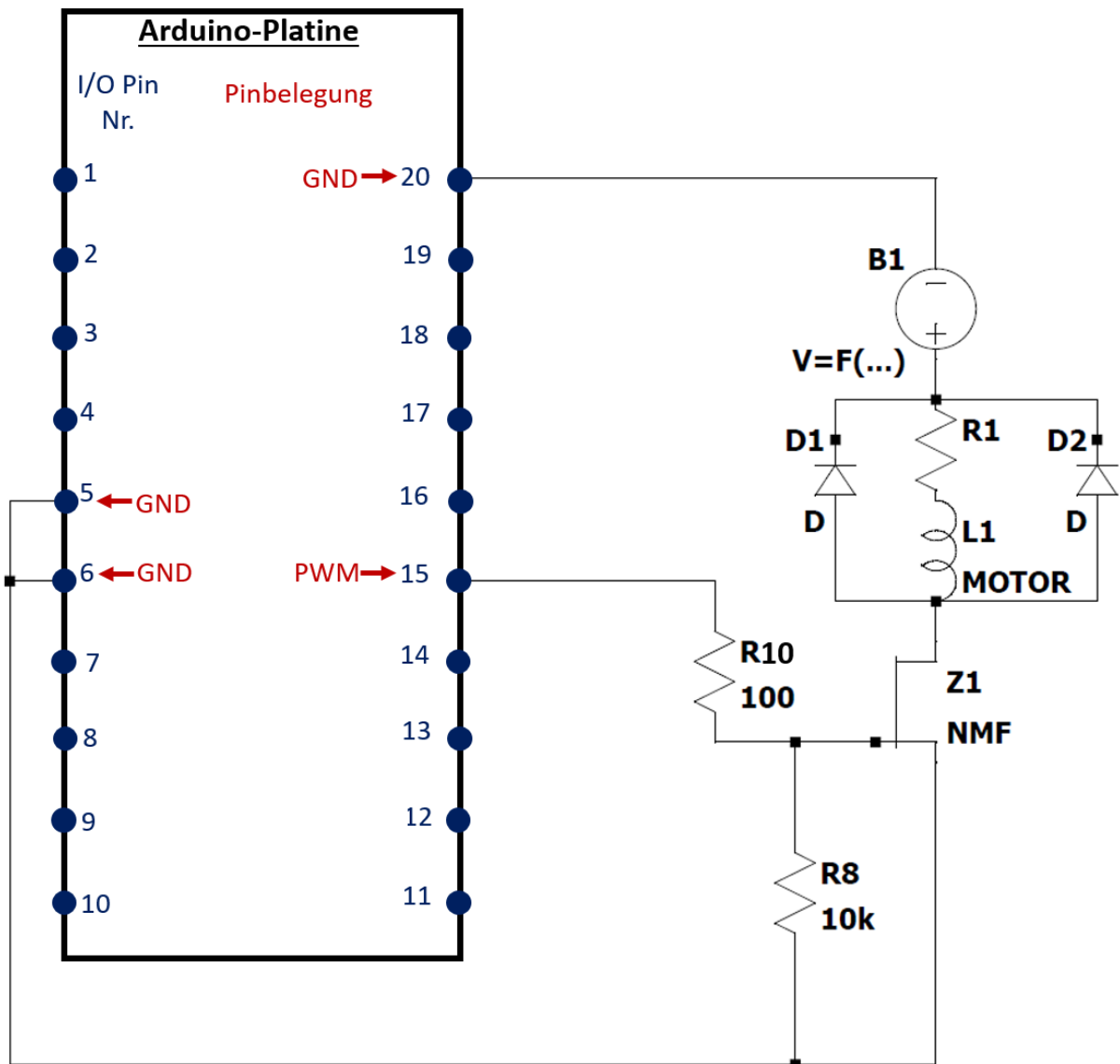


Abbildung 4-5: Technischer Schaltplan zum Ansteuern eines DC-Motors mittels eines PWM Signals eines Arduinoboards. Die Stromversorgung des Motors L1 wird durch das Netzteil B1 gewährleistet.

Abbildung 4-5 zeigt den Teilschaltplan der Platine zur Ansteuerung des DC-Motors (dargestellt als Wicklungsinduktivität L1 mit den Innenwiderstand R1) mittels eines PWM-Output Signals der Arduino-Platine. Das digitale PWM Signal des Arduinos von Pin 15 wird über den Vorwiderstand (100  $\Omega$ ) zur Strombegrenzung sowie eines Pull down Widerstands (10 k $\Omega$ ) um Störsignale entgegenzuwirken zum Gate-Anschluss eines Metall-Oxid-Feldefeffekttransistors (Mosfet) geführt, der als elektronischer Schalter fungiert. Bei einer steigenden Flanke des vom Arduino generierten Signals am Gate Pin vom Mosfet wird ab einer Schwellspannung der Widerstand zwischen dem Drain und Source Anschluss des Halbleiters von über 100 M $\Omega$  auf unter 100 m $\Omega$  verringert, sodass der fließende Strom den Motor L1 drehen lässt. Fällt die

Spannung vom Arduino wieder unter einen Schwellenwert, steigt der Widerstand um mehrere Größenordnungen, sodass der Stromfluss unterbrochen wird. Bei der Wahl des Mosfet Baustein gilt es zu beachten, mit welchen Schwellenwertbereichen und Arbeitsgeschwindigkeiten sich der elektronische Schalter realisieren lässt.

Drehzahländerungen bei einem Motor erzeugen nach dem Induktionsgesetz induzierte Spannungen, die den Mosfet als elektronischen Schalter beschädigen können. Darum muss bei der Auswahl des Mosfets auf eine ausreichende Durchbruchspannung geachtet werden. Negativ induzierte Ströme, die zu einem negativen Durchbruch des Mosfet führen können, werden über die beiden Leistungsdioden D1 und D2 kurzgeschlossen. Mit dieser Schaltung lässt sich über eine digitale Eingabe im Wertebereich zwischen 0 und 255 ein entsprechendes PWM Signal vom Arduino erzeugen, der die Drehgeschwindigkeit des Motors reguliert. Zur Vermeidung der durch den Motor und der Trägerplatte erzeugten Vibrationen, wird ein robuster Aufbau aus Aluprofilen, sowie schwingungsdämpfenden Füßen konstruiert (siehe Abbildung 4-6).

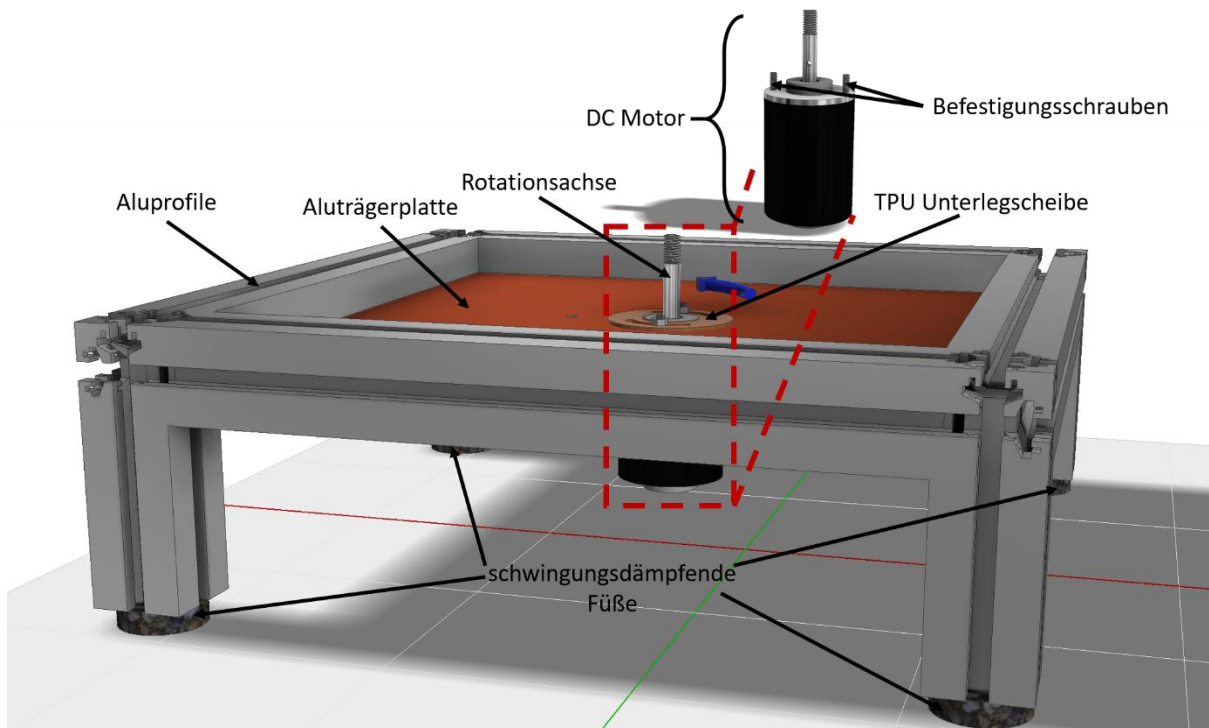


Abbildung 4-6: Schematischer Aufbau für die Montage eines DC-Motors für einen schwingungsgedämpften Betrieb.

Der Motor wird an einer 4 mm dicken Aluplatte mittels zweier M4 Muttern geschraubt, wobei anstelle von Unterlegscheiben ein 3D-gedrucktes thermoplastisches Elastomer verwendet wird. Die vielfache Masse des mechanischen Aufbaus im Vergleich zur drehenden Masse des Motors lassen sich Schwingungen weitestgehend unterdrücken. Am Ende der Drehachse des Motors befindet sich ein M8 Gewinde zur Befestigung eines Objektträgers.

---

## b) Geschwindigkeitskontrolle

Die Drehgeschwindigkeit des Motors lässt sich über die in Kapitel 4.2.1 a) beschriebene PWM Ansteuerung des Motors über den Arduino durch die digitale Eingabe eines Wertebereichs von 0-255, sowie über die eingestellte Spannung der Spannungsquelle B1 verändern. Die sich einstellende reale Rotationsgeschwindigkeit des Motors soll mithilfe eines digitalen Eingangs am Arduino gemessen und digital angezeigt werden. Dazu wird ein elektrisches Signal bei einer definierten Position der Motordrehachse benötigt. Zwei technische Lösungen bieten sich dafür an:

- Befestigung eines Dauermagneten auf die Rotationsachse des Motors, sowie eine feste Installation eines Hallsensors auf der Trägerplatte, der die Änderung des Magnetfeldes registriert und als elektrisches Spannungssignal ausgibt.
- Installation einer Lichtschranke auf der Trägerplatte, sowie Befestigung eines optischen Unterbrechers auf der Rotationsachse.

Beide Methoden wurden in dieser Arbeit realisiert und hinsichtlich ihrer Eignung evaluiert. Dabei ergab sich, dass das Signal des Hallsensors üblicherweise längere Signalanstiegs- und Abfallzeiten im Vergleich zu den Gabellichtschranken aufweist, so dass bei Kurzzeitmessungen und niedrigen Drehzahlen sich eine höhere Ungenauigkeit (*Jitter*) in den Messergebnissen zeigt.

Bei einer Gabellichtschranke handelt es sich um ein optoelektrisches System, das die Unterbrechung eines infraroten Lichtstrahls registriert und dies als ein elektrisches Signal ausgibt, wodurch es in seiner Funktionsweise einem Optokoppler ähnelt (Abbildung 4-7).

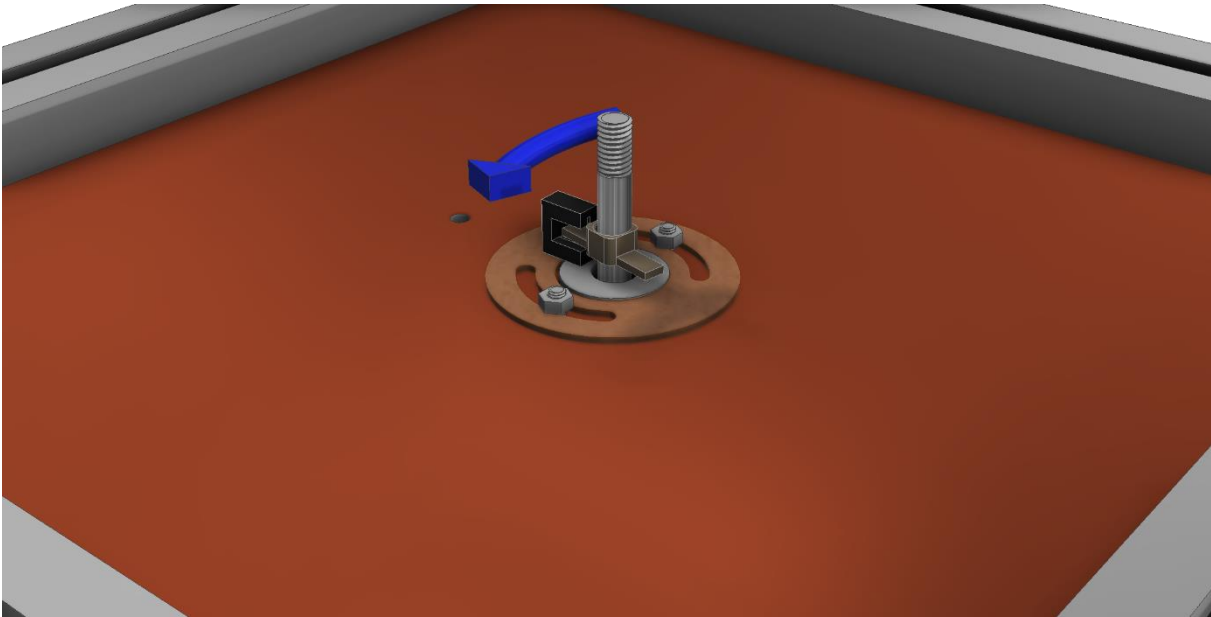


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung zur Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit mittels eines Lichtschrankensystems. Dafür ist eine Gabellichtschranke (schwarz) fest auf der Aluplatte befestigt. Zwei auf der Drehachse befestigten Flügelunterbrecher passieren jeweils kurzzeitig die im schwarzen Bauteil befindliche Lichtschranke bei jeder Umdrehung.

Eine Infrarotleuchtdiode der Gabellichtschranke sendet ihr gebündeltes Licht zu einem Fototransistor, dessen PN-Übergang durch das auftreffende Licht leitfähig wird. Durch den nun niederohmigen Transistor kann Strom fließen. Wird das Lichtsignal unterbrochen, ist der PN-Übergang des Fototransistors nicht mehr leitfähig, wodurch kein Stromfluss mehr stattfindet. Die erzeugte Spannungsänderung einer steigenden Signalflanke wird vom Arduino registriert und die Zeit zwischen zwei Spannungsänderungen gemessen. Diese ist umgekehrt proportional zur Drehzahl des Motors. Die dazugehörige Schaltung ist schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt:



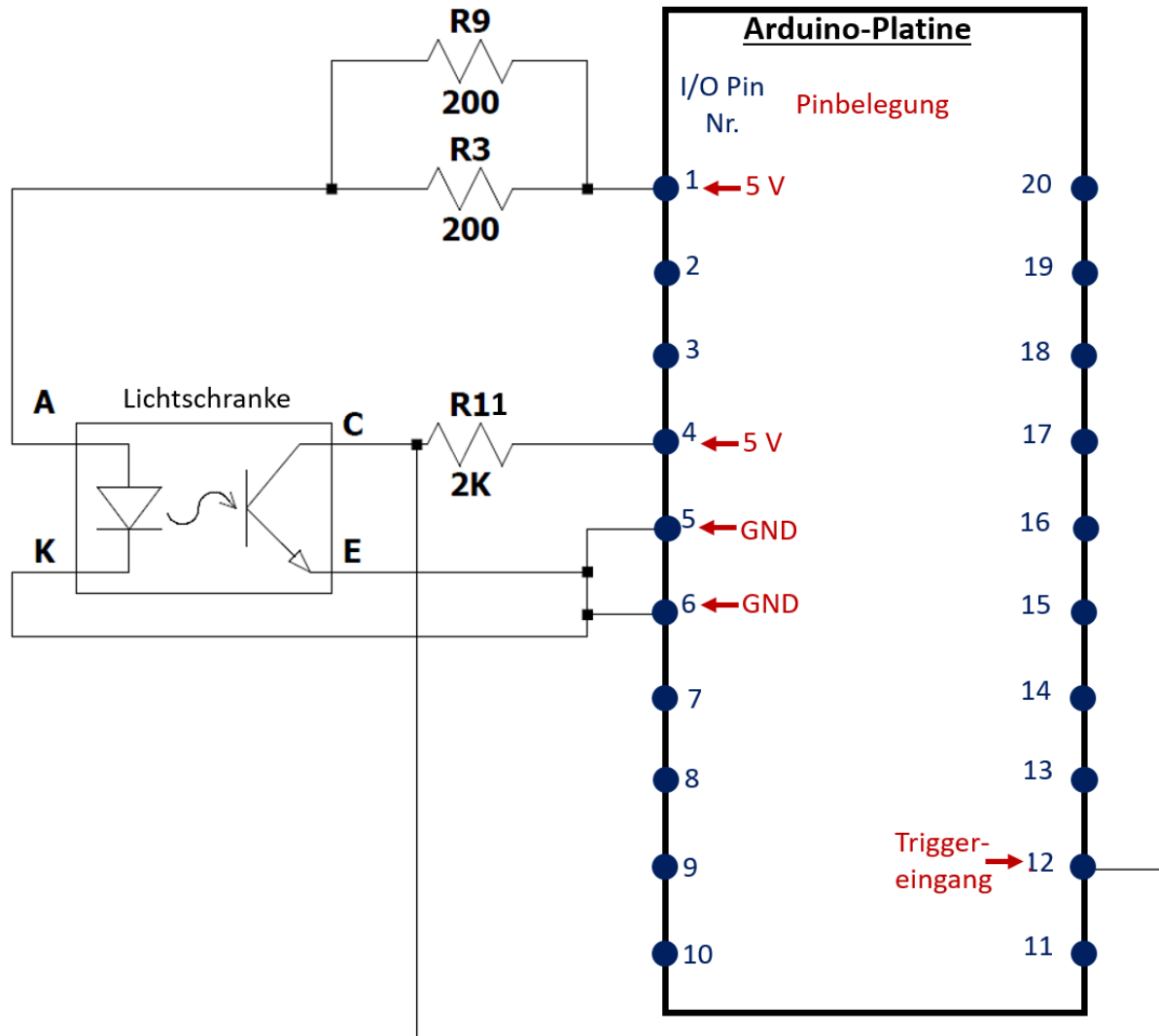


Abbildung 4-8: Schaltplan zur Kontrolle der Motorgeschwindigkeit mittels einer Gabellichtschranke, deren Versorgungsspannung, sowie die Verarbeitung der digitalen Signale durch eine Arduino Platine erfolgt.

Die Gabellichtschranke besitzt vier Anschlüsse mit der Bezeichnung A (Anode), K (Kathode) für die Leuchtdiode sowie C (Collector) und E (Emitter) für den Fototransistor. Die elektrische Beschaltung der Lichtschranke wird so gewählt, dass sie mittels der 5 V Versorgungsspannung der Arduino- Platine betrieben werden kann, wobei der Vorwiderstand für den Fototransistor 2 k $\Omega$  beträgt, und für die Leuchtdiode 100  $\Omega$  (Parallelschaltung zweier 200  $\Omega$  Widerstände). Das Signal des Fototransistors wird zum Trigger-Eingang (Pin12) der Arduino Platine geleitet.

### c) Triggersignal zur Kamera

Zwei Methoden sind für eine Livebeobachtung eines bewegten Körpers mittels einer Kamera denkbar:

- Die Kamera und der zu beobachtende Gegenstand bewegen sich im gleichen Koordinatensystem.
- Bei einem ruhenden Kamerasystem erfolgt die Bildaufnahme eines rotierenden Körpers immer bei dem gleichen Drehwinkel mit einer Belichtungszeit, welche kurz im Vergleich zur Drehbewegung ist.

Da eine rotierende Kamera bei hohen Drehgeschwindigkeiten eine große technische Herausforderung darstellt, wurde das ruhende Kamerasystem realisiert.

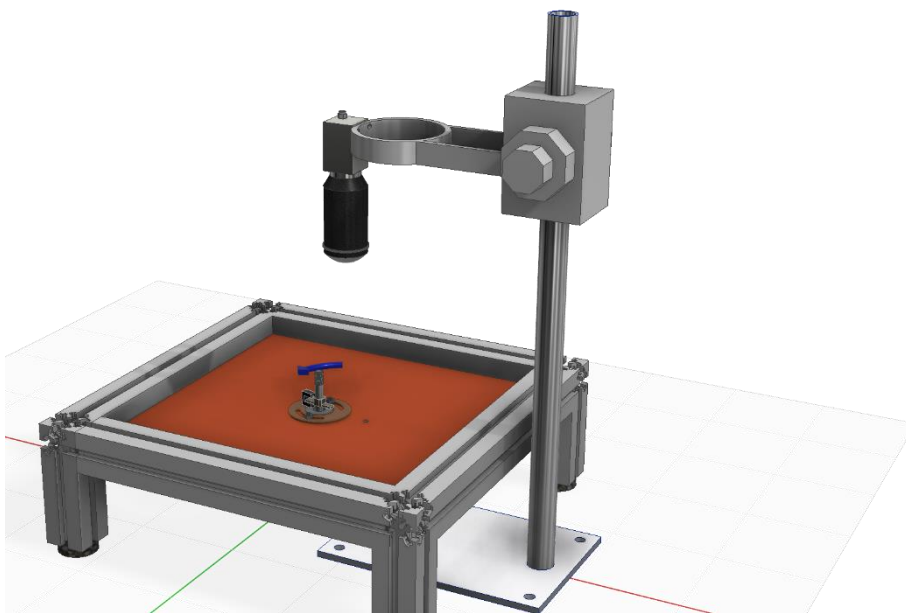


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung der Positionierung des mechanisch entkoppelten Kamerasystems vom Rotationsaufbau.

Dafür werden die mittels Gabellichtschranke generierten Signale nicht nur für die Geschwindigkeitskontrolle durch den Arduino verwendet, sondern die Signale ebenso zur Kamera geleitet. Ziel ist es, dass nach jedem sogenannten Triggersignal, ein Bild von der Kamera aufgenommen wird. Dafür wird eine Kamera benötigt, die eine externe Bildtriggerung erlaubt und verarbeitet. Zu diesem Zweck kommt eine Industriekamera der Firma Baumer (VCXU-91M) zum Einsatz. Abbildung 4-10 zeigt die elektrischen Anforderungen an das externe Triggersignal.

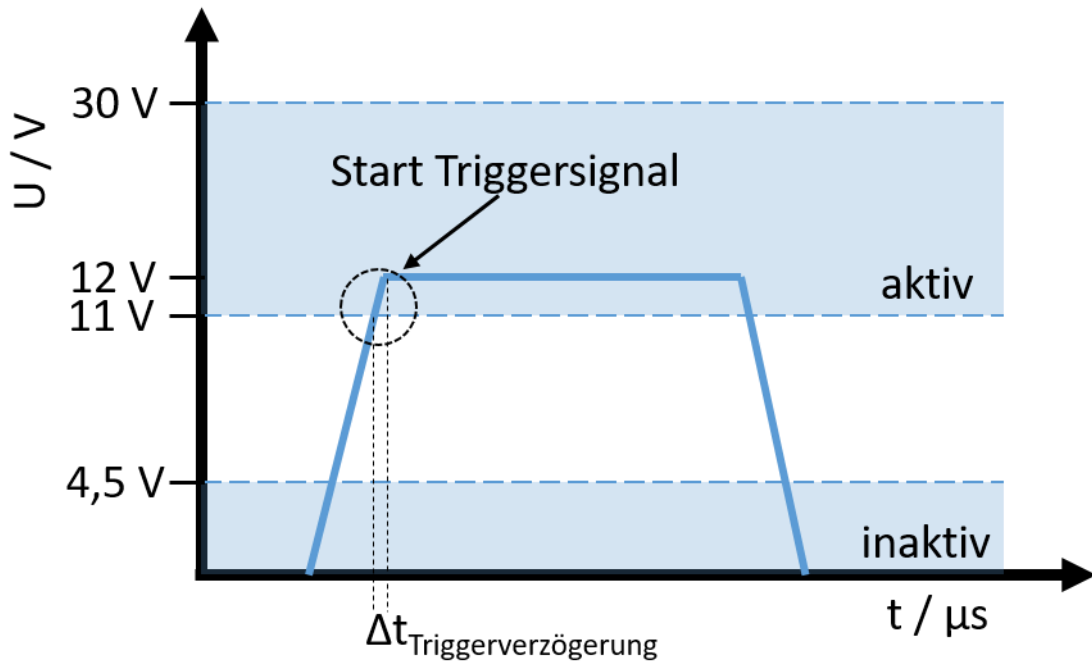


Abbildung 4-10: Auftragung eines Spannung/Zeit Diagramms für ein extern getriggertes Bild der Industriekamera VCXU 91M der Firma Baumer. Ein Triggersignal ist gültig, wenn die Spannung größer als 11 V ist. Um ein erneutes Triggersignal zu erhalten, muss die Spannung zwischenzeitlich weniger als 4,5 V betragen.<sup>[135]</sup>

Um die höhere Triggerspannung von mindestens 11 V für die Kamera zu erhalten, ist eine wie in Abbildung 4-11 gezeigte Signalanpassung von der mit 5 V betriebenen Gabellichtschranke notwendig:

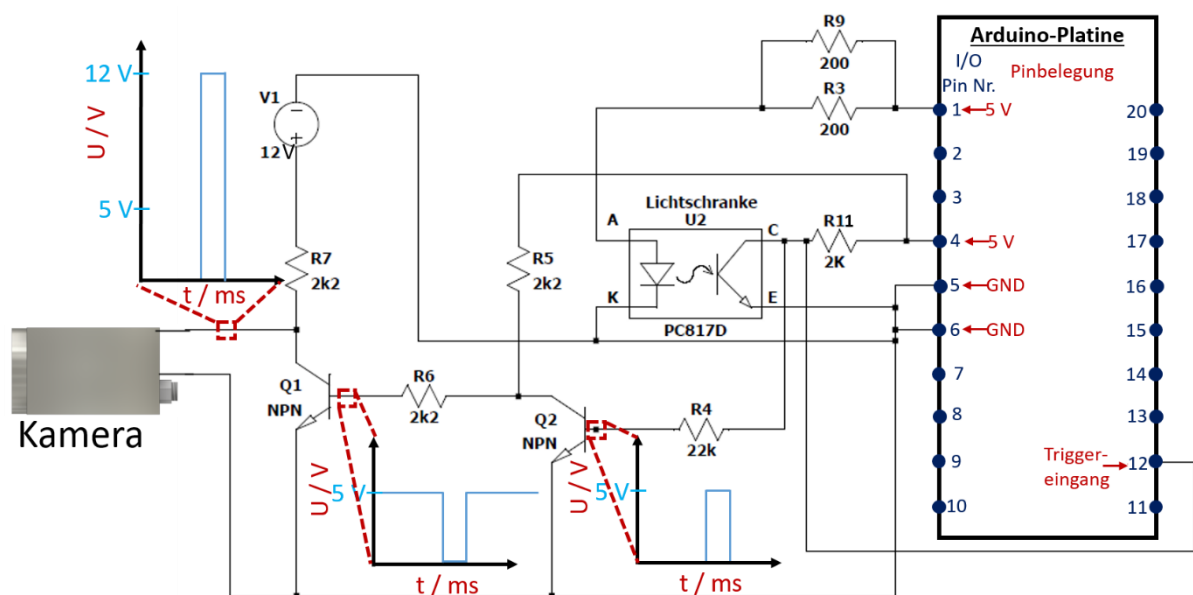


Abbildung 4-11: Technischer Schaltplan, um aus dem 5 V Signal der Lichtschranke ein 12 V Triggersignal für die Kamera zu generieren.

---

Unter Zuhilfenahme zweier Transistoren, die als Schalter fungieren, sowie einer weiteren 12 V Spannungsquelle wird das 5 V Signal von der Lichtschranke in ein 12 V Signal umgewandelt. Dafür wird die Spannung am Pin C der Lichtschranke abgegriffen und mittels eines Widerstandes (22 k $\Omega$ ) zur Basis eines npn-Transistors geführt (Q2). Am Collector des Transistors Q2, bzw. an der Basis von Q1 wird das invertierte Triggersignal der Gabellichtschranke erzeugt, allerdings noch mit einem 5 V Pegel. Am Collector des Transistors Q1 erhält man das Ursprungssignal der Gabellichtschranke jetzt aber mit einem Signalpegel von 12 V als Trigger-Eingangssignal für die Kamera.

#### d) Ansteuerung des Motors über Matlab

Durch die in Kapitel 4.2.1 a) und Kapitel 4.2.1 b) eingeführten Aufbau- und Schaltpläne wird der Arduino Platine als Eingangssignal die aktuelle Rotationsgeschwindigkeit übermittelt und als Ausgangssignal die Motorgeschwindigkeit durch ein PWM Signal reguliert. Da der Arduino über einen USB-Anschluss zu einem Computer verfügt, lassen sich über ein im Arduino Paket enthaltenen Monitorprogramm Daten zur Arduino Platine schicken. Mit der Eingabe eines Wertes im Bereich von 0-255 wird die Rotationsgeschwindigkeit des Motors eingestellt. Über ein numerisches Display des Arduino Boards oder über den Anschluss eines Oszilloskops lässt sich die eingestellte Rotationsgeschwindigkeit beobachten und über eine manuelle Eingabe am Computer anpassen. Dies bedarf jedoch einer unablässigen Kontrolle der Rotationsgeschwindigkeit und ggf. Anpassung des PWM Output Signals, da es sich zeigte, dass bei gleichem PWM Eingabewert aber geringe Masseänderungen des Objektträgers (Wasserzugabe bzw. -verluste) unterschiedliche Drehzahlen zu sehen waren. Auch bei längerer Laufzeit des Versuches und der dadurch höheren Eigenerwärmung des Motors und der damit einhergehenden Änderung des Innenwiderstands zeigte sich eine *Drift* in der Drehzahl.

Deshalb wurde ein Software Programm entwickelt, das automatisch die „Ist“-Geschwindigkeit ausliest, diese mit der Soll-Geschwindigkeit vergleicht und ggf. bei Abweichungen die Rotationsgeschwindigkeit über den PWM Steuerungswert anpasst. Diese Geschwindigkeitsregelung wird über das Computer Programm Matlab entworfen und realisiert. Abbildung 4-12 zeigt das Flussdiagramm der unter Matlab laufenden Software.

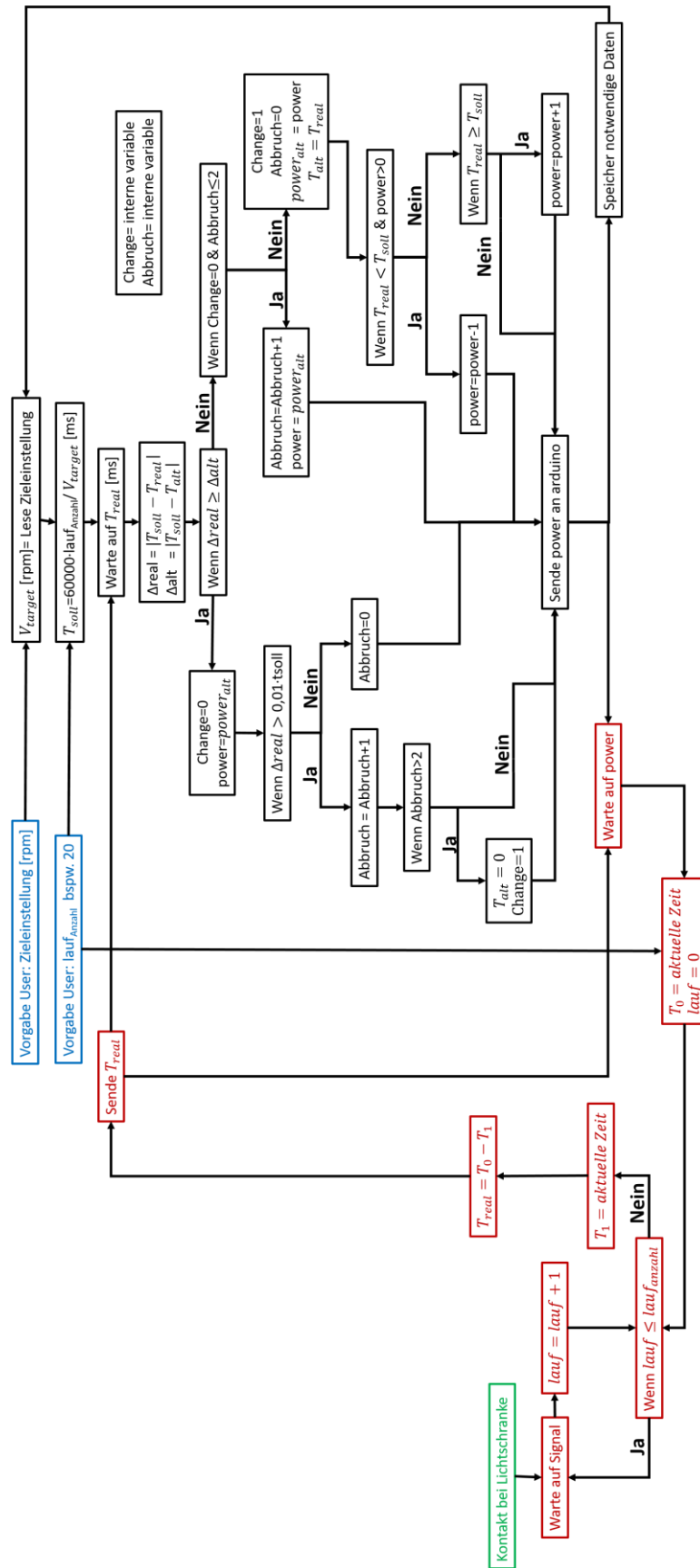


Abbildung 4-12: Flussdiagramm der verwendeten Regelungssoftware für die Kontrolle der Rotationsgeschwindigkeit des Motors.

Zunächst wird die Soll-Einstellung der Geschwindigkeit in Umdrehungen pro Minute (rpm) eingelesen, woraus die Zeit in Millisekunden berechnet wird, die der Motor für bspw. 20 Triggersignale, bzw. 10 Umdrehungen brauchen würde. Die Zeitintegration über mehrere Umdrehungen hat den Vorteil, dass sich die Genauigkeit der Zeitmessung erhöht und die Stabilität der Regelschleife besser wird. Die Arduino Platine misst die Zeit für eine vorgegebene Anzahl von Umdrehungen und überträgt den Wert zur Matlab Software. Hier wird die Differenz zwischen dem Ist-Wert und dem Soll-Wert gebildet und je nach Ergebnis ein neuer PWM Wert berechnet und zur Arduino Platine übertragen. Wenn kein Anpassungsbedarf besteht, wird der Wert konstant gehalten. Nach jeder Regelungsschleife werden alle signifikanten Daten für die Nachverfolgung gespeichert und in Form eines Livegraphen über Matlab auf dem Monitor des Computers dargestellt. Danach beginnt die Schleife wieder von vorne. Die beiden internen Variablen „Change“ und „Abbruch“ wurden aufgrund des nicht immer echtzeitfähigen Ablaufes des Matlab Programmes eingeführt, um plötzlich auftretende Regelüberschwinger abzufangen.

#### e) Fazit für den technischen Aufbau der Rotationsanlage

In den Kapiteln 4.2.1 a), b) und c) wurden die Schaltpläne skizziert, um einen Gleichstrommotor mit einem PWM Signal eines Microcontrollers anzusteuern, die reale Drehgeschwindigkeit zu messen, sowie ein Triggersignal zu einer Kamera zu generieren. Um diese drei Eigenschaften auf einer Platine zu integrieren, ist folgender Schaltplan entwickelt worden:

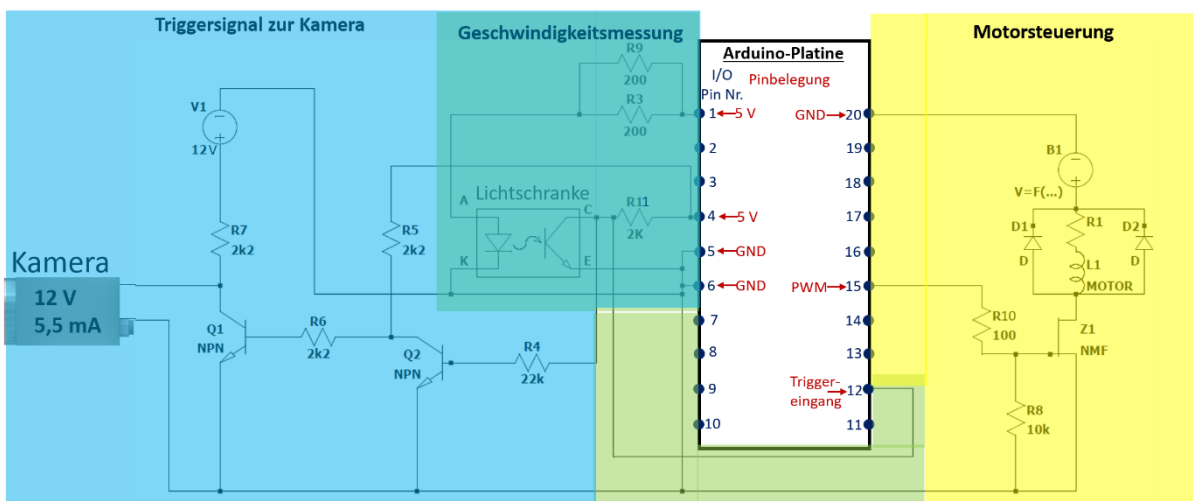


Abbildung 4-13: Technischer Schaltplan der aufgebauten Platine zum Ansteuern des Motors, der Kamera sowie zur Kontrolle der realen Rotationsgeschwindigkeit. Die unterschiedlichen Bereiche sind farblich markiert. Gelb für die Motoransteuerung, grün für das Inputsignal der von der Lichtschranke generierten Rotationsgeschwindigkeit und blau für das Triggersignal zur Kamera.

Die drei unterschiedlichen Funktionen sind farblich (gelb für die Motorsteuerung Kapitel 4.2.1a), grün für die Geschwindigkeitsmessung via Lichtschranke Kapitel 4.2.1 b), blau für das Triggersignal zur Kamera Kapitel 4.2.1 c)) in der Abbildung 4-13 markiert. Durch ein entsprechendes Matlab Programm, das die Signale der Lichtschranke verarbeitet und auf deren Grundlage mit einem PWM-Signal den Motor ansteuert, lassen sich beliebige Geschwindigkeitsprofile für den DC-Motor verwirklichen.

#### 4.2.2. Kamerasystem

Wie in Kapitel 4.2.1 c) dargelegt, existieren für eine Echtzeitaufnahme der Fluidynamik unter Rotationsbedingung zwei Möglichkeiten der Montage des Kamerasystems. Aus technischen Gründen wird das fest installierte Kamerasystem, welches sich entkoppelt von der Rotationsanlage befindet, gewählt. Dieses lässt sich in vier Einheiten unterteilen und ist in Abbildung 4-14 dargestellt:

- Befestigungseinheit
- Kamera
- Optik
- Belichtungssystem

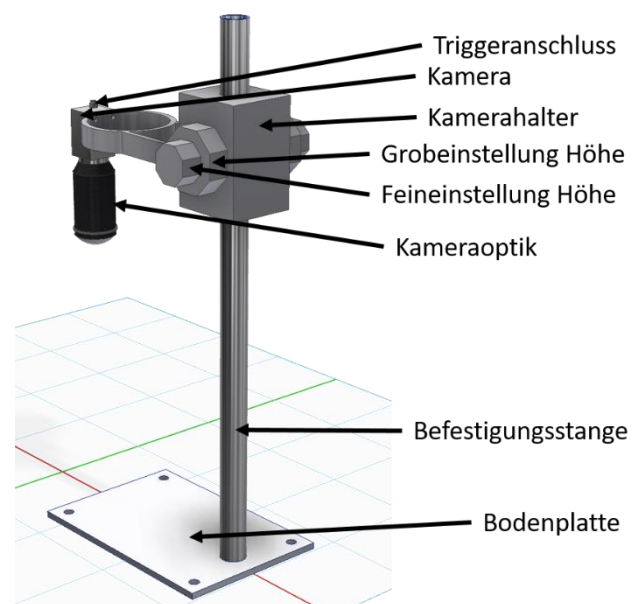


Abbildung 4-14: Schematische Darstellung eines fest installierten Kamerasystems, zur Beobachtung einer rotierenden Disk.

---

## a) Aufbau der Kamera und Optik

Die Kamera soll orthogonal oberhalb der Rotationsdisk installiert werden, um Verzerrungseffekte zu vermeiden. Zusätzlich soll das System von der Rotationsanlage mechanisch entkoppelt sein, sodass Vibrationen, die ggf. durch den Motor erzeugt werden, sich nicht auf die Bildaufnahmen der Kamera auswirken. Damit der Aufbau des Kamerasystems stabil steht, wird eine rechteckige Bodenplatte, deren Längsseite sich parallel zu der Kamera befindet, montiert. Verbunden sind die beiden Elemente über ein stabiles Aluminiumrohr, das fest auf die Bodenplatte geschweißt ist. Verbunden wird die Kamera mit dem Aluminiumrohr mittels eines Fokussierarms, der sowohl über Grob- als auch Feineinstellung in der z-Achse verfügt und dadurch eine präzise Fokussierung gewährleistet. Die Belichtungseinheit sollte über einen extern triggerbaren ‚global‘ Shutter anstelle eines ‚rolling‘ Shutters verfügen. Die beiden verschiedenen Verschlusstypen, die die Belichtung des Sensors regeln, unterscheiden sich insoweit, dass ein *global* Shutter die gesamte Sensorfläche gleichzeitig, während ein *rolling* Shutter einzelne Zeilen bzw. Spalten des Sensors sequentiell belichtet.

Allgemein besitzen Kameras mit *rolling* shutter Belichtung eine verbesserte Bildqualität mit höherer Auflösung als im Vergleich zu *global* shutter Typen im gleichen Preissegment. Die sequenzielle Belichtung führt allerdings bei bewegten Objekten zu Verzerrungen, welche bei einer Beobachtung einer Rotationsdisk mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten sich als sehr nachteilig erweist. Um die durch die Rotationsbewegung generierte Unschärfe möglichst gering zu halten, sollte die Kamera auch eine möglichst kurze Belichtungszeit aufweisen, worauf detaillierter im folgenden Kapitel eingegangen wird. Durch die kurze Belichtungszeit und der damit einhergehenden geringen Lichtmenge muss die Quantenausbeute, sei es für das gesamte optische Spektrum oder lediglich für einen definierten Wellenlängenbereich, für den Sensor sehr effizient sein. Dadurch werden Farbkameras ausgeschlossen und monochromatische Kameras bevorzugt.

Zusätzlich sollte die Kamera über einen externen Triggeranschluss verfügen, sowie einen Triggerausgang für Stoboskopie-Aufnahmen. Die Voreinstellungen, die Ansteuerung der Kamera, aber ebenso das Speichern der Bilder soll vorzugsweise mittels eines USB-Anschluss über einen Rechner erfolgen. Die aufgenommenen Bilder und dadurch der Sensor sollen vorzugsweise ein rechteckiges Format aufweisen mit einer möglichst hohen Auflösung. Wünschenswert ist ein Wechselobjektiv in einem gängigen Format wie bspw. *C-Mount*, sodass verschiedene Objektive verwendet werden können. Die größtmögliche Schnittmenge der



geforderten Eigenschaften wird von der verwendeten Industriekamera der Firma *Baumer* mit der Bezeichnung *VCXU-91M* erfüllt.

Das zu wählende Objektiv, welches für eine neun Megapixel Kamera nutzbar sein sollte, muss in der Lage sein, eine Hälfte der Rotationsdisk aufzunehmen und zugleich die Auflösung einer Papierfaser gewährleisten. Wenn von einer Papierfaserbreite von  $20\text{-}30\ \mu\text{m}$  ausgegangen wird und die Kamera durch den Sensor 4096 pixel in Längsrichtung aufnimmt, sollte ein rechteckiger Bereich von knapp 6 cm Kantenlänge scharf abgebildet werden, was dem Radius einer kommerziellen CD entspricht. Als passendes, den Anforderungen gerechtes, Objektiv erwies sich das *FL-BC2518-9M*, welches auf eine Nähe von bis zu 10 cm an das Objekt platziert werden kann.

### b) Belichtungssystem (getriggert)

Durch die Nutzung einer Kamera mit einem ‚global‘ Shutter, der den Bildsensor zeitgleich belichtet und nicht sequentiell, wird ein Bewegungsfehler, der durch die Belichtung selber generiert wird, vermieden. Der physikalische Effekt der Unschärfe eines bewegten Objektes bleibt allerdings bestehen, wie es in Abbildung 4-15 illustriert und mittels zweier Photographien veranschaulicht wird:

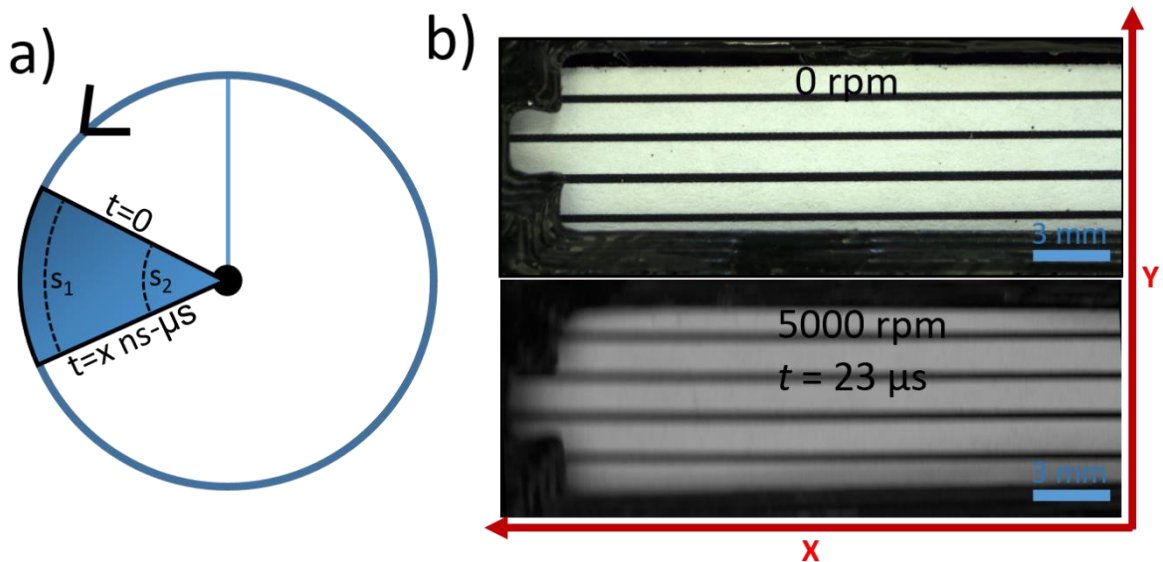


Abbildung 4-15: a) Schematische Darstellung des physikalischen Effekts der Bewegungsverzerrung eines bewegten Objektes, sowie b) zwei Photographien auf denen der Effekt beobachtet werden kann, indem längs aufgedruckte Streifen bei 0 rpm und 5000 rpm auf einer Disk aufgetragen sind. Die Verschlusszeit der Kamera beträgt  $23\ \mu\text{s}$ .

---

Verzerrungen in radialer Richtung bei konstanter Winkelgeschwindigkeit lassen sich über den unterschiedlichen Radius zum Mittelpunkt und der dadurch resultierenden abweichenden Geschwindigkeiten erklären. Die Geschwindigkeit  $v$  in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  und dem Radius  $r$  ist dabei folgendermaßen definiert:

$$v = \omega r$$

Illustriert werden die dadurch entstehenden unterschiedlichen Wegstrecken durch die Skizze in Abbildung 4-15, bei der die zurückgelegte Wegstrecke von  $s_1$  aufgrund der höheren Geschwindigkeit bei konstanter Zeitspanne größer ist als bei  $s_2$ . Die Auswirkungen der entstehenden Bewegungsunschärfe wird in den zwei Photographien von Abbildung 4-15 deutlich, bei denen die Längsstreifen eines ruhenden Papierstreifens mit einem bei 5000 rpm drehenden Papierstreifen verglichen werden. Bei der Annahme eines Koordinatensystems, bei dem sich der Ursprung im Zentrum befindet und die x-Achse parallel zu den Streifen verläuft, wird die Zunahme der Unschärfe unter Rotationsbedingung mit zunehmendem Abstand zum Mittelpunkt beobachtet, wobei sich diese ausschließlich in y-Richtung auswirkt. Dadurch ergeben sich als Einflussfaktoren die Rotationsgeschwindigkeit, der Abstand zum Mittelpunkt sowie die Belichtungszeit. Die ersten beiden Einflussfaktoren sind in der Regel vom Versuchsaufbau vorgegeben, sodass zur Verringerung der Bewegungsunschärfe sich die Verkürzung der Belichtungszeit anbietet. Dazu muss jedoch genügend Licht auf den Sensor gelangen, damit noch aussagekräftige Bilder entstehen.

Technisch lässt sich dies über zwei verschiedene Möglichkeiten realisieren, entweder mit Kameras mit extrem kurzen Belichtungszeiten oder durch Nutzung des Stroboskope-Effektes über kurze Lichtblitze. Kommerziell erwerbbar Kameras mit kurzen Belichtungszeiten unterhalb von  $1 \mu\text{s}$  und zugleich Bildsensoren mit hoher Pixelzahl sind sehr kostspielig, weswegen die Methode der Stroboskopie bevorzugt wurde. Ein weiterer Vorteil der Stroboskopie liegt in der geringeren Wärmeentwicklung im Vergleich zu einer anderweitig notwendigen Dauerbeleuchtung. Da die Lichtblitze synchron zur Aufnahme der Kamera sein müssen, wird ein Triggersignal von der Kamera oder von der Gabellichtschranke benötigt. Da die ausgewählte Kamera über einen 5 V Triggerausgang für externe Blitzgeräte verfügt, wurde diese Option gewählt. Im kommerziellen Bereich wurden keine Blitzgeräte gefunden, die eine ausreichende Lichtintensität im Nanosekundenbereich und einer Folge von bis zu 100 Lichtblitzen pro Sekunde (entspricht einer Drehzahl von 6000 rpm) bietet, sodass eine Eigenentwicklung notwendig wurde. Die Anforderungen, die an die Lichtquelle gestellt werden, sind ein schnelles Ansprechverhalten im Nanosekundenbereich und eine hohe Lichtintensität bei einer möglichst geringen Wärmeentwicklung. Die Wahl fiel auf einer COB (Chip on Board)-



LED dürfen deutlich höhere Ströme benutzt werden, so lange die gepulste Verlustleistung kleiner 10 W beträgt. Bei Strompulsen in dem Bereich vom  $1 \mu\text{s}$  ist die Induktivität der LED Zuleitung der begrenzende Faktor in der Stromhöhe, die nur zum Teil von dem speziellen  $22 \mu\text{F}$  Kondensator kompensiert werden kann. Bei der Positionierung der LED auf der Rotationsanlage sind zwei Positionen denkbar:

- Auflicht
- Durchlicht

Bei der Auflichtmethode wird die LED oberhalb des rotierenden Probenträgers installiert, wobei über Reflektionen das Licht zum Sensor der Kamera gelangt. Beim Durchlichtverfahren befindet sich die LED in z-Richtung unterhalb der Kamera und rotierenden Disk. Die Transparenz/Opazität des zu beobachtenden Teils des Probenträgers einschließlich des Substrates muss ausreichend sein, sodass genügend Licht bis zur Kamera gelangt. Im Regelfall reicht beim Durchlicht eine geringere Lichtmenge zur Beleuchtung aus als im Vergleich zur Auflicht-Methode, da bei einer Beleuchtung parallel zur Kamera verlustreichere Streuungseffekte zum Tragen kommen. Der Anlagenaufbau ist in Abbildung 4-17 dargestellt:

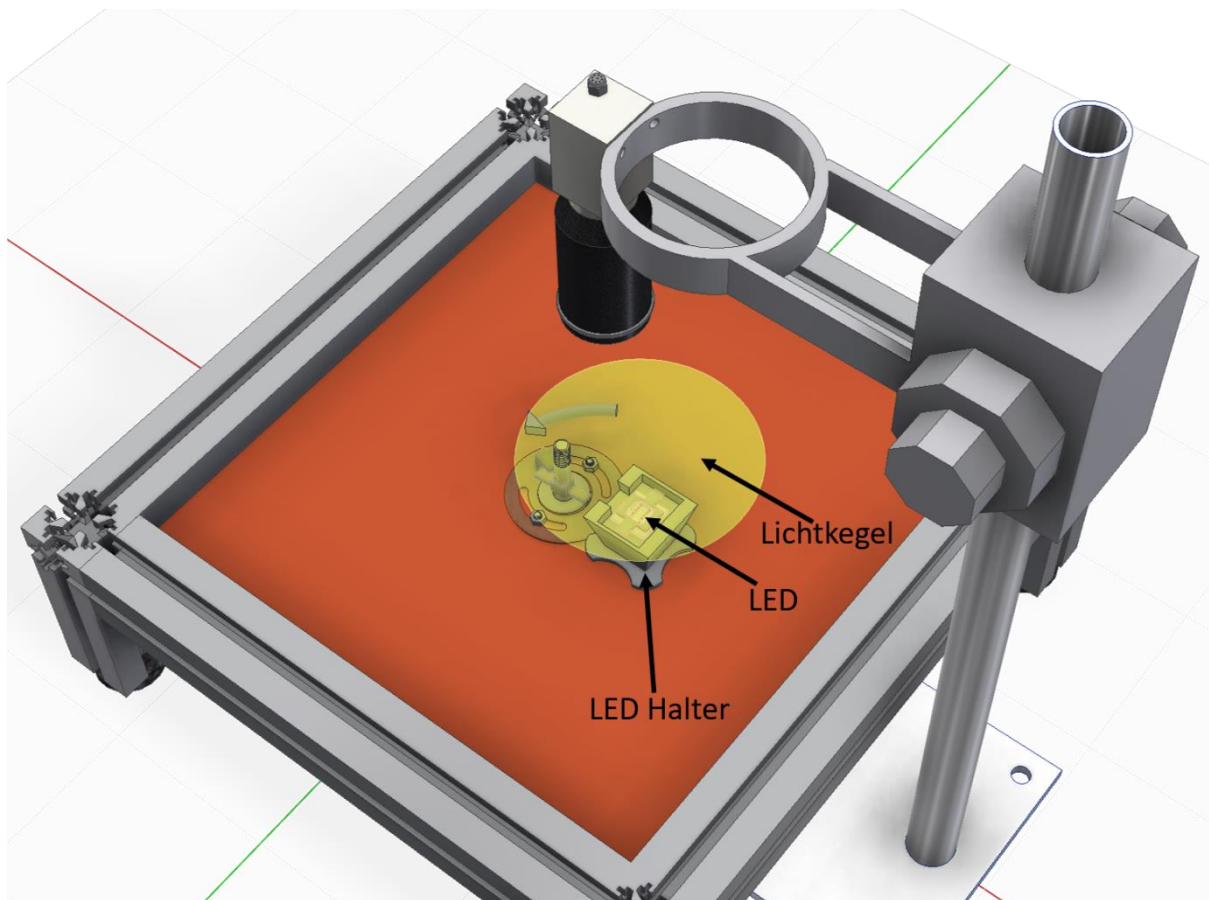


Abbildung 4-17: Schematische Darstellung einer im Durchlichtverfahren installierten LED, die über die Kamera getriggert wird.

---

### 4.2.3. Rotationsdisk

Die Rotationsdisk soll als Probenträger der benetzbaren (porösen) Substrate fungieren und folgende Anforderungen erfüllen.

- Symmetrisch zum Mittelpunkt
- Sichere Montagemöglichkeit mit der Motorachse
- Hohe Festigkeit
- Geringe Gesamtmasse
- Fluiddichtigkeit auch bei hohen Drehgeschwindigkeiten
- Bereitstellen eines „endlosen“ Fluidreservoirs am Rande der Disk
- Auffüllbares Fluidreservoir während der Rotationsbewegung
- Sichere Befestigungsmöglichkeit des Substrates auch bei hoher Drehzahl
- Ungehinderte Durchsicht auf das benetzbare hydrophile Substrat
- Wiederverwendbarkeit

Unter Rotationsbedingungen treten, wie in Kapitel 2.3 dargelegt, große Kräfte auf, wobei die Position der Disk in dem Versuchsaufbau über eine 8 mm Schraubverbindung an der Motorachse gehalten wird. Damit eine möglichst geringe Belastung auf das Lager des DC-Motors wirkt, soll der Träger in seinem Masseschwerpunkt an der Rotationsachse befestigt werden. Der Masseschwerpunkt wurde per Design mit einem CAD Tool auf den Drehpunkt festgelegt, indem das Design einer Seite gespiegelt wurde. Eine homogene Dichteverteilung ist durch den Einsatz eines 3D Druckers gewährleistet. Bei höheren Drehzahlen werden Unwuchten im Träger durch Vibrationen am Motor und in seiner Aufhängung sichtbar. Damit eine Materialveränderung keine Schwerpunktsverschiebung während der Messung bzw. nach einer Vielzahl von Experimenten erzeugt, soll das verwendete Material eine hohe Festigkeit bei gleichzeitig möglichst geringer Masse aufweisen. Letzteres ist auch aus Sicherheitsgründen von Relevanz. An das Design der Disk wird die Anforderung gestellt, ein Fluidreservoir zu integrieren, welches in der Lage ist, selbst bei Geschwindigkeiten von bis zu 6000 rpm dicht zu sein. Positioniert werden soll das Fluidreservoir am Rand der Disk, von welchem aus das poröse Substrat in Richtung Rotationsachse positioniert wird. Da der Fluidfluss auf dem benetzbaren Substrat durch das Fluidreservoir gespeist wird, würde sich im Laufe des Versuches die Kontaktlinie des Fluids zunehmend zurückziehen, wodurch eine Bestimmung der Fluidstrecke beeinträchtigt wird. Um dies zu vermeiden, soll eine Vorrichtung entworfen werden, mit der regelmäßig das Wasserreservoir während des Rotationsexperiments aufgefüllt werden kann. Für eine Bestimmung der Fluidstrecke auf dem Substrat ist es unerlässlich, dass dieses fixiert wird, wobei zu beachten ist, dass keine weiteren Grenzflächen entstehen, die einen Einfluss auf den Fluidfluss haben können. Dasselbe gilt für die Auflagefläche, an denen keine

---

kapillargetriebenen Effekte auftreten sollen. Da eine Vielzahl an Substraten untersucht werden soll, ist eine Wiederverwendbarkeit der Rotationsdisk von Vorteil, weshalb eine feste Verklebung einzelner Teile zu vermeiden ist.

Als Material, welches leicht aber trotzdem eine hohe mechanische Stabilität bei gleichzeitig guter Bearbeitungsmöglichkeit aufweist, wurde Copolymer Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) ausgewählt. Dieses weist zwar nicht die Stabilität und Dichtigkeit im Vergleich zum Metall Aluminium auf, besitzt aber eine signifikant geringere Dichte und lässt sich mittels eines Filaments 3D-Druckverfahren herstellen. Eine vollständige Wasserdichtigkeit des in einem Schicht- für Schicht Verfahren hergestellten Rotationskörpers wird durch eine kurze Behandlung in ein Tetrahydrofuran (THF)-Bad erzielt. In diesem wird das ABS-Filament angelöst und im anschließenden Trocknungsprozess fest mit den umgebenden Schichten verbunden.

Mittels 3D-Druck können innere Hohlräume generiert, sowie Anpassungen schnell umgesetzt und getestet werden. Um die oben angeführten Bedingungen zu erfüllen, wurde folgendes Design einer Rotationsdisk entworfen, welches in verschiedenen Perspektiven sowie Querschnitten dargestellt wird (Abbildung 4-18):



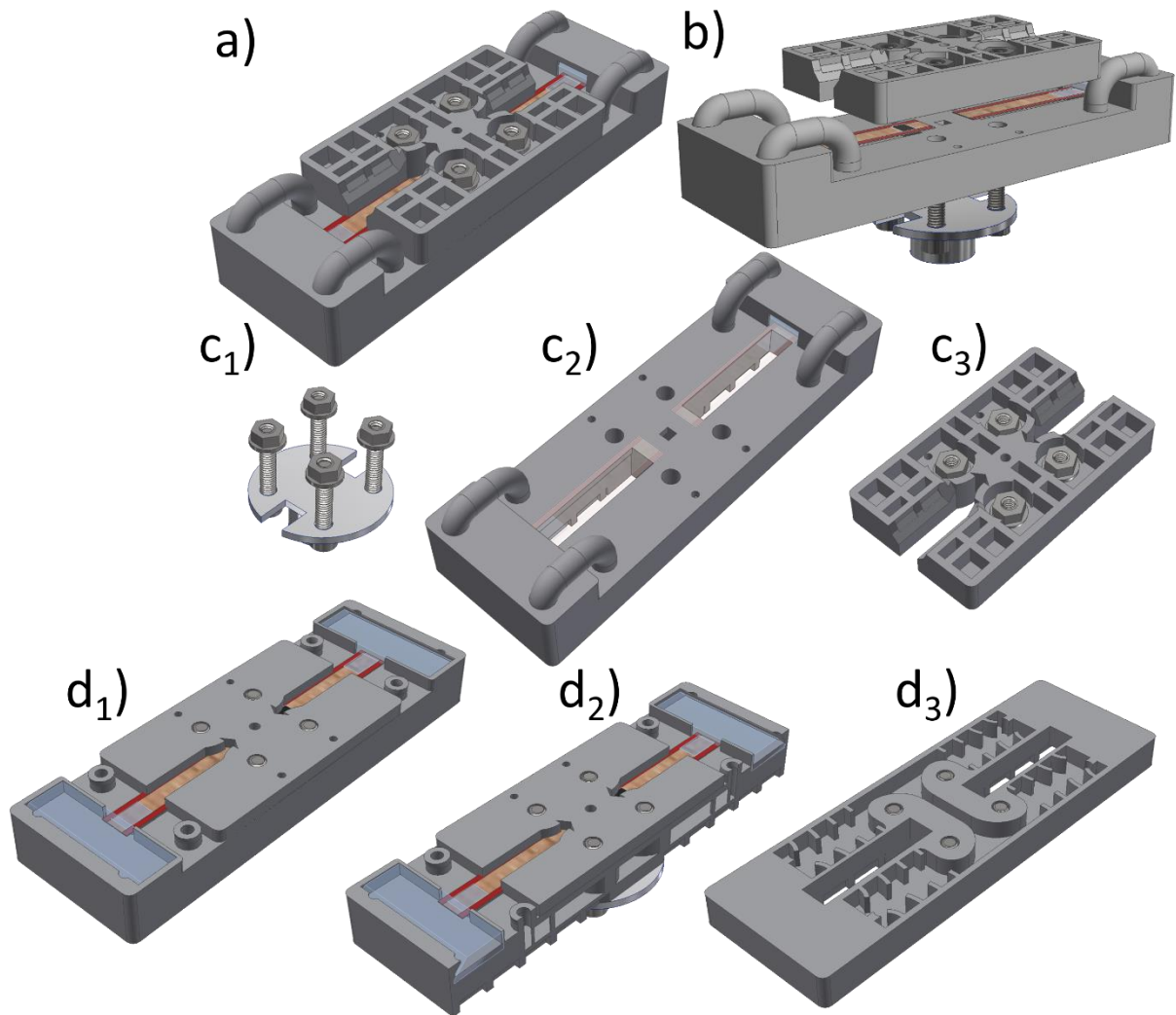


Abbildung 4-18: Schematische Darstellung der gesamten sowie einzelner Teile der Rotationsdisk aus unterschiedlichen Perspektiven und Querschnitten. a) Darstellung der montierten Rotationseinheit; b) Darstellung der in der z-Achse verschobenen Einzelteile;  $c_{1,2,3}$ ) Darstellung der drei verschiedenen Einzelteile, die zusammen die Rotationseinheit bilden;  $d_{1,2,3}$ ) Verschiedene Querschnitte durch die Rotationseinheit sowohl in der x-y-Achse sowie in der x-z-Achse.

Die gesamte Rotationseinheit besteht aus drei verschiedenen Einzelteilen:

- Gewindeteller (Material: Aluminium)
- Rotationsdisk (Material: ABS-Kunststoff)
- Klemmvorrichtung (Material: ABS-Kunststoff)

Da ein Gewinde im Kunststoff bereits nach wenigen Anwendungen verschleißt, wird ein Gewindeteller aus Aluminium angefertigt, welcher auf der Oberseite eine glatte Fläche und auf der anderen Seite ein 8 mm Gewinde aufweist. Dieser wird auf die Rotationsachse geschraubt, während auf der Oberseite zuerst die Rotationsdisk und dann die Klemmvorrichtung, bestehend

---

aus ABS, platziert werden. Zusammengehalten werden die Teile über vier Schrauben mit den entsprechenden Muttern. Für das nachfüllbare Wasserreservoir wird im Inneren der Disk ein Kanal-Kammersystem designt, durch das es ermöglicht wird, Wasser aus dem Inneren der Disk zum Fuß des Substrats zu leiten. Verbunden sind sie über ein Rohrsystem auf beiden Seiten, die wie ein Siphon einen Rückfluss verhindern. Diese Art der Konstruktion lässt sich nur durch den Einsatz eines 3D Druckers herstellen, da dreidimensionale Hohlräume und Übergänge sich nicht mit Frästeilen wasserdicht herstellen lassen. Die notwendige Wassermenge wird durch das Volumen des Reservoirs bestimmt, da sobald das maximale Fassungsvermögen erreicht ist, der Überschuss seitlich herausgeschleudert wird. An der Öffnung zum Reservoir bildet sich durch die Oberflächenspannung des Wassers eine präzise Grenzfläche, von der die Benetzung des Substrats erfolgt. Diese lässt sich durch Reflexion optisch beobachten unter Ausnutzung des Stroboskopeffekts im Durchlichtverfahren, wie es auf folgender Photographie in Abbildung 4-19 bei einer mit 1000 rpm drehenden Disk zu erkennen ist:



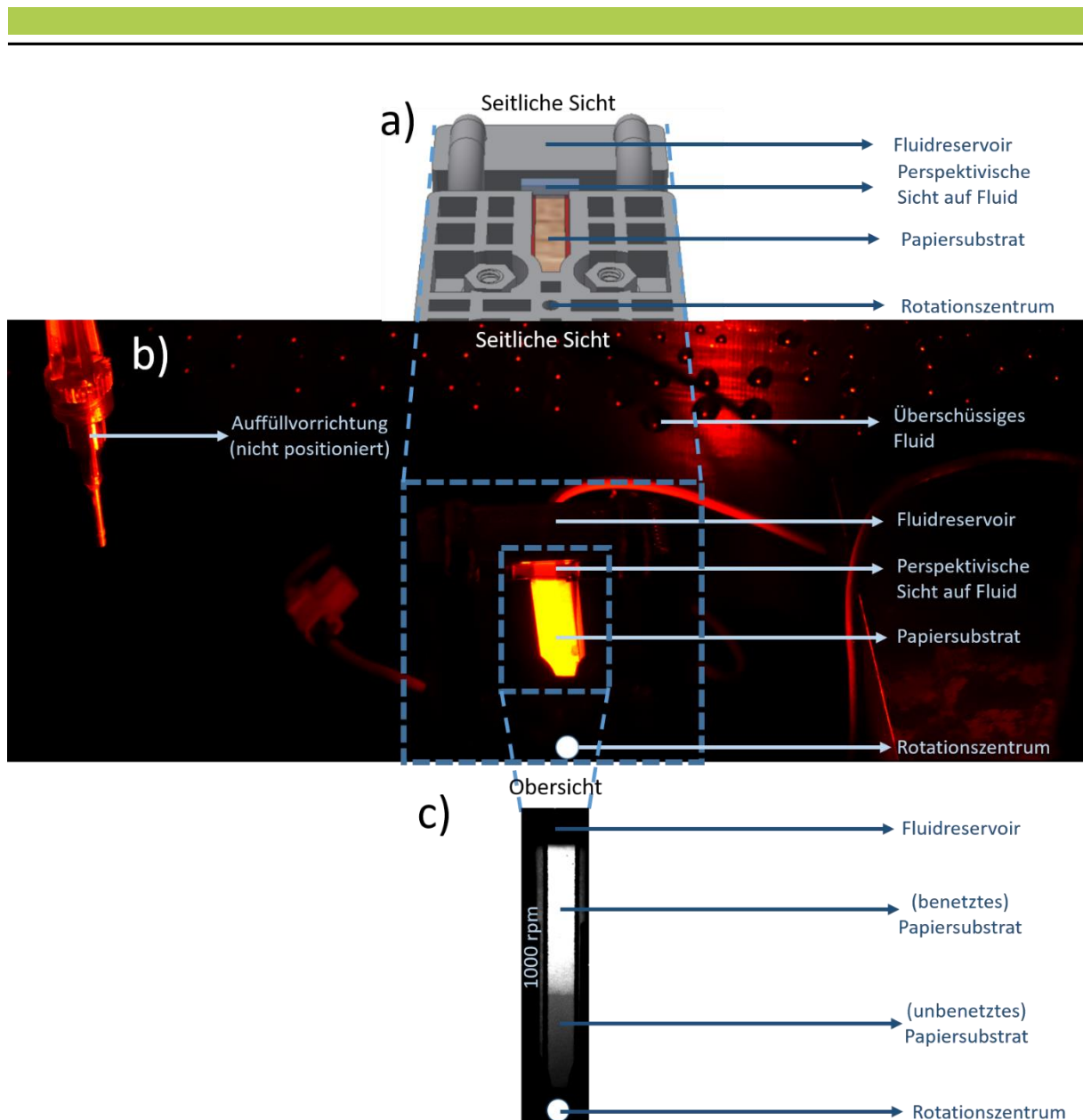


Abbildung 4-19: Darstellung von drei Abbildungen zum Einsatz der Rotationsdisk im Versuch aus zwei verschiedenen Perspektiven. a) schematische seitliche Darstellung der Rotationsdisk mit eingebautem porösen Substrat. b) Seitliche Photographie mit 1000 rpm drehenden Rotationseinheit unter Ausnutzung des Stroboskopeffekts mit an den Rändern fixiertes poröses Substrat. Die Ränder des Substrates sind mittels Wachsdruckerverfahren hydrophobiert. Das vollständig aufgefüllte Wasserreservoir lässt sich über die Reflexionen beobachten. c) Oberansicht vom mit 1000 rpm drehenden teilweise benetzten Papiersubstrat. Die Aufnahmekamera, welche oberhalb der Rotationsdisk montiert ist, protokolliert die Fluidbewegung indem diese mit der LED Beleuchtungseinheit im Durchlichtverfahren synchronisiert ist.

Zwischen Fluidreservoir und Zentrum der Disk befindet sich eine rechteckige Aussparung, auf dem das poröse Substrat platziert wird. Die Ränder des Substrats sind hydrophobiert, sodass diese in der Ebene, sowie Luft nach oben und unten die Grenzflächen bilden und dadurch einen gerichteten Fluidfluss in Richtung Rotationszentrum ermöglichen.

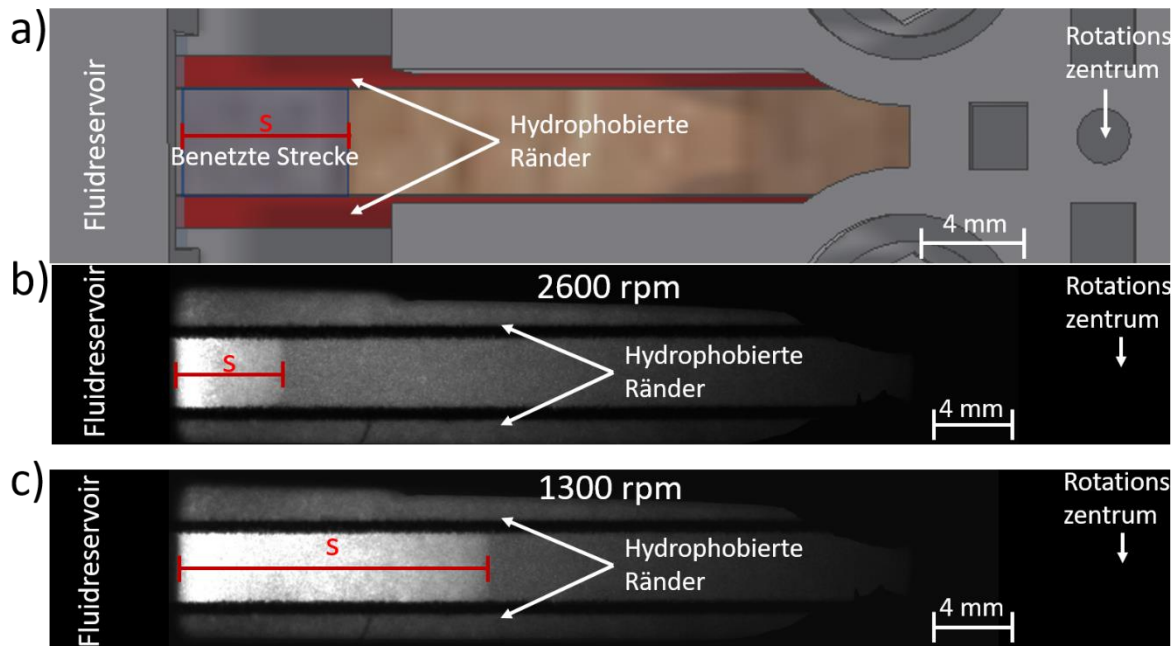


Abbildung 4-20: Darstellung des gerichteten Fluidflusses vom Rand in Richtung Rotationszentrum. a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus indem die hydrophobierten Teile des porösen Substrats rot gefärbt sind. b) und c) Photographische Aufnahmen eines Papiersubstrates bei 2600rpm (b) und 1300rpm (c), wobei die hydrophobierten Grenzflächen für einen verbesserten Kontrast schwarz gefärbt sind. Diese Abbildung ist angelehnt an die eigene Veröffentlichung im Rahmen des 17th Pulp and Paper Fundamental Research Symposia 2022.

Die Klemmvorrichtung hält das Substrat ausschließlich mit seinen hydrophoben Bereichen über die rechteckige Aussparung. Über vier Schraubverbindungen werden die einzelnen Einheiten miteinander verbunden.

Durch die Aussparung in der Rotationsdisk wird es darüber hinaus ermöglicht eine LED unterhalb zu platzieren, um Bilder im Durchlichtverfahren aufzunehmen. Da Substrate im benetzten Zustand eine veränderte Transmissionseigenschaft im Vergleich zum trockenen Zustand aufweisen, kann über eine darüber installierte Kamera das Fluidverhalten beobachtet werden. Das Substrat dient zugleich als Diffusor, sodass keine Überbelichtung des Kamerasensors erfolgt.

Befüllt werden können die Kammern der Fluidtanks in der Disk entweder separat über die vier kleineren Öffnungen am Rande der Disk oder über den größeren Zugang der sich mittig im Zentrum der Disk befindet. Mit einer zentral über die Rotationsachse platzierten Kanüle, die über eine Kunststoffleitung mit einer Spritze verbunden ist, kann auch unter Rotationsbedingungen eine Flüssigkeit nachgefüllt werden. Schematisch ist das Konstrukt in folgender Abbildung 4-21 dargestellt:

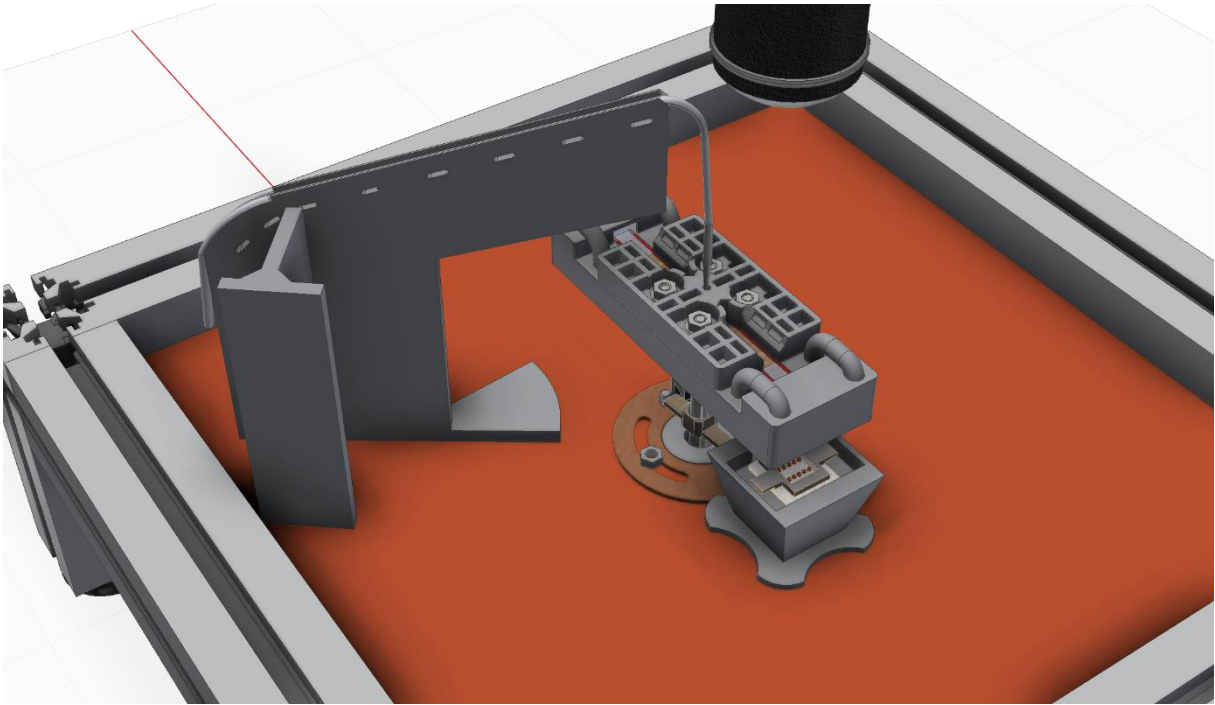
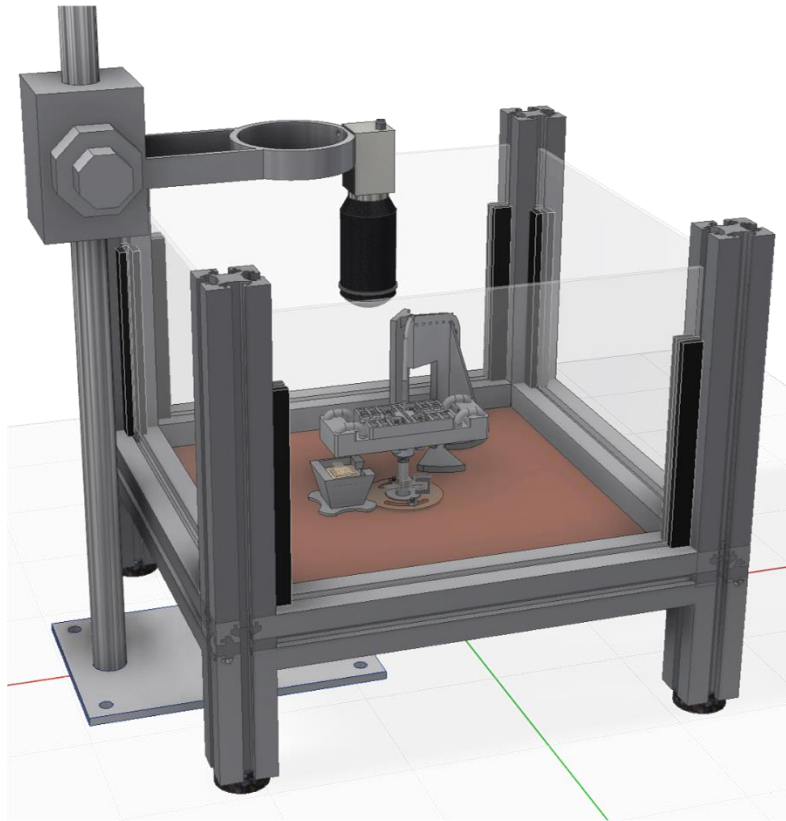


Abbildung 4-21: Schematische Zeichnung der Anlage mit Rotationsdisk, Optik der Kamera, LED im Durchlichtverfahren sowie die Vorrichtung zum Auffüllen des Flüssigkeitsreservoirs.

#### 4.2.4. Sicherheitsaspekte

Der Stroboskopeffekt zur Aufnahme scharfer Bilder weist den Nachteil auf, dass die schnell drehende Rotationseinheit ebenso für das menschliche Auge still zu stehen scheint. Um Unfälle, von unbedachtem Hineingreifen während eines laufenden Experimentes, vorzubeugen, werden zur Sicherung Plexiglasscheiben an allen Seiten installiert. Diese Sicherungsscheiben bieten gleichzeitig auch einen Schutz vor möglicherweise abgelösten Bauteilen, die bei hohen Drehzahlen unkontrolliert wegfliegen können. Die Befestigung der 4 mm dicken Plexiglasscheiben erfolgt mittels einer Klemmvorrichtung in den Aluprofilen, wie es schematisch in Abbildung 4-22 dargestellt ist:

a)



b)

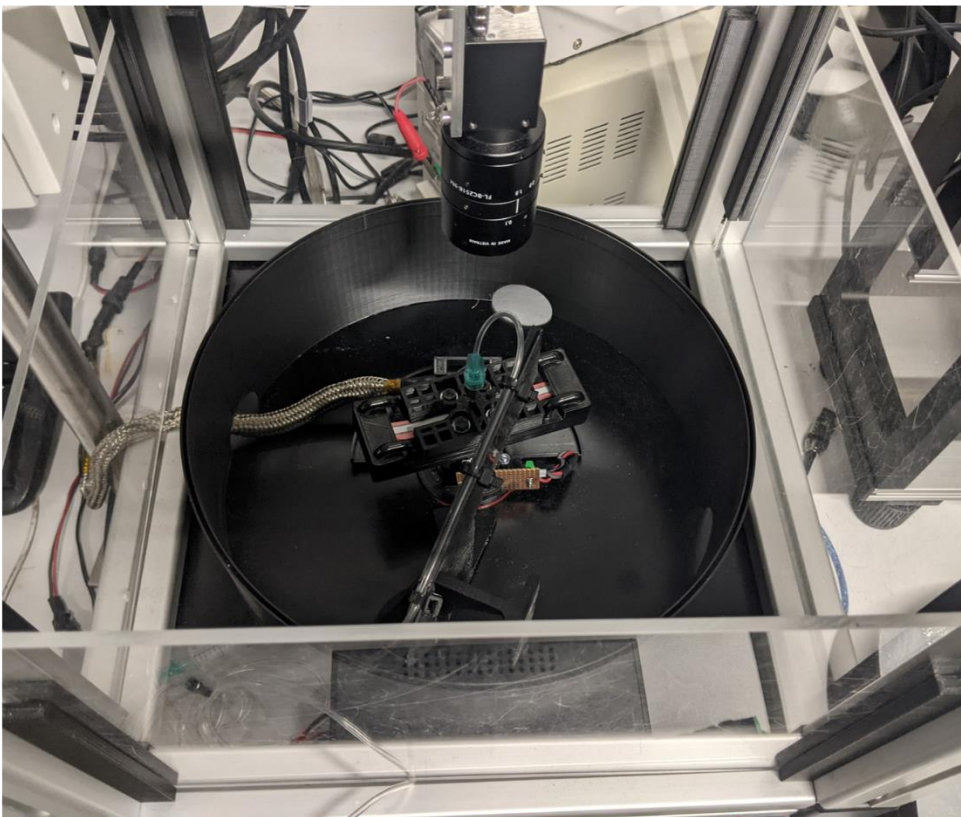


Abbildung 4-22: Finaler Aufbau des Rotationssystems einschließlich der Sicherheitscheiben, dargestellt als a) Schematische Zeichnung und b) Fotografie.

#### 4.2.5. Versuchsdurchführung sowie automatisierte Bildauswertung zur Bestimmung der Fluidodynamik

Durch die in Kapitel 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 beschriebenen Verfahren lassen sich Echtzeitbilder von einer rotierenden Disk bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten aufnehmen, auf denen durch die unterschiedlichen Lichtbrechungseigenschaften die fortschreitende Fluidik beobachtet werden kann. In der folgenden Abbildung 4-23 werden die Unterschiede von einer Auflichtaufnahme (Bild a) mit der eines im Durchlichtverfahren erstellten Bildes (Bild b) verglichen.

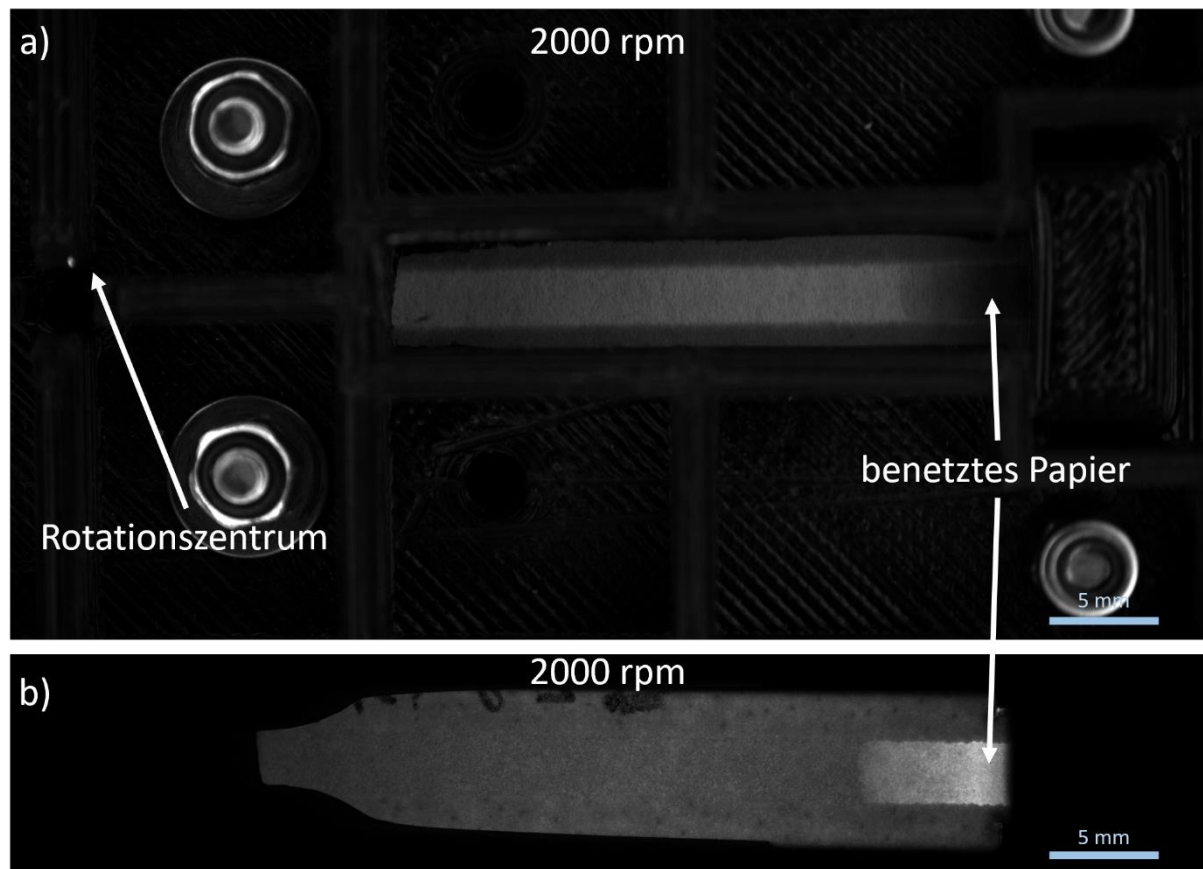


Abbildung 4-23: Vergleich zweier verschiedener Belichtungsmethoden für teilweise benetzte Papiere unter Rotationsbedingung, wobei a) eine Aufnahme im Auflicht- und b) eine im Durchlichtverfahren zeigt. Bei dem verwendeten Papiersubstrat handelt es sich um NBSK-Faserstoff mit einer Grammatur von 75 g/m<sup>2</sup>, welches an den Rändern mit Wachs beschichtet wurde.

Bei Auflichtbildern wird durch die Absorption des wässrigen Mediums weniger Licht in Richtung der Kamera zurückgestreut wie es bei trockenem weißem Papier der Fall ist, sodass die benetzten Bereiche dunkler erscheinen. Das veränderte Absorptionsverhalten durch das Wasser wird ebenso bei der Durchlichtmethode genutzt. Während das weiße Papier einiges des



eingestrahlt Lichts wieder zur LED zurückwirft, erhöhen die mit Wasser benetzten Teile des Papiers die Transmission, weswegen jene Stellen signifikant heller leuchten. Da dieses Verfahren einen höheren Kontrast verspricht, bei einer zugleich viel geringeren LED-Leistung, wird diese Methode gewählt. Nachteilig wirkt sich dabei aus, dass dadurch lediglich Bereiche sichtbar werden, wo sich eine Aussparung in der Rotationsdisk befindet. Des Weiteren lässt sich nur noch schwerlich zwischen hydrophoben (mit magentafarbenen Wachs beschichtete Fasern) bzw. dem hydrophilen Kanal im unbenetzten Zustand unterscheiden, weswegen in zukünftigen Substratproben die beiden Bereiche mittels eines lichtundurchlässigen schwarzen Randes kenntlich gemacht werden.

Zur Bestimmung experimenteller Fehler wird die Fluidodynamik zunächst bei elf verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten im Bereich von 2600-1000 rpm untersucht werden, wobei bei der höchsten Rotationsgeschwindigkeit und somit der geringsten Benetzungstrecke begonnen wird. Die Drehzahl wird stufenweise reduziert, wobei die Haltezeiten zur Einstellung eines Kräftegleichgewichts experimentell ermittelt wurden (siehe Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Liste der elf verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten, die für ein Experiment angefahren werden, sowie die Zeitspanne, in der die Geschwindigkeit gehalten wird, um ein Einstellen des Kräftegleichgewichtes im kapillargetriebenen System zu gewährleisten. Gleichmäßig über die Zeitspanne hinweg werden, die entsprechende Anzahl von Fotos für eine Dokumentation der Fluidynamik aufgenommen.

<b>Rotationsgeschwindigkeit</b>	<b>Rotationszeit</b>	<b>Anzahl aufzunehmender</b>
<b>[U/min]</b>	<b>[min]</b>	<b>Bilder</b>
<b>2600</b>	4	50
<b>2400</b>	4	50
<b>2200</b>	4	50
<b>2000</b>	5	50
<b>1800</b>	6	50
<b>1600</b>	6	50
<b>1400</b>	7	50
<b>1300</b>	7	50
<b>1200</b>	8	50
<b>1100</b>	9	50
<b>1000</b>	10	50

Nach Gleichung 4-36, die in Kapitel 4.1 hergeleitet und vorgestellt wurde, wird für die Fluidistanz im Kräftegleichgewicht in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit ein

---

Hyperbelverlauf postuliert. Daraus folgt, dass bei Änderungen von hohen Rotationsgeschwindigkeiten lediglich geringe Unterschiede in der Fluidstrecke erwartet werden und sich das Gleichgewicht relativ schnell einstellt. Bei niedrigen Drehzahlen werden sich die Flussstrecken verlängern und dementsprechend einen höheren Zeitbedarf benötigen. Aus diesem Grund wird die Rotationsgeschwindigkeit zunächst um 200 rpm pro Schritt und ab 1400 rpm in 100 rpm Einheiten reduziert. Zur Vermeidung des Einflusses der Haftreibung wird die Geschwindigkeit nicht langsam um den jeweiligen Betrag reduziert, sondern direkt mit dem neuen Wert angesteuert.

Wie bereits in Kapitel 4.2 b) bzw. c) dargelegt wird durch das Lichtschrankensystem nach jedem Passieren des Unterbrechers jeweils ein Triggersignal zur Kamera gesendet, wodurch eine Echtzeitbeobachtung auf dem Computer ermöglicht wird. Hierbei ist die Kamerasoftware zusätzlich in der Lage jene gezeigten Bilder im Tiff-Format abzuspeichern. Unter den in Tabelle 4-1 dargelegten Bedingungen hinsichtlich der Rotationsgeschwindigkeit sowie der Wartezeit bis das Kräftegleichgewicht eingestellt ist, würden somit in Summe 107.600 Bilder pro Diskseite, d.h. in Summe 215.200 Bilder, wenn beide Seiten der Rotationsdisk beobachtet werden sollen, pro Experiment auf dem Rechner gespeichert. Durch das Durchlichtverfahren, wo lediglich die Aussparungen in der Disk belichtet werden, können die Bilder im Vorfeld auf ein Format von 4096x750 zugeschnitten werden, was die Größe eines Bildes auf ca. 3 MB reduziert. Dadurch würde sich bei einer Speicherung von sämtlichen Bildern eine benötigte Speicherkapazität pro Experiment von rund 650 GB ergeben. Für eine Beobachtung der Fluidodynamik und der dadurch ermöglichten Beurteilung eines eingestellten Kräftegleichgewichts sind allerdings ein Bruchteil der Bilder bereits ausreichend. Bewährt haben sich pro Rotationsgeschwindigkeit 50 Bilder für ein Substrat, die in regelmäßigen Zeitabständen aufgenommen werden. Die Kamerasoftware lässt sich so einstellen, dass bspw. bei 2600 rpm jedes 208te Bild gespeichert wird, sodass die Aufnahme der 50 Bilder nach 4 min beendet ist. Bei elf verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten à 50 Bilder werden für jedes Substrat somit in Summe 550 Bilder aufgenommen, was einer Speicherkapazität von unter 2 GByte entspricht. Nachdem die Aufnahmen der 50 Bilder für das jeweilige Substrat abgeschlossen sind, wird eine Minute gewartet und die Aufnahmen für die nächsten 50 Bilder gestartet. Nach der Aufnahme von zwei weiteren Kontrollbildern als Beweis des sich eingestellten Kräftegleichgewichts, werden über die Dosiereinheit die beide Wasserreservoirs am Rande der Disk neu aufgefüllt (siehe Kapitel 4.2.3) und anschließend die Rotationsgeschwindigkeit um 200 rpm bzw. 100 rpm reduziert. Der Ordner, indem die 50 durchnummerierten Bilder abgespeichert sind, wird unbenannt, sodass daraus die jeweilige Rotationsgeschwindigkeit und Wartezeit erkenntlich wird. Nach Beendigung des Versuchs sind

elf Ordner mit jeweils 50 Bilder, wenn nur eine Seite der Rotationsdisk bzw. 100 Bilder bei einer beidseitigen Beobachtung abgespeichert. Da die Bilder mit einen von der Kamerasoftware zugewiesenen Namen abgespeichert sind, müssen diese nachträglich unbenannt werden zur eindeutig Zuordnung. Über einen dafür vorgesehenen MATLAB-Code werden die Bilder eingelesen und nach den Namen ihres jeweiligen Ordners sowie einer fortschreitenden Nummerierung von 1-50 bzw. 1-100 umbenannt. Aus der Rotationsgeschwindigkeit, der Wartezeit und der Durchnummerierung lässt sich eindeutig jedem Bild der Zeitpunkt der Aufnahme zuordnen.

Bei einer beidseitigen Aufnahme der Rotationsdisk, ist eine Trennung der Bilder von den jeweiligen Seiten in zwei verschiedenen Ordnern notwendig. Die in der Kamerasoftware vorgenommenen Voreinstellung sollten eine alternierende Bildaufnahme gewährleisten, was allerdings besonders bei höheren Drehgeschwindigkeiten, nicht garantiert werden kann und es deswegen nicht ausreichend ist jedes zweite Bild zu entnehmen.

Zur Lösung wird vor dem Start des Rotationsexperiments ein Substrat nahe dem Rotationszentrum mittels Tusche markiert, wie es in der folgenden Abbildung schematisch sowie in der Bildaufnahme gezeigt wird.

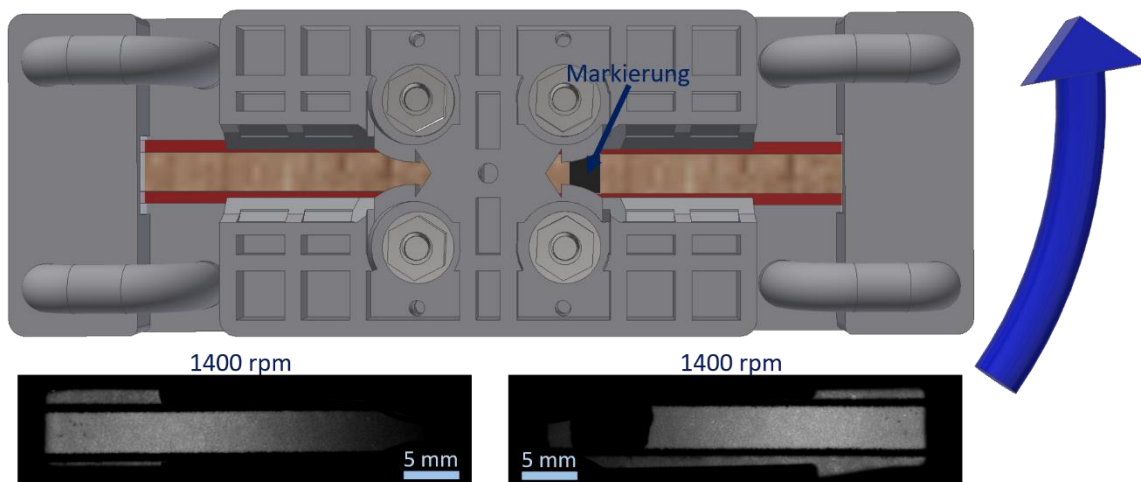


Abbildung 4-24: Schematische und photographische Abbildung einer Rotationsdisk für eine beidseitige Aufnahme eines porösen Substrats im Durchlichtverfahren. Eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Seite des Substrats wird über eine einseitige schwarze Markierung kenntlich gemacht.

Eine manuelle Sortierung von 1100 Bildern pro Experiment würde einen erheblichen Zeitaufwand erfordern, weswegen dies über ein MATLAB-Funktion realisiert wurde, wie in Abbildung 4-25 zu sehen ist.



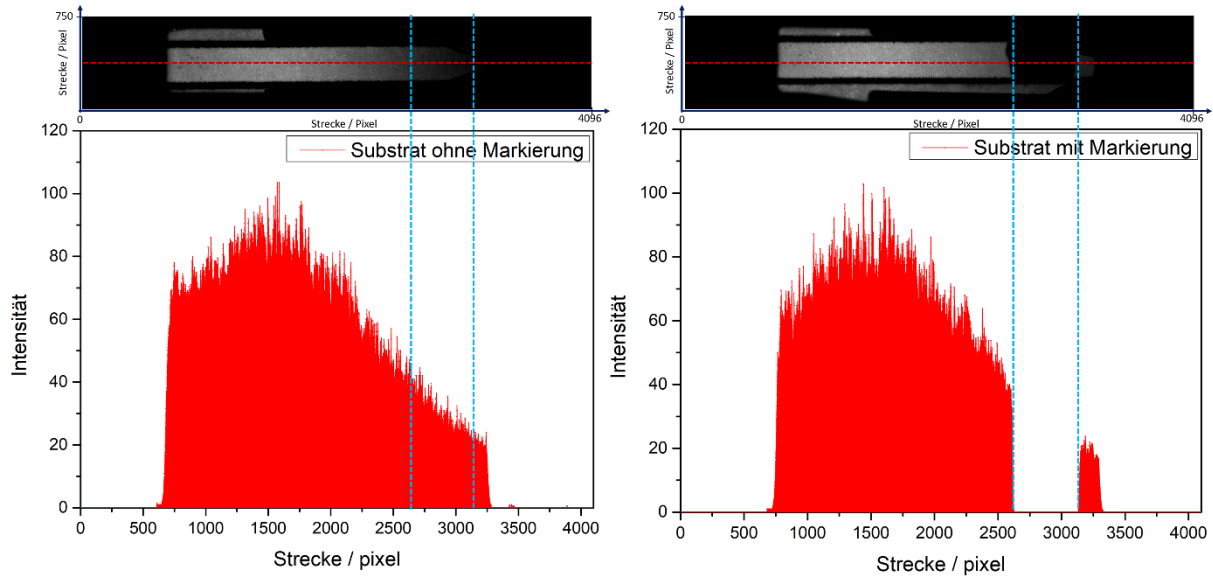


Abbildung 4-25: Veränderung der Intensität in horizontaler Richtung auf den porösen Substrat mit und ohne Markierung.

Aus einem Ordner wird ein exemplarisches Bild eingelesen und als Intensitäts- vs. Strecke Diagramm (siehe auch rote Linie im Bildausschnitt) dargestellt. Der Kontrast lässt sich mittels Einstellen eines Schwellwerts sowie durch die Wahl von Begrenzungen in x- Richtung (blaue Linien) verbessern. Innerhalb der blauen Linien wird von MATLAB die mittlere Intensität bestimmt und mit einem gewählten Schwellwert verglichen. Bilder mit einer mittleren Intensität über dem Schwellwert werden von MATLAB in einen Ordner A abgelegt (Bilder ohne Markierung). Bilder mit einer mittleren Intensität unter dem Schwellwert werden in einen Ordner B abgelegt (Bilder mit Markierung). In kurzer Zeit sortiert MATLAB alle 1100 Bilder automatisch in zwei neue Ordner, die jeweils die Bilder einer Diskseite enthalten.

Die manuelle Bestimmung der Fluidfront in jedem Bild würde einen hohen Zeitaufwand bedeuten, so dass diese Funktion ebenfalls mittels MATLAB automatisiert wurde. Das Prinzip des MATLAB Codes ist in folgender Abbildung 4-26 schematisch dargestellt:

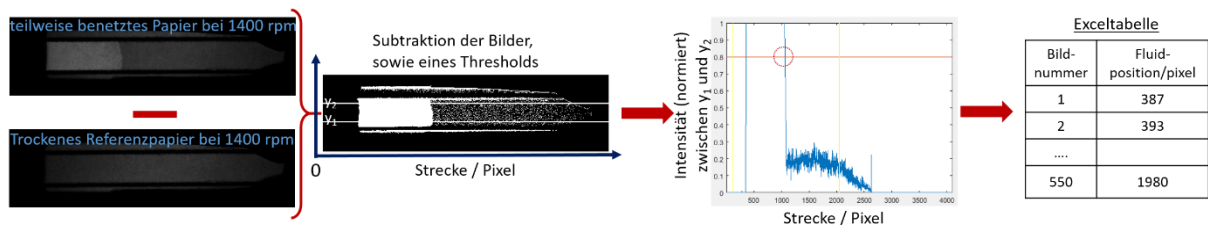


Abbildung 4-26: Schematische Darstellung einer über MATLAB automatisierten Bestimmung der Fluidstrecke für teilweise benetzte poröse Substrate unter Rotationsbedingung.

---

Ein Referenzbild wurde zuvor ohne Flüssigkeit aufgenommen. Zur Reduktion statischer Informationen wird dieses Referenzbild von den zu analysierenden Bildern eines Ordners subtrahiert. Zur Datenreduktion wird jedem Pixel des resultierenden Bildes über einem vorgegebenen Helligkeitsschwellwert nur noch das Attribut ‚hell‘ oder ‚dunkel‘ zugewiesen. Mittels Eingabe zweier Hilfslinien Y1 und Y2 in den Bildern (siehe Abbildung 4-26) sowie der Bestimmung der Anzahl an ‚hellen‘ Pixel zwischen Y1 und Y2, wird jedes Bild auf ein normiertes Diagramm wie in Abbildung 4-26 gezeigt, überführt. Zur Fehlervermeidung wird eine maximal mögliche Laufstrecke der Fluidfront definiert und als Endkriterium für die folgende Auswertung vorgegeben (gelbe Linie im Diagramm). Die Position der Fluidfront wird dadurch bestimmt, das 80% der Pixel zwischen Y1 und Y2 das Attribut ‚hell‘ aufweisen (roter Kreis im Diagramm). Die Pixelzahl in x-Richtung wird zusammen mit der Bildnummer in einer Excel-Tabelle eingetragen. Dieses MATLAB Auswerteprogramm eignet sich sowohl für das Durchlichtverfahren als auch für das Auflichtverfahren. Beim Auflichtverfahren werden alle Bilder eines Ordners zuvor mit einer automatischen Funktion invertiert. Die Umrechnung der Pixelzahl in x-Richtung ins metrische System erfolgt ebenfalls über die Auswertung des Referenzbildes, da die reale Länge der Aussparung in der Rotationsdisk durch das Design festgelegt und somit bekannt ist. Durch eine Messung der Aussparung mittels des Bildauswertungsprogramms imageJ erfolgt die Umrechnung in Länge pro Pixel. Die daraus gewonnene Fluidstrecke lässt sich anschließend gegen die Zeit, welches sich aus dem Bildnamen bzw. den Daten aus Tabelle 4-1 berechnen lässt, auftragen. Da zeitlich ebenso die Rotationsgeschwindigkeit verändert wurde, lässt sich diese ebenso im selben Graphen über eine zweite y-Achse darstellen, wie es in Abbildung 4-27 a) zu sehen ist.

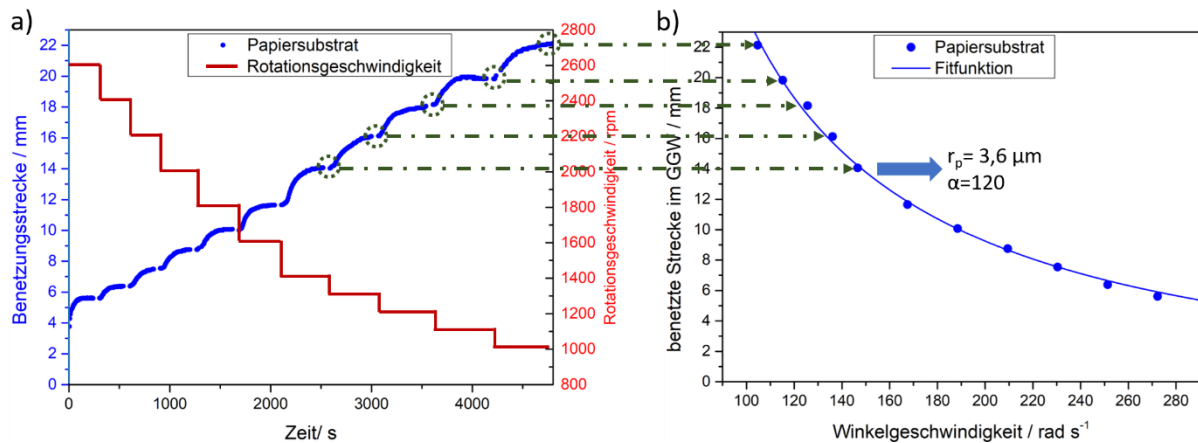


Abbildung 4-27: a) Fluidodynamik (blaue Datenpunkte) eines bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten (rote Kurven) hydrophilen Papiersubstrats bestehend aus Eukalyptusfaserstoff und einer Grammaturn von 75 g/m<sup>2</sup>. b): Auftragung der aus den Graphen a) entnommenen Fluidstrecke im Kräftegleichgewicht, aufgetragen gegen die jeweilige Winkelgeschwindigkeit. Die Datenpunkte werden mit der Fitfunktion der Gleichung 4-45 geplottet, woraus der Porenradius sowie der Substratkoeffizient bestimmt werden.

Aus den Daten der Fluidodynamik gegen die Zeit lassen sich die Fluidstrecken im Kräftegleichgewicht bei der jeweiligen Rotationsgeschwindigkeit entnehmen, wie in Abbildung 4-27 b) dargestellt. Diese Datenpunkte sollen dann mit der in Kapitel 4.1 hergeleiteten Gleichung gefittet werden, wobei der Porenradius  $r_p$  als einzig unbekannter Faktor bestimmt werden soll. Zur besseren Übersicht wird im Folgenden die Gleichung 4-36 aus Kapitel 4.1 erneut dargestellt:

$$s(\omega_R) = r_L - \sqrt{r_L^2 - \frac{4\gamma \cos(\theta)}{\rho r_p} \frac{1}{(\omega_R)^2}} \quad 4-43$$

Die restlichen Parameter sind literaturbekannt, wie die Grenzflächenspannung von Wasser mit 72 mN/m<sup>[136]</sup> und einer Dichte von 997 kg/m<sup>3</sup><sup>[136]</sup>, während der Kontaktwinkel auf gebleichtem Eukalyptusfaserstoff 24° betragen soll<sup>[119]</sup>. Der Abstand zwischen Rotationszentrum und Startpunkt des mikrofluidischen Vorgangs  $r_L$  ist durch das Diskdesign, wie in Kapitel 4.2.3 dargelegt, mit 44 mm festgelegt.

Obwohl die Datenpunkte aus Abbildung 4-27 b) optisch die gewünschte Hyperbelform aufweisen wie es von Gleichung 4-43 suggeriert wird, lassen sich unter Verwendung dieses Fitts keine Kurve durch die experimentellen Ergebnisse legen. Es zeigte sich, dass die Datenpunkte erst unter Berücksichtigung eines Offsetparameters, der die Kurve in Richtung höhere Abszissenwerte verschiebt, plotten lassen. Erreicht wird solch eine Verschiebung durch eine Erweiterung von  $\omega_R$  zu:

$$\omega_R = \omega + \alpha$$

4-44

Wobei  $\omega$  die reale eingestellte Winkelgeschwindigkeit und  $\alpha$  der Offsetparameter darstellt, sodass die Gesamtgleichung erweitert wird zu:

$$s(\omega) = r_L - \sqrt{r_L^2 - \frac{4\gamma \cos(\theta)}{\rho r_p} \frac{1}{(\omega + \alpha)^2}} \quad 4-45$$

Durch diese Modifikation lassen sich die Datenpunkte, wie in Abbildung 4-27 b) dargestellt, mit einem sehr geringen Fehler bzw. hohen Bestimmtheitsmaß von  $R^2 \sim 0,997$  fitten. Als Bedingung zur Einführung solch eines Parameters, wurden in Kapitel 4.1 drei Bedingungen genannt:

- Signifikanter Einfluss auf den Fitt, um Messungenauigkeiten auszuschließen.
- Systematisches Auftreten bei unterschiedlichen Substraten und Modifikationen.
- Herstellung eines kausalen Zusammenhangs, welcher sich physikalisch begründen lässt (bspw. durch Auftreten von Mustern in gezielter Substratmodifikationen oder zwischen einzelnen Substraten).

Die Einführung des Koeffizienten  $\alpha$  erfüllt alle drei Bedingungen, da dieser bei Papiersubstraten ungefähr dieselben Größenordnungen aufweist, wie die Variable  $\omega$  und deswegen ein Fitt dieser Gleichung ohne dessen Einführung nicht möglich ist. Da dieser sich durch eine Erweiterung ebenso etablieren lässt, wird die Bedingung eines systematischen Auftretens erfüllt, was in diesem Falle eine quadratische Korrelation zur Benetzungsstrecke entspricht. Ebenso erfüllt hiermit der durch den Fitt erhaltene Porenradius von unmodifizierten Papiersubstrat aus Eukalyptusfaserstoff im gequollenen Zustand mit einem Radius von  $3,6 \mu\text{m}$ , bei einen Vergleich mit Quecksilberporosimetriedaten<sup>[29]</sup>, den Erwartungen. Dass ein kausaler Zusammenhang zwischen den Koeffizienten  $\alpha$  und physikalischen Effekten liegt, soll eine Vielzahl an Experimenten zeigen, die im Laufe dieser Arbeit vorgestellt wird. Es sei aber vorweggenommen, dass ein starker Zusammenhang zum Substrat besteht, weswegen dieser im Folgenden als Substratkoeffizient bezeichnet werden soll.

Somit sollen nun für die anstehenden Versuche zwei Parameter bestimmt werden, wobei es sich hierbei um den Porenradius, sowie dem beschriebenen Substratkoeffizient  $\alpha$  handelt. Die beiden gesuchten Parameter können mithilfe mathematischer Operationen des Programms *Origin* ermittelt werden, welche im Falle für den Versuch in Abbildung 4-27 b)  $3,6 \mu\text{m}$  für den Porenradius sowie  $120 \text{ }^\circ/\text{s}$  für den Substratkoeffizienten betragen.

Möglich wird eine Bestimmung zweier unbekannter Parameter in einer Gleichung, da die Abhängigkeit beider Parameter für die Bestimmung durch Origin kleiner als eins beträgt. So ist der Porenradius verantwortlich für die Steigung der Kurve, während der Substratkoeffizient

eine Verschiebung der Gleichung in x-Achsenrichtung bewirkt, wie es schematisch aus Abbildung 4-28 entnommen werden kann.

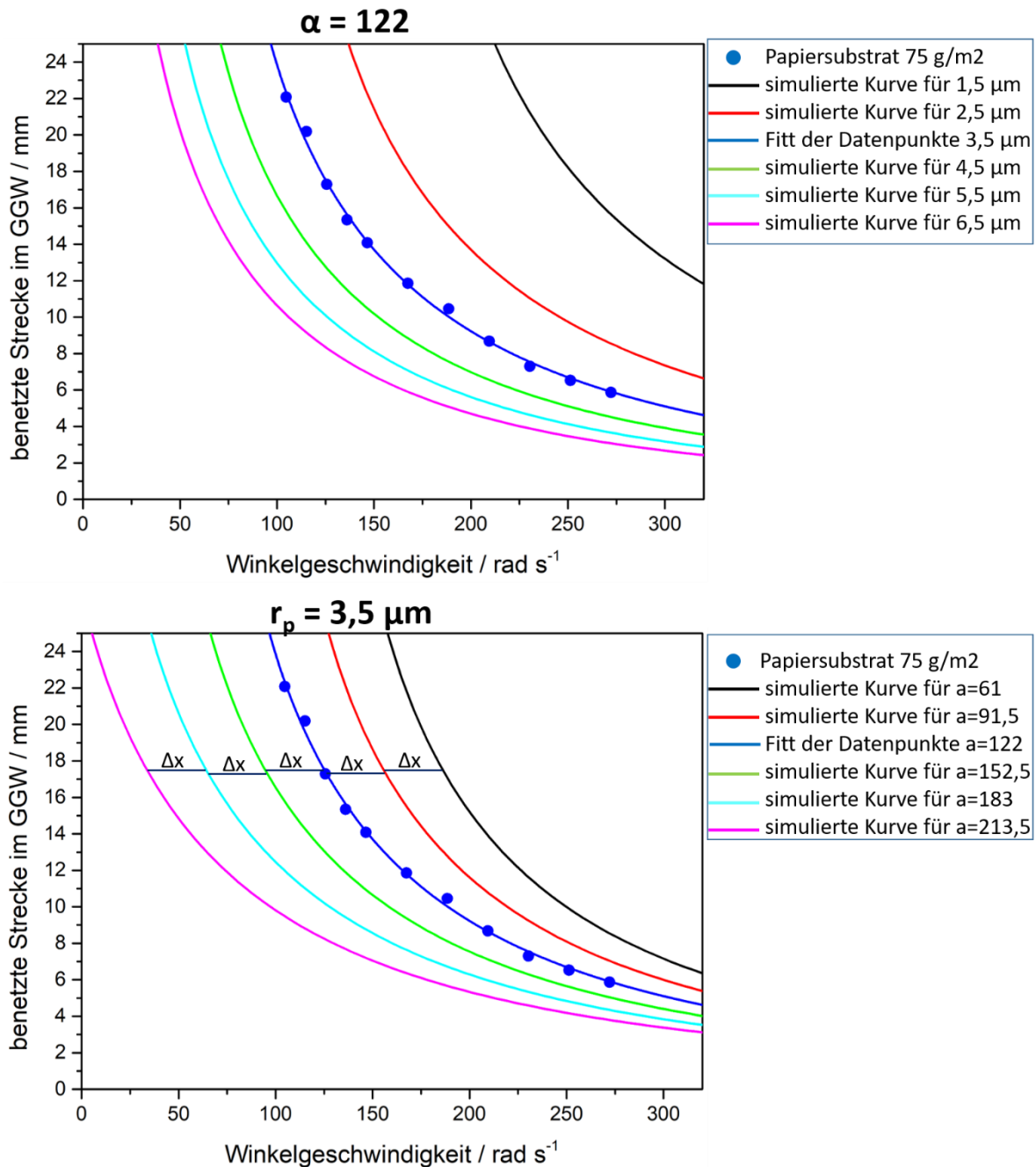


Abbildung 4-28: Einfluss des Porenradius  $r_p$  und des Substratkoeffizienten  $\alpha$  auf den Kurvenverlauf des Plotts. a) stellt den Kurvenverlauf sechs verschiedener Porenradien dar, deren Differenz ein Vielfaches von  $1 \mu\text{m}$  beträgt. b) Paralleler Kurvenverlauf des Fits durch Variation von Substratkoeffizient  $\alpha$  um ein Vielfaches von 30,5.

Die simulierten Kurven bei einem konstanten Porenradius und verschiedenen Substratkoeffizienten zeigen, dass diese parallel zueinander verlaufen, während eine Reduzierung des Porenradius zu einer steileren Kurve führt, was durch einen höheren Kapillardruck erklärt werden kann.

## 5. Experimentvalidierung

### 5.1. Kalibrationsmessungen

Bevor eine Bestimmung des Porenradius und des Substratkoeffizienten bei unterschiedlichen Substraten und deren Modifikationen erfolgen kann, soll die Funktionsfähigkeit der Anlage mithilfe von Kalibrationsmessungen erwiesen werden.

#### 5.1.1. Reale vs. eingestellte Rotationsgeschwindigkeit

Zur Überprüfung, ob der verwendete Motor (*XD-3420; Firma Guang Wan Motor CO. LTD*) eine eingestellte Geschwindigkeit konstant hält, wird ein Graph erstellt, bei dem die real gemessene gegen die eingestellte Geschwindigkeit aufgetragen wird. Zur Messung der realen Geschwindigkeit wird die Spannung direkt von der Gabellichtschranke mittels eines Oszilloskops gemessen.

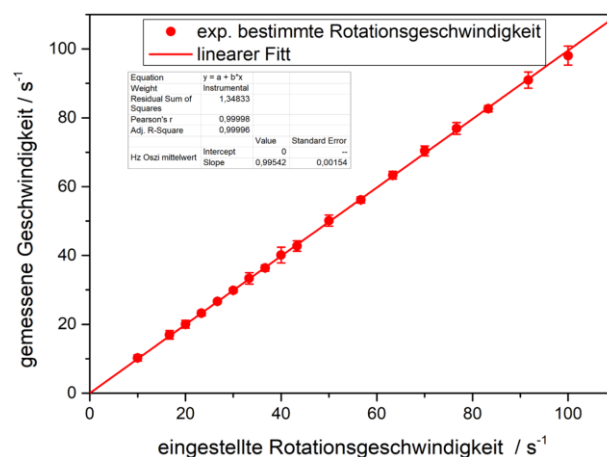


Abbildung 5-1: Vergleich der real gemessenen Rotationsgeschwindigkeit mit jener eingestellten. Die erhaltenen Datenpunkte werden mittels einer linearen Regression gefittet.

Bei einem Vergleich zwischen eingestellter und realer Drehgeschwindigkeit weisen idealerweise beide dieselben Werte auf, wodurch ein linearer Fit durch die Datenpunkte die Steigung eins und kein Offset in der y-Achse aufweisen sollte. Erhalten wird eine Steigung von 0,995, was darauf hindeutet, dass Abweichungen von 0,5% möglich sind. Daraus lässt sich folgern, dass der Motor bei einem konstanten PWM Signal eine relativ konstante Drehgeschwindigkeit mit geringem Fehler aufweist, der keinen signifikanten Einfluss auf die Messung haben wird, was in einem folgenden Kapitel näher adressiert werden soll.

## 5.1.2. Einfluss der Rotationsunschärfe auf die Bildgebung

Neben der Ansteuerung des Motors hinsichtlich der Ausgabe des PWM Signals, als auch die Geschwindigkeitskontrolle (Kapitel a) und b)), soll ebenso die Schaltung zur Kamera in Bezug auf das Triggersignal, sowie die Kameraoptik (Kapitel 4.2.1 c)) bewertet werden. Dafür wird der Unschärfefeffekt genutzt, der schematisch in Abbildung 5-2 dargestellt ist.

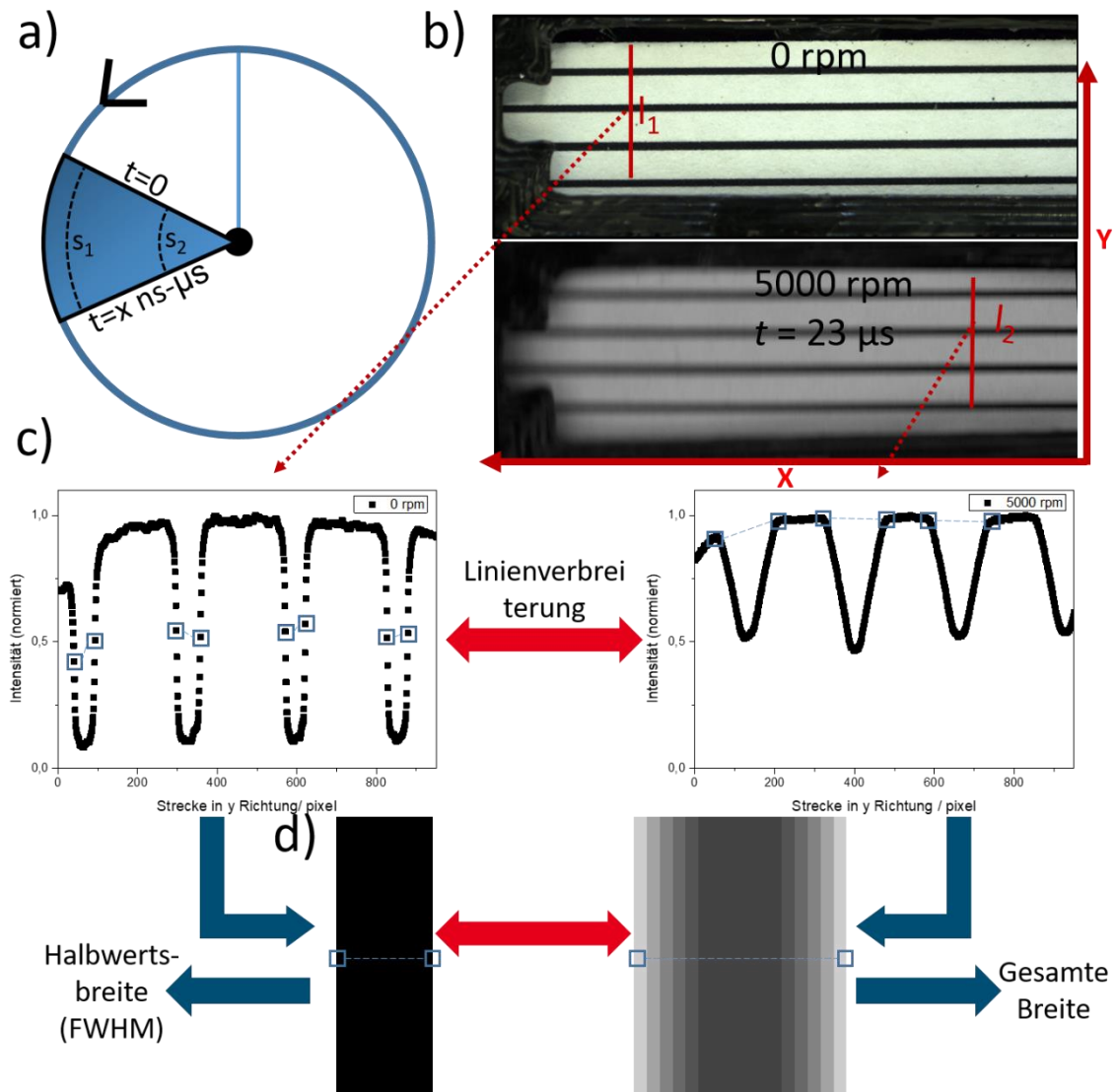


Abbildung 5-2: Darstellung zur Bestimmung der Unschärfe von Längslinien zur Validierung der Bildgebung von der Rotationsanlage. a) Schematische Skizze des Zustandekommens des Unschärfefeffekts in Bezug auf Rotationsgeschwindigkeit und Abstand zum Rotationszentrum. b) Vergleich zweier Bilder von einer stehenden und einer mit 5000 rpm und mit  $23 \mu\text{s}$  Verschlusszeit aufgenommenen Rotationsdisk, auf der ein Papier mit aufgedruckten schwarzen Längsstreifen angebracht ist. c) Graphen von normierter Intensität gegen in radialer Richtung verlaufene Strecke bei zwei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten aus denen die Linienbreite bestimmt werden kann. d) Schematische Darstellung zur Methode hinsichtlich der Bestimmung von Linienbreiten bei ruhenden und bei rotierenden Objekten.

---

Die Unschärfe von rotierenden Systemen hängt, wie bereits in Kapitel 4.2.1 b) dargestellt, sowohl von der Rotationsgeschwindigkeit als auch vom Abstand zum Rotationszentrum ab. Solange es sich um eine gleichförmige Bewegung auf einer radialen Bahn handelt, kann die zurückgelegte Strecke (Unschärfe  $s_1$  bzw.  $s_2$ ) folgendermaßen bestimmt werden:

$$s = v t = 2\pi r f t \quad 5-1$$

Dabei stellt  $r$  den Abstand bis zum Rotationszentrum,  $f$  die Rotationsfrequenz und  $t$  die Belichtungszeit bzw. die Verschlusszeit des *Shutters* der Kamera da. Da in diesem Kapitel das Kamerasystem und nicht die Belichtungsmethode adressiert werden soll, wird im Auflichtverfahren mit einer konstanten, nicht getriggerten Lichtquelle gearbeitet. Für die Kamera wurde eine Verschlusszeit des *Shutters* von  $23 \mu\text{s}$  gewählt.

Da die Unschärfe sich lediglich in radialer Richtung auswirkt, werden für einen maximalen Kontrast schwarze Längsstreifen auf ein weißes Papier gedruckt und dieses auf eine Rotationsdisk fixiert (siehe Abbildung 5-2 b). Die gedruckten schwarzen Linien weisen eine Breite von 0,4 mm auf, die sich periodisch im Abstand von 1,1 mm wiederholen. Es werden neun verschiedene Rotationsgeschwindigkeiten im Bereich von 600-5000 rpm angesteuert, wobei an unterschiedlichen Stellen orthogonal zur Strichrichtung über mindestens drei gedruckten Linien die Intensität gegen die Strecke gemessen wird. Dabei ist es notwendig die Position zu vermerken, sodass nachträglich die Strecke zum Rotationszentrum berechnet werden kann. Bei ruhenden Systemen bietet sich die Breitenbestimmung von bspw. einer Linie durch die Ermittlung der Halbwertsbreite (engl. „*Full width half maximum*“ FWHM) an. Da zumeist keine ideale Rechteckfunktion, sondern vielmehr ein sigmoidaler Anstieg und nach einem Plateau ein sigmoidaler Abfall erhalten wird, erfolgt die Breitenermittlung zumeist über die Differenz der beiden Wendepunkte bzw. auf halber Strecke zwischen den Maxima und Minima. Bei rotierenden/bewegenden Formen lässt sich diese gängige Praxis allerdings nicht anwenden, da aufgrund der Linienverbreitung bereits zu Beginn der Steigung der Intensität die Breite bestimmt werden muss. Der Intensitäts- vs. Streckenverlauf der Bilder kann als csv-Datei durch das Bildbearbeitungsprogramm imageJ ausgegeben werden, wobei der Grauwert der Bildpunkte im Bereich von 0 bis 255 mit 8 Bit kodiert ist. Diese lassen sich gesammelt in MATLAB einlesen und automatisiert über eine GUI-Funktion auswerten. Diese experimentell ermittelten Linienbreiten lassen sich mit jenen aufgrund des physikalischen Unschärfereffektes aus Gleichung 5-1 berechneten theoretischen Werten vergleichen, wie es in Abbildung 5-3 geschehen ist.



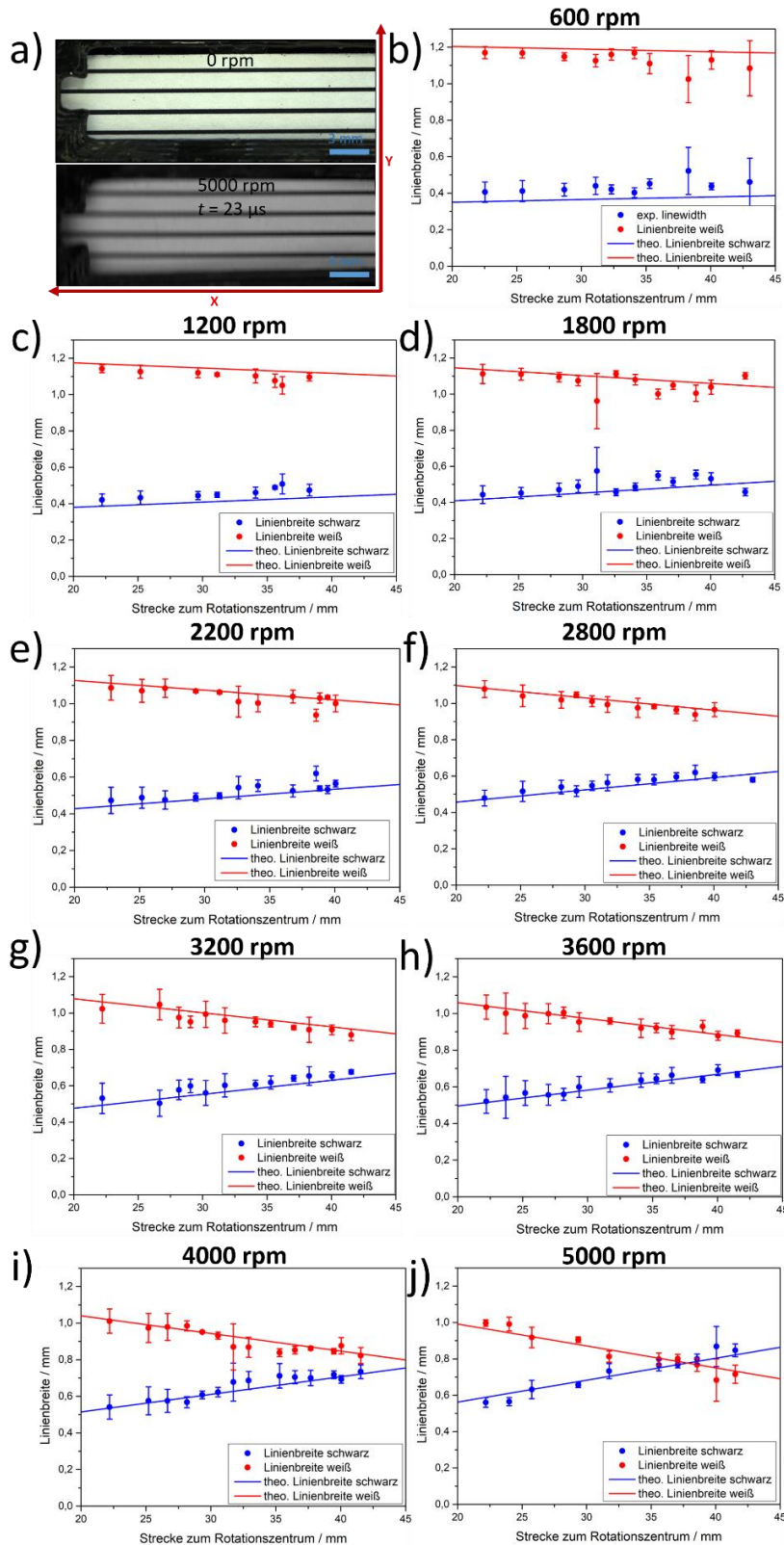


Abbildung 5-3: a) optischer Vergleich zwischen einer ruhenden und einer mit 5000 rpm und für  $23 \mu\text{s}$  aufgenommenen Rotationsdisk; Vergleich der orts- sowie geschwindigkeitsabhängigen experimentell bestimmten Werte mit der physikalisch berechneten Unschärfe für unterschiedliche Geschwindigkeiten b) 600 rpm c) 1200 rpm d) 1800 rpm e) 2200 rpm f) 2800 rpm g) 3200 rpm h) 3600 rpm i) 4000 rpm j) 5000 rpm mittels graphischer Auftragung.

---

Der Vergleich zwischen den experimentell ermittelten Linienbreiten bei unterschiedlichen Strecken zum Rotationszentrum bei verschiedenen Geschwindigkeiten mit den theoretischen Werten liefert eine gute Übereinstimmung. Daraus lässt sich schließen, dass die Ansteuerung der Kamera durch die entsprechende Platine, sowie der verwendeten Optik einen zuverlässigen Betrieb gewährleistet. Dass höhere Rotationsgeschwindigkeiten tendenziell näher bei den theoretischen Werten liegen, lässt sich über das technische Prinzip, der durch die Ansteuerung des Motors erfolgt, erklären. Diese findet wie in Kapitel 4.2.1 a) beschrieben, durch ein mittels Mikrokontroller generierten PWM Signals statt, welches sich in 8 bit und somit 256 Stufen einstellen lässt. Damit für diesen Versuch eine Motorgeschwindigkeit von bis zu 6000 rpm gewährleistet werden kann, wurde die maximale Spannung von 24 V angelegt. Dadurch werden technisch bedingt Abweichungen bis zu 23 rpm möglich, welche prozentual bei 600 rpm einen größeren Effekt generieren als bei 5000 rpm. Deswegen soll bei jedem Versuch die angelegte Versorgungsspannung für den Motor individuell eingestellt werden, sodass die maximale Motorgeschwindigkeit lediglich geringfügig größer ist, als es für den Versuch benötigt wird.

## 5.2. Kapillarzahl und dynamischer Kontaktwinkel

In Kapitel 6.2 wird dargelegt werden, dass sich die Form der drei-Phasen Kontaktlinie durch das Anlegen der Zentrifugalkraft deformieren lässt, wobei der für die Kapillarkraft verantwortliche Kontaktwinkel sich dadurch nicht beeinträchtigt wird. Dadurch ließe sich die fortschreitende Kapillarkraft mittels Änderung des Kontaktwinkels nur durch einen dynamischen Prozess herbeiführen, wobei es zu Abweichungen von den in der Literatur angegebenen statischen Kontaktwinkel kommen kann. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, hängt der Kontaktwinkel von der Kapillarzahl  $Ca$  und somit von dem fluidintrinsischen literaturbekannten Parameter wie Grenzflächenspannung  $\gamma$  und Viskosität  $\eta$ , sowie von der Geschwindigkeit  $v$  ab:

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma}$$

In diesem Kapitel soll diskutiert werden, ob unter den experimental gegebenen Bedingungen, unter Annahme der von *Bracke et al.* aufgestellten These<sup>[74]</sup> (Vergleiche Kapitel 2.2), von einem signifikanten Einfluss des dynamischen Flusses auf den Kontaktwinkel ausgegangen werden muss. Zur Beurteilung ist es notwendig aus den aufgenommenen Bildern die Kapillarzahl zu bestimmen und diese gegen die Zeit aufzutragen wie es in Abbildung 5-4 gezeigt wird.

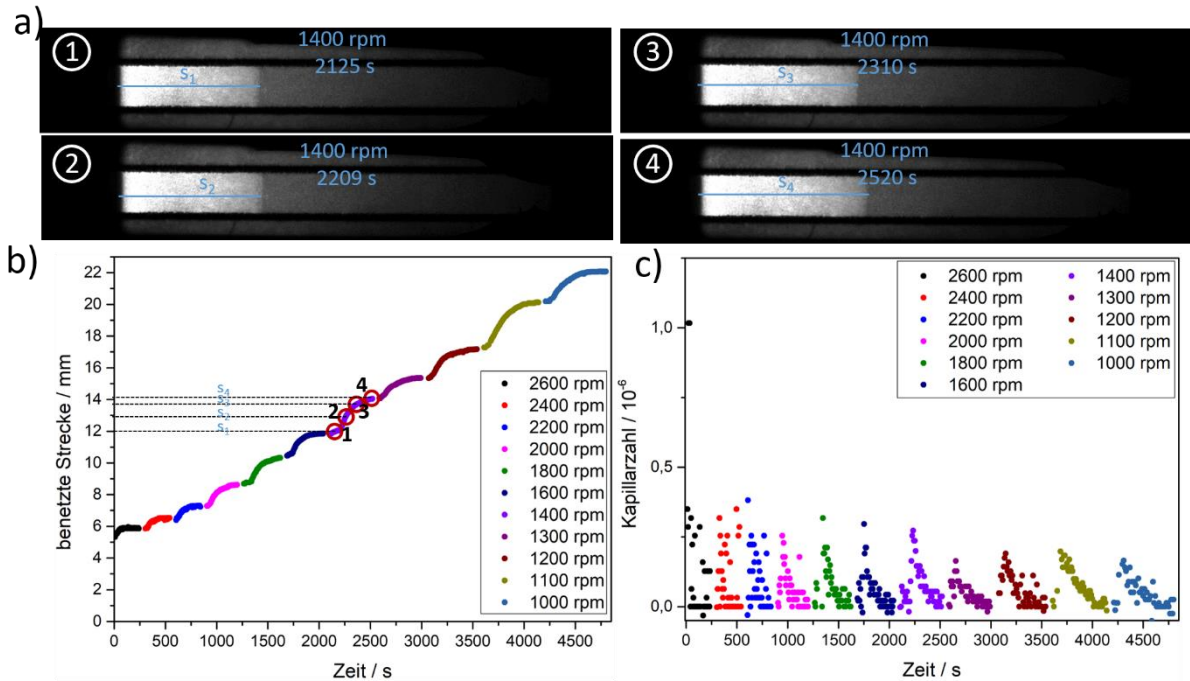



Abbildung 5-4: Dynamisches Verhalten der Fluidik auf einen aus Eukalyptusfaserstoff bestehenden Papier mit einer Grammatur von 75 g/m<sup>2</sup> bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten. a) Fotografische Aufnahmen bei unterschiedlichen Zeitpunkten, bevor das GGW sich eingestellt hat. b) dynamisches Verhalten der Fluidik durch eine Auftragung der benetzten Strecke gegen die Zeit bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten, die farblich gekennzeichnet sind. c) Aus dem dynamischen Verhalten wird die Kapillarzahl bestimmt und gegen die Zeit für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten aufgetragen.

Durch die Aufnahme von 50 Bildern pro Rotationsgeschwindigkeit wird es ermöglicht die Änderung der Position des Fluids in einen Zeitabstand von 2,4-12 s zu bestimmen (Abbildung 5-4 b), woraus sich eine mittlere Geschwindigkeit ermitteln lässt. Unter Berücksichtigung der literaturbekannten zeitunabhängigen Konstanten, der Grenzflächenspannung sowie Viskosität wird die Kapillarzahl bestimmt (Abbildung 5-4 c). Daraus lässt sich entnehmen, dass die stufenförmige Reduzierung der Rotationsgeschwindigkeit zu einer schnell auftretenden Beschleunigung führt. Ist die maximale Geschwindigkeit erreicht, flacht anschließend die Geschwindigkeit in einem hyperbelartigen Verlauf ab bis im Kräftegleichgewicht keine Fluidbewegung mehr zu beobachten ist. Ebenso lässt sich ableiten, dass die maximale Geschwindigkeit des Fluids von links nach rechts abnimmt, wobei die Kapillarzahl stets kleiner als  $10^{-6}$  beträgt und somit die Geschwindigkeit keinen signifikanten Einfluss auf den Kontaktwinkel ausübt.<sup>[79]</sup> Die Abnahme der Spitzengeschwindigkeit lässt sich mit den höheren Reibungskräften erklären, die sich auf die gesamte benetzte Strecke beziehen, weswegen der gesamte fortschreitende Kapillardruck abnimmt.



---

Im Gegensatz zur Maximalgeschwindigkeit nimmt die zurückgelegte Strecke bis zum Kräftegleichgewicht, welches dem Integral unterhalb des hyperbelartigen Kurvenverlaufs entspricht, mit abnehmender Rotationsgeschwindigkeit zu. Sowohl die absolute Geschwindigkeit als auch die zurückgelegte Strecke, die sich in diesem Versuch antiproportional zueinander verhalten, beeinflussen die Reibungskräfte, welche sich in den Substratkoeffizienten, der eine x-Achsenverschiebung der Fit-Kurve (siehe Kapitel 4.2.5) generiert, niederschlägt.

---

## 6. Kumulativer Teil

---

### 6.1. Herstellung papierbasierte mikrofluidischer Kanäle mittels eines Heißprägeverfahrens

In zahlreichen Produkten wie bspw. für Diagnosetests werden papierbasierte mikrofluidische Kanäle mit ihrem gerichteten Fluidfluss eingesetzt. Wie in Kapitel 2.3 dargelegt, kann die Herstellung jener Substrate über diverse Methoden realisiert werden, von denen sich allerdings nur wenige in Hinsicht auf Kosten, Auflösung und Herstellungsgeschwindigkeit für die Produktion in großer Stückzahl eignen. Jenes neue Verfahren, welches in folgender Veröffentlichung vorgestellt wird, erfüllt diese Kriterien. Dabei wird zur Reduzierung der Oberflächenenergie der Fasern Wachs verwendet, welches flächig das Papiersubstrat an dessen Oberfläche einseitig beschichtet. Die gezielte Hydrophobierung von Teilen des Papiers durch den gesamten Querschnitt erfolgt über eine Kombination aus Aufschmelzen und Kompression des Fasernetzwerkes. Mittels eines Heißprägeprozesses werden an den erhabenen Stellen des warmen strukturierten Stempels der entsprechende Bereich des Wachses aufgeschmolzen und die Fasern durch den gesamten Querschnitt benetzt. Da zeitgleich das Papier an jenen Bereichen um mehr als 50% deformiert wird, ist die Gesamtstrecke, die das Wachs für eine Hydrophobierung nehmen muss, stark reduziert, was zu einer verbesserten Auflösung der Kanäle im Vergleich zum gängigen Wachsdruckerverfahren führt. Zusätzlich wird lediglich eine geringe Kontaktzeit von wenigen Sekunden des Stempels benötigt. Als weiterer Vorteil sei anzumerken, dass es zu keiner physikalischen wie bspw. Temperatur oder chemische Beeinträchtigung in jenen Faserbereichen kommt, in welcher nach der Herstellung die mikrofluidischen Prozesse stattfinden, weswegen Verhornungseffekte oder ähnliches auf den hydrophilen Papierfasern ausgeschlossen werden kann. Neben der Auflösung der Kanäle wird ebenso die benötigte Menge von Wachs, welches durch die Fasern des gesamten Querschnitts gelangen muss, gleichsam adressiert. Das neue Verfahren wird ausführlich auch in Hinblick auf verschiedene Einflussparameter untersucht. So wird bspw. neben der Grammatik der DIN Laborblätter von zwei verschiedenen Fasertypen ebenso die Prägekraft, Prägetemperatur und Prägezeit variiert. Unter Zuhilfenahme der Konfokalmikroskopie konnte die Deformation der Papieroberfläche untersucht und charakterisiert werden, sowie das Benetzungsverhalten des Wachses. Letzteres gelang mittels Querschnittsaufnahmen des Papiers durch die gezielte Anregung von Fluoreszenzfarbstoffen, die sich sowohl im Wachs als auch nach erfolgter Benetzung mit gelösten Calcofluorwhite in den hydrophilen Bereichen des Papiers befanden.

---

*Mein Beitrag an dieser Veröffentlichung beinhaltete die Planung, Durchführung und Auswertung der durchgeführten Experimente, wobei hierfür als erster Schritt die Etablierung der Methoden erfolgte. Dazu zählten die Voreinstellung der gewählten Parameter in der Heißpräganlage wie bspw. Auswahl einer passenden Form, Temperatur und Druck. Ebenso musste eine adäquate und reproduzierbare Auswertemethode gefunden und etabliert werden, welche sowohl quantifizierbare Aussagen über die Wachsmenge, sowie über die hydrophile Struktur liefern. Darüber hinaus wurde eine erste Fassung dieser Veröffentlichung verfasst.*

Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind bei ACS bei Applied Materials & Interfaces veröffentlicht:

Autoren:

Niels Postulka, Andreas Striegel, Marcel Krauß, Dario Mager, Dieter Spiehl, Tobias Meckel, Matthias Worgull, Markus Biesalski\*

Titel: "Combining Wax Printing with Hot Embossing for the Design of Geometrically Well-Defined Microfluidic Papers"

Dieses Paper ist publiziert unter ACS bei Applied Materials & Interfaces 11 (2019) 4578-4587, Doi: 10.1021/acsami.8b18133 und mit deren Zustimmung (Copyright 2021) im Folgenden abgebildet.



# Combining Wax Printing with Hot Embossing for the Design of Geometrically Well-Defined Microfluidic Papers

Niels Postulka,<sup>†</sup> Andreas Striegel,<sup>§</sup> Marcel Krauß,<sup>†</sup> Dario Mager,<sup>§</sup> Dieter Spiehl,<sup>‡</sup> Tobias Meckel,<sup>†</sup> Matthias Worgull,<sup>§</sup> and Markus Biesalski<sup>\*,†,§</sup>

<sup>†</sup>Laboratory of Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 8, 64287 Darmstadt, Germany

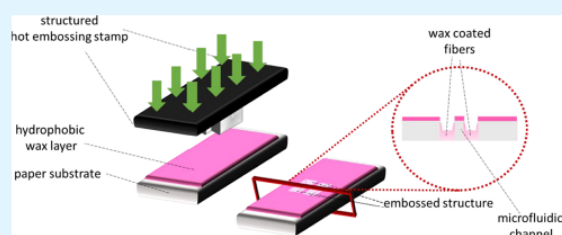
<sup>‡</sup>Institute of Printing Science and Technology, Technische Universität Darmstadt, Magdalenenstr. 2, 64289 Darmstadt, Germany

<sup>§</sup>Institut für Mikrostrukturtechnik, Karlsruher Institut für Technologie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** A simple, efficient, and repeatable combination of wax printing and hot embossing is reported. This combination yields microfluidic channels in paper, where fluid transport driven by paper-intrinsic capillary forces takes place inside the noncompressed areas, whereas embossed and wax-bonded areas serve as hydrophobic barriers laterally confining the fluid flow. Lab-made paper sheets first coated with a hydrophobic wax were hot-embossed with a tailor-made metal stamp. Both paper-intrinsic (e.g., grammage, fiber type) and paper-extrinsic parameters (e.g., embossing force) were studied for their influence on the geometry of the embossed structures and the resulting redistribution of the wax within the paper matrix. Embossing of wax-printed paper at temperatures above the wax melting point was completed within 15 s. Cotton linters papers required higher embossing forces than eucalyptus papers, which can be explained by their different intrinsic mechanical properties. In summary, both paper-intrinsic and paper-extrinsic parameters were found to have strong impact on resolution and reproducibility of the channels. All in all, the approach yields microfluidic channels in a fast and robust and reproducible manner with comparably low constraints on the precision of manufacturing parameters, such as embossing time, force, or temperature. Most importantly, embossing greatly reduces the lateral spreading of the wax as seen with melting approaches and therefore allows for a much higher feature density than the latter.

**KEYWORDS:** hot embossing, paper-based microfluidics, capillary flow, wax printing



## INTRODUCTION

The use of paper as a biogenic substrate for microfluidic devices in diagnostic applications has gained an increasing interest throughout the last decade. The main driver for this development is the unique porous structure of paper, which allows liquid transport through capillary forces without using an external pump system.<sup>1</sup> The porosity of the paper sheet can be tuned by fiber type, fiber pretreatment, and grammage.<sup>2</sup> Paper is bendable, disposable, and forms a flat substrate, which allows for simple surface modifications, e.g., by printing.<sup>3</sup> As a result, a large number of mainly application-driven studies have been published to date, which are summarized in recent review articles.<sup>4–8</sup>

To ensure a controlled fluid transport, both hydrophobic and hydrophilic areas need to be defined inside the sheet. A number of different methods exist, from the blocking of pores by hydrophobic, synthetic polymers,<sup>9</sup> or wax<sup>10–12</sup> to modifications of the fiber surface using small hydrophobic molecules (e.g., alkyl ketene dimers, AKD),<sup>13</sup> especially colloids,<sup>14</sup> or grafting of polymers onto the fibers.<sup>2,15</sup> Each

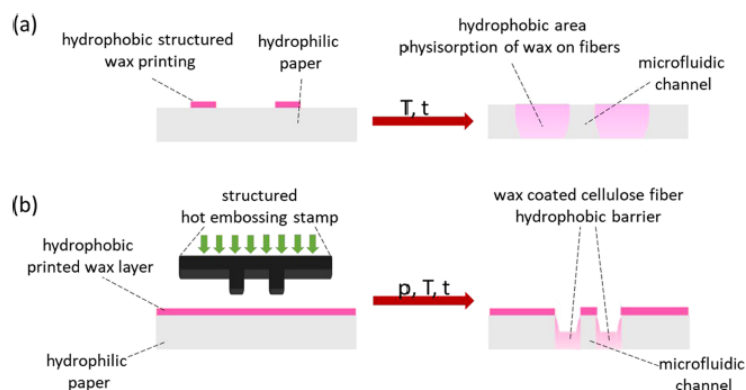
method has its advantages and disadvantages with respect to preparational effort or the resulting thermal and chemical stability. Although thermally stable only within a limited temperature range, wax printing followed by heating to allow the wax to penetrate into the pores is the most pursued strategy to prepare microfluidic barriers.<sup>10,16</sup>

During heating, however, capillary forces not only act in the z-direction but also cause the wax to spread laterally, resulting in much larger hydrophobic barriers than initially intended by the applied printing pattern, posing a limit on the achievable resolution of said patterns.<sup>17</sup> However, if channel dimensions are small, the free pore volume of the sheet is also small. Especially in the context of paper-based microfluidic bioassays, fluid volume should be kept to a minimum. Hence, methods that allow for the design of channels smaller than 1 mm are

Received: October 17, 2018

Accepted: December 24, 2018

Published: December 24, 2018

Scheme 1. Schematic Illustrations of Two Approaches Both of Which Result in Hydrophilic Channels by Printing Wax on Paper and Subsequent Melting<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(a) A printed pattern of wax can enter the paper matrix upon melting the wax, thereby creating hydrophobic barriers and leaving two-walled hydrophilic channels between them.<sup>10</sup> (b) Using a structured hot embossing stamp, melting of the wax is locally confined and simultaneously creates compressed areas that function as hydrophobic barriers leaving three-walled hydrophilic channels between.

highly desired but still challenging to achieve with simple wax-printing/heating cycles.

Hot embossing, generally applied to process in polymeric materials, achieves structures in the regime of a few microns.<sup>18</sup> However, while well established for thermoplastic materials,<sup>19–23</sup> the technique has received much less attention for the design of hydrophobic barriers in paper. Recently, Thuo et al. have used compression tools with complementary shapes,<sup>24</sup> between which the paper was irreversibly deformed at low embossing pressures of about 20 kPa, yielding open channels with a width of 1.5 mm, which were further modified by producing omniphobic barriers by silanization of the fiber surface.<sup>24</sup> In another application of hot embossing to produce open microfluidic channels in paper, Gosselin et al. used a coating of styrene butadiene rubber (SBR) and poly(vinyl alcohol) layers prior to the embossing step.<sup>25</sup> Here, single-sided embossing was performed, which required much higher embossing forces of 2–4 MPa to yield functional channels for liquid transport. Nevertheless, both approaches have successfully demonstrated local deformation of paper as a tool for the design of fluid-handling systems. Both examples design “half-open” channels, i.e., the fluid is transported inside the embossed area, while nondeformed areas required modifications to prevent aqueous liquids to wet the fibers. Both studies, however, largely ignored the influence of paper-intrinsic parameters on structure formation during the embossing step.

An alternative idea to pattern paper to confine capillary fluid flow via embossing is to use the compressed part of the paper as the channel lining, while the fluid would have transported in the uncompressed parts of the paper. Here, fluid transport would be driven by the capillary forces arising from the intrinsic porous structure of the paper rather than from the geometry defined by the embossing tool. For embossed areas to remain stable upon wetting, we here propose to use wax as a convenient solution to facilitate and maintain fiber contact after compression, even under wetted conditions (Scheme 1).

This combination of wax printing and hot embossing has so far not been studied in detail. Hence, a good understanding of the influence of paper-intrinsic parameters (fiber type, sheet density, etc.) and paper-extrinsic parameters (embossing force, heating temperature, contact time, etc.) on the embossing of

wax-coated paper sheets and the resulting hydrophobic/hydrophilic pattern is lacking. Therefore, we here investigate the hot embossing of two types of lab-made paper sheets, one made of rather short, high-tensile-strength fibers from eucalyptus and the other of long, more flexible cotton linters fibers. With this selection, we intend to use two fiber types, which yield papers with a different elastic modulus to investigate their behavior in response to compressing forces as exerted by embossing. Using papers of various grammages, we studied how embossing force and contact time impact channel dimensions and quality using image analysis to precisely quantify the penetration of the colored wax through the paper. Finally, initial capillary flow tests were performed as a proof of concept for chemical stability.

## MATERIALS AND EXPERIMENTAL SECTION

**Preparation of Lab-Engineered Paper Sheets.** Lab-engineered papers were prepared using the *Rapid-Koethen* method according to DIN 54358 and ISO 5269/2 without any further additives or fillers. As pulp, cotton linters and bleached eucalyptus were used. The cotton pulp was beaten prior to use with an energy of 200 kWh/t to reduce the fiber length to about 1.6 mm (Table 1), to yield a more

Table 1. Overview of the Pulp Parameter and Paper Sheet Properties

paper grammage [g/m <sup>2</sup> ]	paper thickness [μm]	
	eucalyptus with 0.9 mm average fiber length	cotton linters with 1.6 mm average fiber length
30	65.5 ± 0.7	80.3 ± 2.5
60	117.5 ± 2.1	126.7 ± 1.5
75	142.5 ± 0.7	152.0 ± 3.6
90	170.0 ± 5.7	197.7 ± 14.3
150	270.0 ± 0.8	282.0 ± 2.6

homogeneous web-laydown of the paper. Fiber lengths of bleached eucalyptus pulp were around 0.9 mm (Table 1) without further treatment. Fiber lengths were analyzed according to ISO 16065-2.

The resulting papers prepared from the respective pulps consist of isotropically aligned horizontally layered lignocellulosic fibers. Sheet grammage was varied by changing individual sheet density of the paper from 30 to 60, 75, 90, and 150 g/m<sup>2</sup>. Note that paper



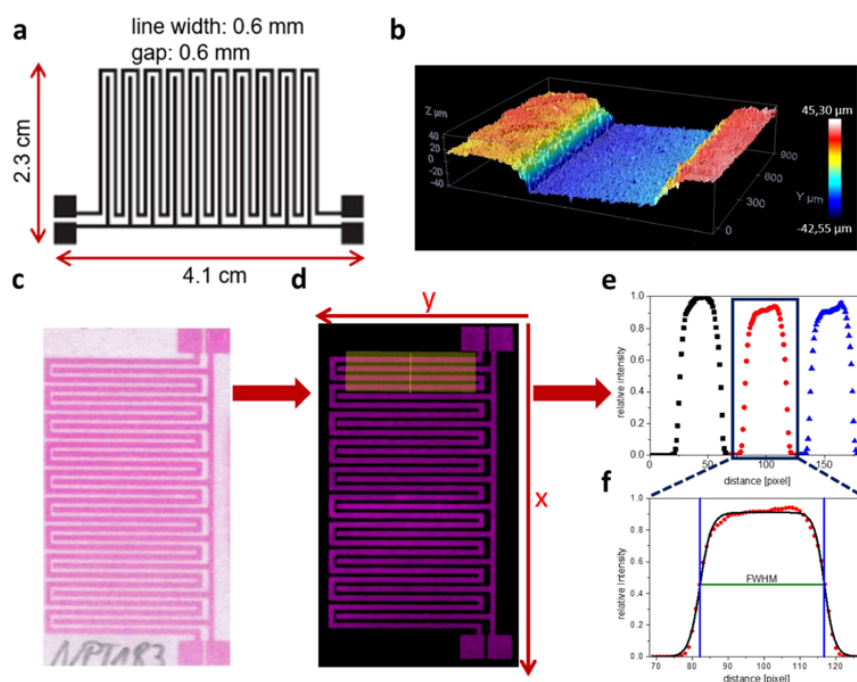


Figure 1. (a) Schematic drawing of the embossed structure. (b) Image section of a top-sided embossed paper to do topographic analysis for calculating the embossing depth, generated by contactless confocal microscopy. The paper consists of eucalyptus pulp with a grammage of  $75 \text{ g/m}^2$  and coated with a wax layer. (c) Example of a photograph of the planar back side of an embossed paper. (d) Magenta channel generated by Fiji showing the color intensities of the penetrated wax on the planar back side of the embossed paper. (e) Mean color intensity plotted against the geometric distance ( $x$ -axis) of the first three wax barriers (data points of each barrier illustrated in different colors: black, red, and blue). (f) Cross-sectional analysis (details of upper graph), in which the data points are described as a sigmoidal function, and inflection points were used for calculation of the full width at half-maximum (FWHM). The FWHM defines the width of the hydrophobic barrier.

grammage was adjusted by varying the mass of fibers with an experimental error of 2 wt %.

**Coating of Lab Paper with Wax.** For wax coating of the lab-engineered paper, a *Xerox ColorQube 8580* printer was used. The amount of wax planting on the paper was about  $8 \text{ g/m}^2$ , as calculated from gravimetric analysis, while the melting temperature of  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  of the wax was determined by differential scanning calorimetry. For printing, we used the magenta wax cartridge only, as this color is a principal component of the CMYK color model and contains the fluorescent dye Rhodamine. (Figure S1).

The topography and roughness surface values as observed in the absence and presence of a wax coat generated by the printing process are illustrated in Figure S7. While the roughness values for uncoated eucalyptus and linters paper differ quite significantly ( $R_a = 3.7$  and  $5.64 \text{ } \mu\text{m}$ , respectively), wax-coated variants are quite similar in roughness ( $R_a = 1.9$  and  $2.05 \text{ } \mu\text{m}$ , respectively).

**Hot Embossing of Wax-Coated Lab-Engineered Paper.** Hot embossing of wax-coated paper substrates was first performed using a *Baier Geba 6* machine, which provides embossing forces up to  $40 \text{ kN}$ . For higher forces, a modified embossing machine of the type *KIT WUM*, an in-house development of the *Institute of Microstructure Technology*, based on the *Zwick 1488* (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm, Germany) universal testing machine, was used. Due to different approaching speeds, samples generated by different machine types could not be compared in a quantitative manner. In practice, the wax-coated paper is placed on the embossing table with the wax-coated side faced up to the structured brass stamp. Thus, the stamp pattern forms the hydrophobic area of the microfluidic channels (see Figure 1 for illustration). To learn, if complex embossed geometries besides simple line patterns are possible to achieve with this method, we decided to use a meander-type embossing stamp made of parallel lines and turns. Line width and line spacing were both  $0.6 \text{ mm}$ , and the

total size of the pattern was about  $2.3 \times 4.1 \text{ cm}^2$  (Figure 1). The total area of the pattern was  $>800 \text{ mm}^2$ , and the total embossed area (lines only) was  $438 \text{ mm}^2$ . The height of the structures on the brass stamp was  $1 \text{ mm}$ .

Using paper of different fiber sheet densities (i.e., grammages), at a constant embossing force of  $40 \text{ kN}$ , the temperature ( $100, 120, 140, 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and contact times ( $1, 5, 15, 30 \text{ s}$ ) were systematically varied. The influence of different embossing forces itself was studied at a constant temperature of  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  and a constant contact time of  $15 \text{ s}$  for papers having a grammage of  $75 \text{ g/m}^2$  made from either of the two pulps (cotton linters and eucalyptus).

**Structure Analysis of Embossed Paper.** For topographic analysis of the embossed structure, a *Sensofar PLu Neox* with the confocal setup was used (Figure 1a).

As the wax penetrates through the paper during hot embossing, the colored pattern on the opposite side (i.e., planar side) was used to determine the geometry of the wax pattern throughout the cross section of the paper. For digitalization, RGB images at a quality of  $1200 \text{ dots per inch (dpi)}$  were captured using a *Canon CanoScan 9000F Mark II* flatbed scanner. The RGB images were converted to the CMYK color space with the ICC profile *EuroscaleUncoated* using *ColorSync Utility* on a computer running *macOS*. Using *Fiji*,<sup>26</sup> the image was then split into its separate color channels and only the magenta channel was used for further analysis. That way, any color contributions from the paper were minimized so that the remaining (magenta) color intensity could be used as a good measure for the local amount of wax. Accordingly, the width of single hydrophobic lines can simply be obtained from intensity line profiles (Figure 1).

From these, the width of channels (i.e., their full width at half-maximum, FWHM) was defined as the distance between the two inflection points as determined from fits of the line profiles to a sigmoidal function (eq 1)<sup>27</sup>

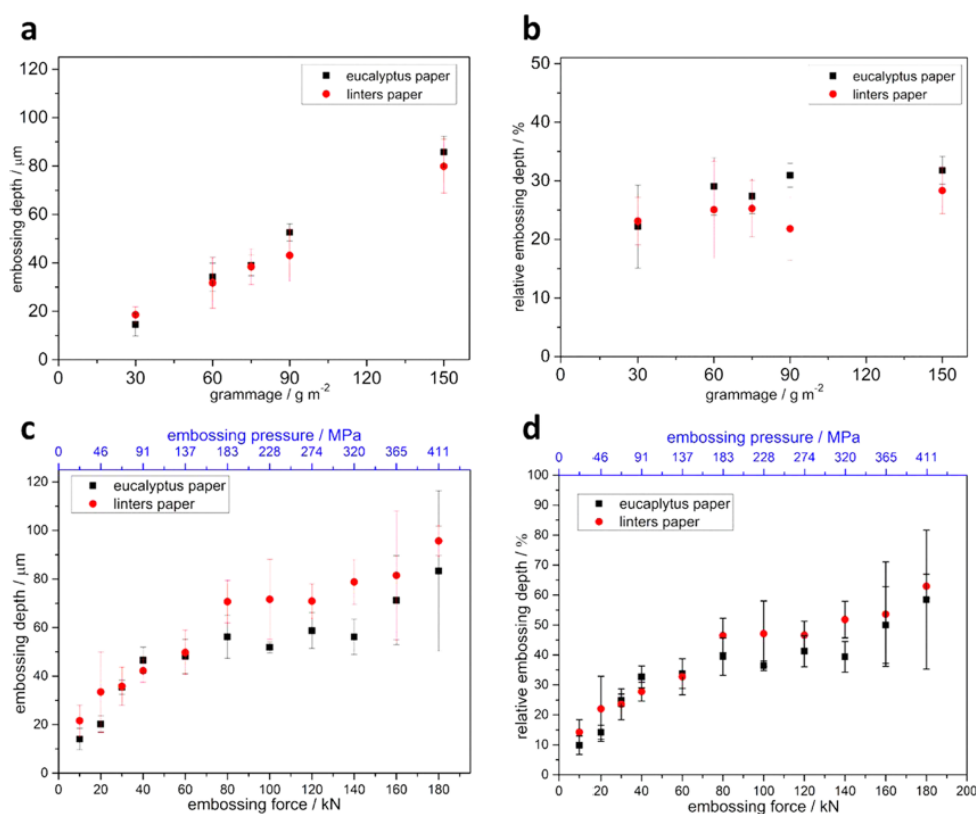


Figure 2. (a) Embossing depth at maximum force of 40 kN as a function of paper grammage. (b) Relative embossing depth as a function of paper grammage. The geometric structure was analyzed by confocal microscopy. After sheet formation and after applying the wax by printing, the samples were hot-embossed by a *Baier Geba 6* machine. (c) Embossing depth of 75 g/m<sup>2</sup> paper sheets as a function of embossing force. (d) Relative embossing depth as a function of embossing force. The geometric structure was analyzed by confocal microscopy. After sheet formation and after applying the wax by printing, the samples were hot-embossed by the *WUM 1* machine at constant contact times and temperatures of 15 s and 140 °C, respectively.

$$f(x) = y_0 \frac{x^n}{v^n + x^n} \left( 1 - \frac{x^m}{w^m + x^m} \right) \quad (1)$$

**Cross-Sectional Images via Confocal Microscopy.** For confocal recordings of paper cross sections, wax-coated and embossed papers were submerged in a 100 μM aqueous Calcofluor white solution for 10 min before embedding them in a commercially available PU resin system: an aliphatic polyisocyanate (Desmodure 3200), a polyol (Albodur 956), and a catalyst (TIB Kat 318) in a ratio of 1:1:5 × 10<sup>-4</sup>. Probes were degassed in a vacuum chamber, cured overnight, and cut into 120 μm slices with a microtome with hardened razor blades. Slices were then mounted between two coverslips with a drop of immersion oil. Confocal images were then taken with a Leica TCS SP8 (Leica Microsystems, Mannheim, Germany). Calcofluor white was excited at 405 nm, and fluorescence emission was detected between 420 and 480 nm. Fluorescence of the magenta wax of the Xerox ColorQube 8580 printer was excited at 552 nm and recorded between 570 and 650 nm. To obtain large continuous views, several images were stitched together using the algorithms built in the Leica Application Suite X.

## RESULTS AND DISCUSSION

Although wax printing with subsequent melting is one of the most time- and cost-efficient techniques to obtain hydrophobic barriers on paper, the technique lacks resolution.<sup>5–7</sup> Even though it is beyond the focus of the present work, we conducted a short recapitulation of the relationship between

the widths of wax features and the resulting widths of hydrophilic channels after the melting process for eucalyptus and linters papers of different grammage (Figure S8). In brief, printed wax lines increase in width by around 0.27 mm on each side (Scheme 1a).

To improve this, we therefore aimed to generate microfluidic channels using a hot embossing stamp on wax-coated paper. Using a stamp temperature above the wax melting point in combination with correctly tuned embossing times and pressures, a laterally confined penetration of the wax through the deformed porous paper structure was achieved. The latter is important, as it not only serves to define hydrophobic and hydrophilic areas in the structured paper, but also keeps embossed areas stuck together after solidification during cool down. The whole process is illustrated in Scheme 1b.

A meander structure was used to provide large and geometrically complex channels. The irreversible 3D deformation on the paper through the embossing step is measured with a 3D surface profiler based on the confocal detection principle (*Sensofar PLu Neox*, Barcelona, Spain). On the planar back side of the substrate, the wax pattern can be easily visualized by means of image analysis (Figure 1).

The 3D structure in the embossed paper depends on a variety of intrinsic parameters, such as fiber type, grammage, porosity, humidity, and wax type (intrinsic), and extrinsic

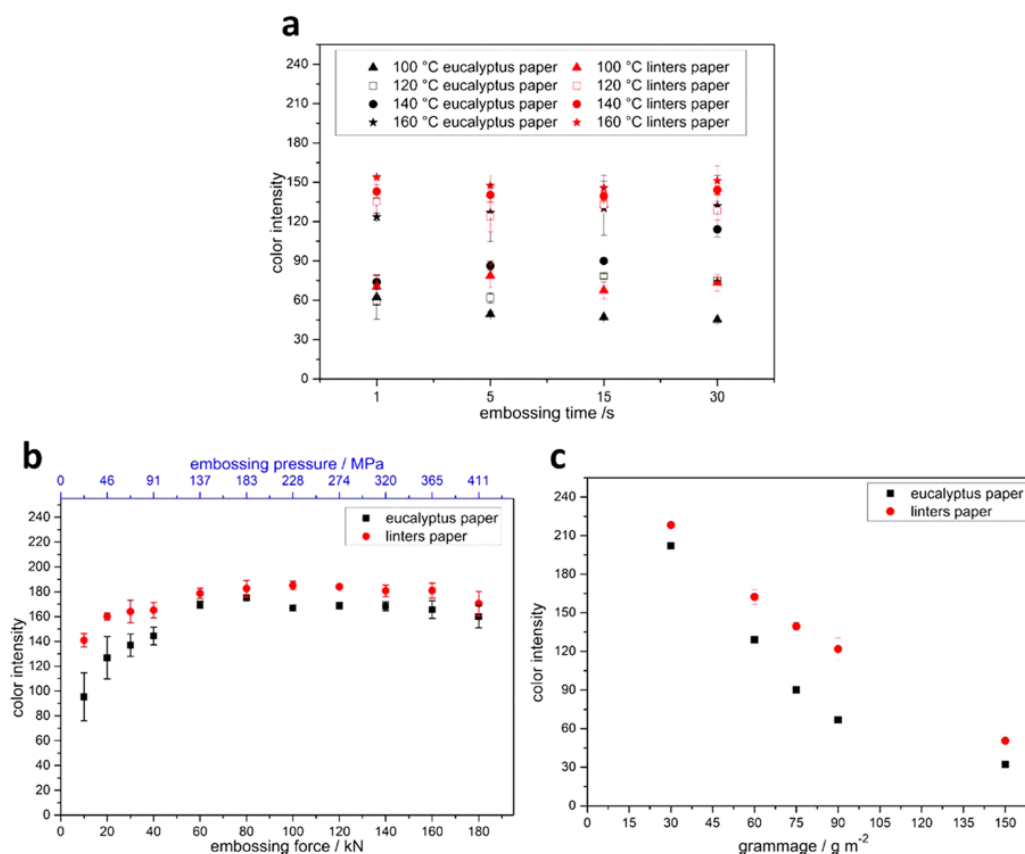


Figure 3. (a) Color intensity as a function of embossing time at different embossing temperatures (100, 120, 140, and 160 °C; see insert) and fiber types (eucalyptus and linters) of 75 g/m<sup>2</sup> paper sheets. The samples were embossed with a constant embossing force of 40 kN using the machine Baier Geba 6. (b) Color intensity as a function of the embossing force. The embossing temperature is set constant to 140 °C, at a constant contact time of 15 s. Note, to achieve higher embossing forces than 40 kN, exclusively the WUM 01 embossing machine was used. (c) Color intensity as a function of the grammage of paper sheets, hot-embossed at a constant embossing temperature of 140 °C, force of 40 kN, and time of 15 s.

parameters, such as compression time ( $t$ ), embossing pressure ( $p$ ), and temperature ( $T$ ). Based on the elastic–plastic deformation behavior of paper including the backswelling effect and the structure of the fiber network, the received embossed paper does not possess a rectangular structure at the channel boundaries, but rather round corner.

**Variation of Fiber Type and Paper Grammage.** In a first set of experiments, we were interested what influence fiber type and paper grammage (i.e., intrinsic parameters) will have on the 3D structure of the hot-embossed paper. Thus, starting embossing experiments, we kept the embossing force constant at 40 kN, while the other varied extrinsic parameters such as temperature and contact time are negligible.

Figure 2 shows the embossing depth (Figure 2a) and the relative embossing depth (Figure 2b) as a function of paper grammage. If only the absolute embossing depth is considered, one can infer that with increasing grammage of the sheet, the embossing depth linearly increases from about 20  $\mu\text{m}$  at 30 g/m<sup>2</sup> to more than 80  $\mu\text{m}$  at 150 g/m<sup>2</sup>. However, one needs to keep in mind that higher grammages yield thicker papers (Table 1). Hence, to take into account the varying amount of fibers that can be compressed during embossing, we define the embossing depth divided by the noncompressed thickness as the “relative embossing depth”. Plotting this ratio shows an

almost constant, i.e., independent, outcome of embossing in relation to the grammage of the used paper. Regarding fiber type, no significant differences were observed in relation to absolute embossing depths (Figure 2a), whereas plots against relative embossing depth (Figure 2b) revealed two observations. First, the relative embossing depth remains almost constant within experimental error at 25% for cotton linters and about 30% for eucalyptus. Hence, while the grammage (and thickness) of the paper sheets may not significantly alter the relative embossing depth, the type of fiber can have an influence. The latter may be attributed to the individual mechanical strength of the fiber itself, as well as to the geometric parameters. Cotton linters fibers are more flexible and longer than eucalyptus fibers. Hence our data suggest that the fiber type has a direct impact on the relative embossing depth.

Next, we were interested to investigate the influence of different embossing pressures on the compression of the wax-coated paper. For this set of experiments, we used paper substrates from eucalyptus and cotton linters, which both had a constant grammage of about 75 g/m<sup>2</sup> and porosity of 64%, e.g., 85%. Both samples were coated with wax and hot-embossed at forces ranging from 10 to 180 kN.



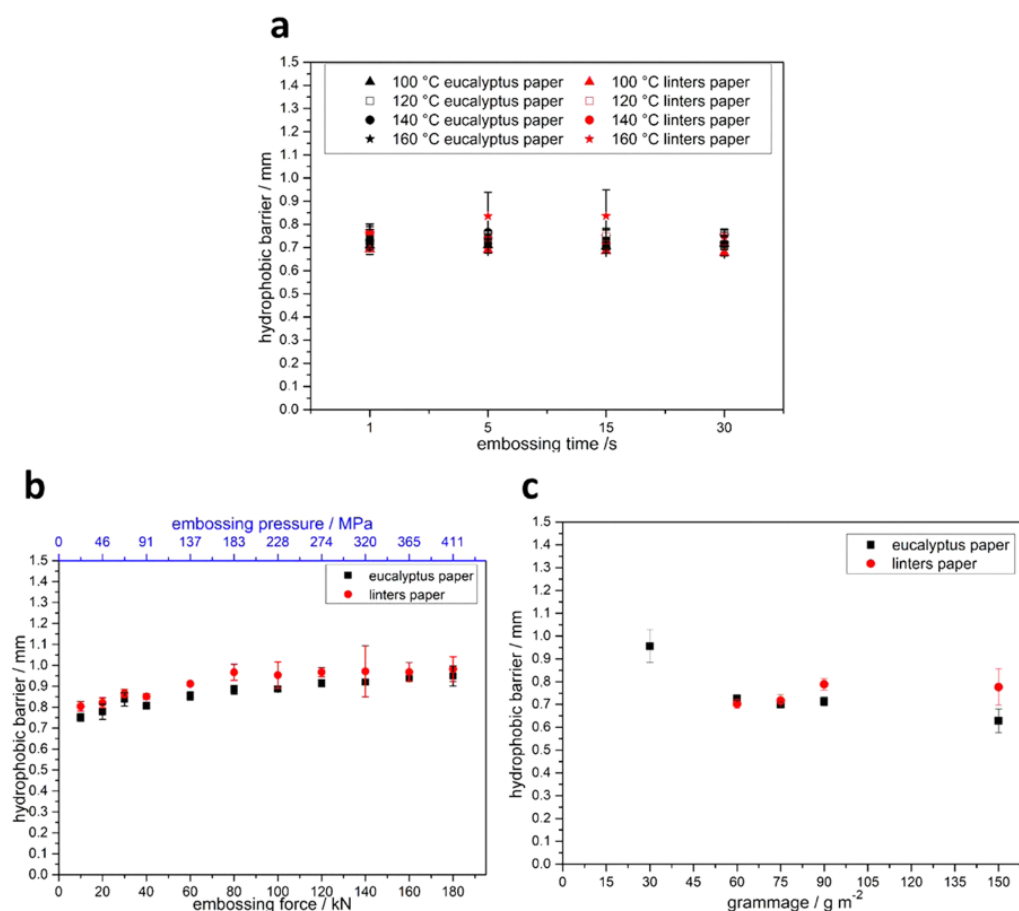


Figure 4. (a) Hydrophobic barrier width in hot-embossed paper sheets as a function of embossing time. The paper grammage of both pulps was kept constant at about 75 g/m<sup>2</sup>, and the embossing force on the *Baier* machine was set to 40 kN. The embossing temperature varied between 100, 120, 140, and 160 °C, as denoted in the graph. (b) Hydrophobic barrier width of hot-embossed paper sheets generated by the *WUM01* machine as a function of embossing force. The used paper sheets had a grammage of about 75 g/m<sup>2</sup>, and the temperature was kept constant at 140 °C, at 15 s contact time. (c) Hydrophobic barrier width in hot-embossed paper sheets as a function of paper sheet grammage. The papers used were treated with the same, constant embossing parameters, such as temperature of 140 °C, force of 40 kN, and time of 15 s.

As can be inferred from Figure 2c,d with sheets from eucalyptus pulp, embossing depth increases with embossing force but, interestingly, remains constant between 40 and 140 μm. For cotton linters paper, a slightly higher force between 60 and 80 kN is needed until a constant embossing depth is reached. Similar findings are observed, if the embossing depth is normalized to the thickness of the dry sheets, i.e., the relative embossed depth is calculated. As the grammature of both sheets are identical, the observed differences in the embossed depth between both fiber types have to be caused by fiber-intrinsic properties, e.g., fiber geometries, as longer fibers (cotton linters) lead to an increased number of fiber-crossing points, thereby increasing local stiffness. In addition, the increased flexibility of the cotton linters fiber also leads to increased fiber–fiber bond areas, which again increases the overall mechanical strength of the sheet in the dry state. As a result, a situation occurs, where higher forces are needed for a successful and permanent compression of the sheet.

We further investigated the change in porosity in the compressed areas by means of Hg porosimetry (Figure S2).

Prior to the embossing, paper sheets differ slightly in the mean pore diameter: cotton linters 11 μm and eucalyptus 9 μm. Again, this difference—despite the identical grammage—can most likely be attributed to differences in fiber length and length distribution. With longer cotton linters fibers, sheets with a less homogeneous nonwoven layering of the fibers are obtained as with eucalyptus fibers. After embossing, the mean pore diameter linearly decreases with the applied embossing force to less than 2 μm for eucalyptus and around 4 μm for cotton linters fibers.

Remarkably, even at embossing forces as high as 40 kN, open pores remain rendering it almost impossible to turn wax-coated paper sheets into a nonporous material. However, as long as the procedure yields a hydrophobic barrier, this may not be critical for microfluidic applications. In comparison to noncoated paper sheets, another interesting finding emerges: While the relative change in porosity between wax-coated and uncoated sheets barely changes for cotton linters papers, eucalyptus paper displays a more significant difference.

All in all, coating a paper sheet with wax not only decreases all pore sizes by filling them but, in addition, by contributing to irreversibility of the compression process.

**Wax Penetration through Paper during Hot Embossing.** As we used a dyed wax in all experiments, the penetration of the wax from the top (coated side) to the bottom of the paper can be quantified through the analysis of images taken from the back side of the paper. As detailed in [Materials and Experimental Section](#), the amount of penetrated wax correlates with the intensity of the color of the wax. In a set of experiments, we investigated the influence of hot embossing parameters on wax penetration, such as embossing temperature (100–160 °C) and time (1–30 s), while the force was kept constant at 40 kN.

The color intensity on the backside of the embossed samples is shown as a function of the embossing time in [Figure 3a](#). A number of interesting observations can be made. First, for a given pulp, the embossing time does not have a significant influence on the color intensity, i.e., the apparent amount of wax penetrating through the paper. In contrast, the embossing temperature has a strong impact on wax penetration, most likely due to the decrease in viscosity of the molten wax, because capillary pressure is inversely proportional to the viscosity of the fluid medium, a decrease of the viscosity leads to a faster capillary transport in the pores. This correlation saturates at temperatures above 140 °C a maximum, suggesting that the viscosity reaches a minimum value at this temperature. When comparing both pulp types, wax better penetrates cotton linters sheet, most likely due to its (initial) pore sizes, which are also filled by a more viscous wax. This is consistent with models of pore filling in a static viscous flow.<sup>10</sup>

We also investigated the influence of the embossing force on the wax penetration ([Figure 3b](#)). At a set temperature of 140 °C and an embossing time of 15 s, embossing force was varied between 10 and 180 kN. To achieve high embossing forces, for this particular set of experiments, the *WUM 01* embossing machine was used instead of the *Baier Geba 6*, which is limited to forces up to 40 kN. Due to different approaching speeds of the stamp to the substrate, the absolute color intensity values may only be compared to the particular graphs shown in [Figure 3](#) on a qualitative level. Only at the low range of forces between 40 and 60 kN, wax penetration increases with force. At higher forces, however, the amount of penetrated wax is independent of the force applied, which suggests that these forces are well suited for reproducible (and complete) wax penetration through the paper during embossing. If higher forces are applied, the resistance to a further deformation prevents additional compression, and thus the color intensity remains constant. Note, at forces higher than 180 kN, the whole paper structure breaks up.

Finally, we investigated the dependence of wax penetration on the grammage of the paper sheets. We embossed cotton linters and eucalyptus sheets at a constant pressure of 40 kN, a constant time of 15 s, and a constant temperature of 140 °C.

In [Figure 3c](#), the color intensity of eucalyptus and linters paper is shown as a function of the grammage of the paper sheets. As expected, a higher grammage sets a barrier to wax penetration. Because the relative embossing depth is almost independent of the sheet grammage ([Figure 2b](#)), and stays at 25–30% relative to the noncompressed paper size, it is mainly the paper thickness that governs the penetration process here. The higher the grammage, the thicker the sheet becomes. As we kept the amount of coated wax constant at about 8 g/m<sup>2</sup>,

the wax distributes at thicker paper sheets over a larger range, with respect to the *z*-direction of the paper. As such, with increasing thickness (grammage), apparently less wax distributes to the bottom of the paper sheet.

**Resolution of Hot-Embossed Structures in Wax-Coated Paper.** In the next part of our work, we investigated the spatial resolution achievable by patterning paper with the hot embossing process. As is shown in [Figure 1](#), the embossing stamp used had structural features with a width of 0.6 mm. Because wax penetration during embossing may not be limited to the *z*-direction, embossed features may become blurred with respect to the embossing stamp. The width of the resulting wax pattern was analyzed by means of image analysis with respect to embossing temperature, time, and force for paper types. [Figure 4a](#) shows the width of the hydrophobic wax line after embossing as a function of the embossing time for both papers. [Figure 4b](#) shows the dependence on embossing forces. After embossing, a typical barrier width of about 0.7–0.8 mm is obtained. Hence, very little broadening of the line width by lateral transport of the wax in the paper is observed. As can be inferred from [Figure 4a](#), the barrier width even stays constant, within the experimental error, regardless of embossing time and temperature. In addition, very little differences are observable between both paper types. Only for the embossing force, a weak correlation to the widths of resulting features was found, reaching from 0.75 mm at 10 kN to 0.95 mm at 140 kN of applied force. Regarding fiber type, observations resemble those already discussed above. Due to the slightly larger pore sizes of cotton linters paper, the broadening of features is slightly higher than that for eucalyptus paper. Still, with this type of fibers, the maximum line width observed was less than 1 mm.

Finally, the influence of the grammage on the broadening of features was investigated ([Figure 4c](#)). A significant broadening was observed for papers with a grammage of 30 g/m<sup>2</sup>. Line widths on eucalyptus broadened to 0.95 mm, and on linters pulp, neighboring channels started to merge. At such low grammages, lateral imbibition is fast enough to compete with the transversal penetration enforced by hot embossing. At higher grammages (60–90 g/m<sup>2</sup>), broadening was found to be almost constant with resulting line widths at about 0.7–0.75 mm, which corresponds to an increase in width of 0.05–0.08 mm on each side and thus a 3–4 times improvement over wax printing with subsequent melting, where we observed an increase in width of 0.27 mm on each side ([Figure S8](#)). At grammages above 100 g/m<sup>2</sup>, feature widths become less precise, i.e., the standard deviation significantly increases. As papers become thicker with higher grammage, the wax is transported over larger distances. Thus, the fiber orientation and pore distribution for a given local penetration path have a higher variability, resulting in a more variable outcome. Also, pores in the *z*-direction may already be closed during compression, forcing the wax to evade laterally.

For all fibers and macropores to become coated and filled with wax, a higher amount of wax would be required for papers with a higher grammage and thickness. In this work, however, the amount of wax supplied before the embossing step was constant for all papers. Consequently, a proper penetration of wax was not achieved for the thickest papers with the result that wax barriers ended up to be leaky. To visualize the outcome of the hot embossing process to produce functional hydrophobic barriers and hydrophilic channels, cross sections of wax-coated, embossed papers, stained with an aqueous



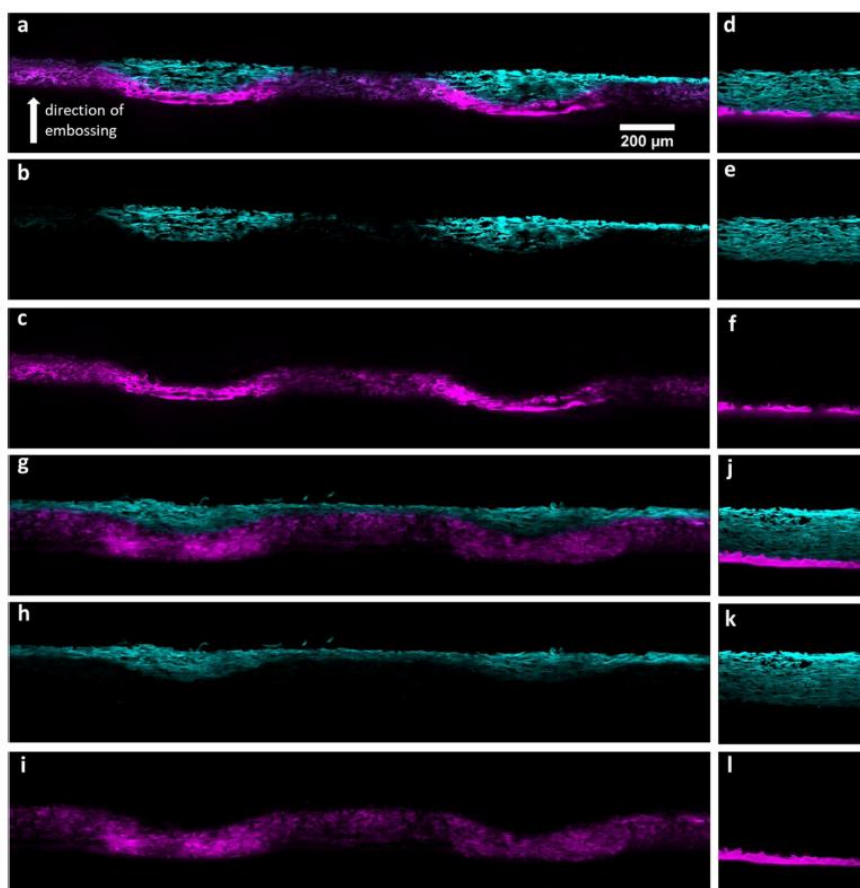


Figure 5. Confocal recordings of cross sections of paper before (right panel, d–f and j–l) and after hot embossing (left panel, a–c and g–i) are shown. Eucalyptus papers with low grammage of 60 g/m<sup>2</sup> (a–f) and high grammage of 90 g/m<sup>2</sup> (g–l) are compared. Calcofluor white is shown in cyan, and wax in magenta. The scale bar is 200 μm.

solution of Calcofluor White, were embedded in a commercially available PU resin system and imaged with confocal microscopy (Figure 5).

The embossing pattern is clearly visible in papers embedded and recorded after embossing (Figure 6a–c,g–i). Above embossed areas, wax has penetrated across the whole depth of the paper with a low grammage (a–c) but not in the paper with the higher grammage (g–i). This complete or partial penetration of the wax in paper with different grammage determines whether functional microfluidic channels are obtained or not. As the aqueous solution of Calcofluor White is only able to reach areas in the paper that remained hydrophilic after embossing, its distribution clearly illustrates the formation of functional wax barriers. While in the paper with the low grammage (a–c), the lens-shaped paper microfluidic channels are separated by areas free of Calcofluor White, this is not the case for the paper with high grammage (g–i). Here, an aqueous solution would be able to leak into neighboring channels.

The lens shape is most likely a result of paper being a fiber–fiber network that is able to pass on the embossing force into neighboring areas with distance decreasing strength. In addition, reswelling of compressed fibers is likely to contribute to this final shape.

**Capillary-Driven Fluid Flow in Hot-Embossed, Structured Paper.** Finally, the applicability of hot embossing to pattern wax-coated papers for the production of microfluidic channels was demonstrated. For that, we carried out a set of transport experiments in the hydrophilic channels. Figure 6a–c shows a series of photographs taken on a part of hot-embossed paper (back side), where a small drop of water (2 μL, Milli-Q water) was placed at a single turn of the hydrophilic channel. Fluid transport was found to follow the expected square-root time dependency for a capillary-driven transport (Figure 6d,e).<sup>28</sup> Even after folding the paper, the fluid transport kinetics within the hydrophilic channels remained unchanged (Figure S9), indicating a rather strong connection between the wax and the paper matrix.

## CONCLUSIONS

Using wax-coated paper in a hot embossing process is a rapid and efficient method to fabricate paper-based microfluidic channels. One advantage in comparison to standard wax printing and melting processes is the time efficiency. With the hot embossing technique, it is possible to create hydrophobic/hydrophilic patterns on paper, including channels suitable for microfluidic applications, within seconds. All methodologies for embossing soft matter have been well established in the

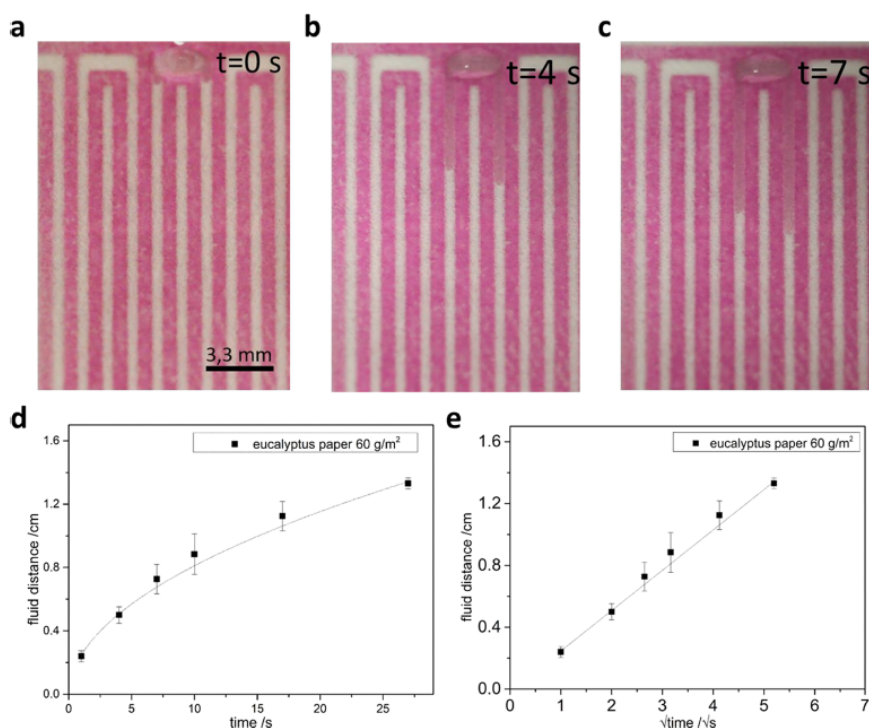


Figure 6. (a–c) Photographs taken from hot-embossed microfluidic papers after a distinct time a drop of water was placed at the upper turn of a meander-like structure (times given in the photos). (d) Linear distance of the capillary-driven transport in the paper channel as a function of the time and (e) as a function of the square root of time. For this exploratory measurements, hot-embossed paper sheets made from eucalyptus pulp (60 g/m<sup>2</sup>) were used. The lines in both graphs are a guide to the eye, yet they have physical meanings, as explained in the text.

past mainly for plastics, and a number of different embossing machines, including roll-to-roll processes, are available to date. Here, we show that this method can be very easily transferred onto wax-coated paper. Once embossed and subsequently cooled down, the wax serves, on the one hand, as a glue between the fibers preventing the sample from backswelling in contact with water. On the other hand, it defines together with a shaped stamp, the formation of hydrophobic (wax) and hydrophilic (no wax) areas.

With respect to the process of hot embossing wax-coated paper substrates and resulting 3D-structured paper sheets, from our investigations, a number of interesting conclusions can be drawn: With moderate embossing forces of up to 40 kN, and temperatures above the melting point of the used wax (85 °C), within seconds of embossing time, the wax penetrates the porous matrix while, at the same time, the paper–wax composite is compressed. The latter holds regardless of the fiber type itself; however, longer fibers may exhibit a broader distribution of pores, and as such, low-viscous, molten wax can penetrate such paper sheets much faster. As a result, reproducibility and resolution of the embossed structure, measured here by broadening of hydrophobic wax line width, are slightly lower for longer fibers. Interestingly, there are mainly such long cotton linters fibers being most commonly used today, e.g., in filter papers, for the design of microfluidic papers. Following the hot embossing approach, shorter fibers, such as eucalyptus fibers, may be also applicable for this purpose, with the advantage that they are much less cost-intensive compared to cotton fibers.

In first proof-of-concept tests, our hot-embossed paper samples showed promising results with respect to being used in microfluidic applications. Water was transported by capillary actions within the defined wax pattern. The designed method allows rapid processing of microfluidic papers, making it feasible for further upscale and roll-to-roll technology.

In future work, we will focus our investigations on an advanced fundamental knowledge of such fluid–paper interactions, with special emphasis on understanding the role of the paper substrate itself.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### 📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.8b18133.

Analytical data (fluorescence image of hot-embossed paper; Hg porosimetry measurements of paper sheets with a grammage of 75 g/m<sup>2</sup>; various pictures of the back and front sides of wax-coated hot-embossed papers; topography pictures and surface roughness data on wax-coated and uncoated papers; data of blurring effects of structured wax printing; and fluidic flow behavior of folded microfluidic channels) (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [biesalski@cellulose.tu-darmstadt.de](mailto:biesalski@cellulose.tu-darmstadt.de)

### ORCID

Tobias Meckel: 0000-0003-0759-2072



Markus Biesalski: 0000-0001-6662-0673

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work was partly carried out with the support of the Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF, [www.kit.edu/knmf](http://www.kit.edu/knmf)), a Helmholtz research infrastructure at Karlsruhe Institute of Technology (KIT, [www.kit.edu](http://www.kit.edu)). The authors thank T. Euler at the Institute of Printing Science and Technology at the TU Darmstadt for introduction to hot embossing technique and Prof. Dörsam for the possibility to use the embossing machine and the *Sensofar* confocal microscopy setup. Further, they acknowledge the Institute of Paper Technology (PMV, TU Darmstadt) for allowing them to use their equipment in their facilities and thank Klaus Villforth for technical assistance with the fiber analysis of the pulp. The authors also thank Ildiko Balog for porosity measurements. Marcel Krause, Dieter Spiehl, Tobias Meckel, and Markus Biesalski acknowledge Merck KGaA for financial support through the Merck Lab @ TU Darmstadt.

### REFERENCES

- (1) Li, X.; Ballerini, D. R.; Shen, W. A Perspective on Paper-Based Microfluidics: Current Status and Future trends. *Biomicrofluidics* 2012, 6, 11301–11313.
- (2) Böhm, A.; Carstens, F.; Trieb, C.; Schabel, S.; Biesalski, M. Engineering Microfluidic Papers: Effect of Fiber source and Paper sheet Properties on Capillary-Driven Fluid Flow. *Microfluid. Nanofluid.* 2014, 16, 789–799.
- (3) Böhm, A.; Biesalski, M. Paper-based microfluidic devices: A Complex Low-cost Material in High-Tech Applications. *MRS Bull.* 2017, 42, 356–364.
- (4) Gong, M. M.; Sinton, D. Turning the Page: Advancing Paper-Based Microfluidics for Broad Diagnostic Application. *Chem. Rev.* 2017, 117, 8447–8480.
- (5) Nery, E. W.; Kubota, L. T. Sensing Approaches on Paper-Based Devices: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 2013, 405, 7573–7595.
- (6) Sriram, G.; Bhat, M. P.; Patil, P.; Uthappa, U. T.; Jung, H.-Y.; Altalhi, T.; Kumeria, T.; Aminabhavi, T. M.; Pai, R. K.; Madhuprasad; Kurkuri, M. D. Paper-Based Microfluidic Analytical Devices for Colorimetric Detection of Toxic Ions: A review. *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2017, 93, 212–227.
- (7) Yetisen, A. K.; Akram, M. S.; Lowe, C. R. Paper-based Microfluidic Point-of-Care Diagnostic Devices. *Lab Chip* 2013, 13, 2210–2251.
- (8) Jiang, X.; Fan, Z. H. Fabrication and Operation of Paper-Based Analytical Devices. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2016, 9, 203–222.
- (9) He, Y.; Gao, Q.; Wu, W.-B.; Nie, J.; Fu, J.-Z. 3D Printed Paper-Based Microfluidic Analytical Devices. *Micromachines* 2016, 7, No. 108.
- (10) Carrilho, E.; Martinez, A. W.; Whitesides, G. M. Understanding Wax Printing: a Simple Micropatterning Process for Paper-Based Microfluidics. *Anal. Chem.* 2009, 81, 7091–7095.
- (11) Lahr, R. H.; Wallace, G. C.; Vikesland, P. J. Raman Characterization of Nanoparticle Transport in Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (muPADs). *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 9139–9146.
- (12) Songok, J.; Toivakka, M. Enhancing Capillary-Driven Flow for Paper-Based Microfluidic Channels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 30523–30530.

(13) Li, X.; Tian, J.; Garnier, G.; Shen, W. Fabrication of Paper-Based Microfluidic Sensors by Printing. *Colloids Surf., B* 2010, 76, 564–570.

(14) Zhang, Y.; Ren, T.; He, J. Inkjet Printing Enabled Controllable Paper Superhydrophobization and Its Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 11343–11349.

(15) Koşak Söz, Ç.; Trosien, S.; Biesalski, M. Superhydrophobic Hybrid Paper Sheets with Janus-Type Wettability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 37478–37488.

(16) Cate, D. M.; Adkins, J. A.; Mettakoonpitak, J.; Henry, C. S. Recent Developments in Paper-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* 2015, 87, 19–41.

(17) Dornelas, K. L.; Dossi, N.; Piccin, E. A Simple Method for Patterning Poly(dimethylsiloxane) Barriers in Paper using Contact-Printing with Low-Cost Rubber Stamps. *Anal. Chim. Acta* 2015, 858, 82–90.

(18) Hecke, M.; Schomburg, W. K. Review on Micro Molding of Thermoplastic Polymers. *J. Micromech. Microeng.* 2004, 14, R1–R14.

(19) Wang, X.; Liedert, C.; Liedert, R.; Papautsky, I. A Disposable, Roll-to-Roll Hot-Embossed Inertial Microfluidic Device for Size-Based Sorting of Microbeads and Cells. *Lab Chip* 2016, 16, 1821–1830.

(20) Liedert, R.; Amundsen, L. K.; Hokkanen, A.; Maki, M.; Aittakorpi, A.; Pakanen, M.; Scherer, J. R.; Mathies, R. A.; Kurkinen, M.; Uusitalo, S.; Hakalahti, L.; Nevanen, T. K.; Siitari, H.; Soderlund, H. Disposable Roll-to-Roll Hot Embossed Electrophoresis Chip for Detection of Antibiotic Resistance Gene *mecA* in Bacteria. *Lab Chip* 2012, 12, 333–339.

(21) Laity, P. R. Effects of Punches with Embossed Features on Compaction Behaviour. *Powder Technol.* 2014, 254, 373–386.

(22) Cameron, N. S.; Roberge, H.; Veres, T.; Jakeway, S. C.; John Crabtree, H. High Fidelity, high Yield Production of Microfluidic Devices by Hot Embossing Lithography: Rheology and Stiction. *Lab Chip* 2006, 6, 936–941.

(23) Chien, R.-D. Hot Embossing of Microfluidic Platform. *Int. Commun. Heat Mass Transfer* 2006, 33, 645–653.

(24) Thuo, M. M.; Martinez, R. V.; Lan, W.-J.; Liu, X.; Barber, J.; Atkinson, M. B. J.; Bandarage, D.; Bloch, J.-F.; Whitesides, G. M. Fabrication of Low-Cost Paper-Based Microfluidic Devices by Embossing or Cut-and-Stack Methods. *Chem. Mater.* 2014, 26, 4230–4237.

(25) Gosselin, D.; Belgacem, M. N.; Joyard-Pitiot, B.; Baumlin, J. M.; Navarro, F.; Chaussy, D.; Berthier, J. Low-Cost Embossed-Paper Micro-Channels for Spontaneous Capillary Flow. *Sens. Actuators, B* 2017, 248, 395–401.

(26) Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I.; Frise, E.; Kaynig, V.; Longair, M.; Pietzsch, T.; Preibisch, S.; Rueden, C.; Saalfeld, S.; Schmid, B.; Tinevez, J. Y.; White, D. J.; Hartenstein, V.; Eliceiri, K.; Tomancak, P.; Cardona, A. Fiji: an Open-Source Platform for Biological-Image Analysis. *Nat. Methods* 2012, 9, 676–682.

(27) Meckel, T.; Gall, L.; Semrau, S.; Homann, U.; Thiel, G. Guard Cells Elongate: Relationship of Volume and Surface Area during Stomatal Movement. *Biophys. J.* 2007, 92, 1072–1080.

(28) Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* 1921, 17, 273–283.



---

## 6.2. Einfluss externer Kräfte auf Kapillarkraft (Mikrokontaktwinkel)

In diesem Kapitel wird die Meniskusform in einem kapillargetriebenen System unter Einsatz einer Hypergravitation untersucht. Ziel ist es festzustellen, ob durch den Eintrag externer Kräfte, die zu einer optischen Verformung des Kontaktwinkels führen, diese ebenfalls Einfluss auf die örtliche Kapillarkraft haben. Dafür werden speziell gereinigte bzw. verschieden modifizierte Flachglaskapillaren verwendet, in denen eine optische Beobachtung des Grenzflächenverhaltens ermöglicht wird. Durch die verschiedenen Reinigungsprozesse bzw. durch eine homogene Beschichtung der Kapillare kann die Hydrophilie der Glasoberfläche gezielt verändert werden und dadurch die Kapillarkraft, wie es in Kapitel 2.2 beschrieben ist. Als Reinigungsprozesse werden sowohl eine Plasmabehandlung, sowie eine mit Ethanol betriebene 18 stündige Soxhlet Extraktion gewählt, während die Modifizierung mittels einer Beschichtung mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) bzw. eine Oberflächenpolymerisation mit dem Monomer N-Isopropylacrylamid (NIPAm) erfolgt. Durch die Verwendung von Flachkapillaren können die statischen Kontaktwinkel durch die in Kapitel 2.2 vorgestellte *Sessile Drop Methode* ermittelt werden, wobei aufgrund der relativ großen Kapillare von 0,4 x 0,2 mm davon ausgegangen werden kann, dass der außen ermittelte Kontaktwinkel jenen innerhalb der Kapillare entspricht. Die äußeren Kontaktwinkel decken ein breites hydrophiles Spektrum von 5° (Plasma-behandelt) bis 78° (APTES-Beschichtung) ab, wobei der Einfluss der Dreiphasen Wechselwirkung bereits in vertikalen Steigttests beobachtet werden kann, die über Computersimulationen mittels den Programmen *Surface Evolver* und mittels der *Arbitrary Lagrangian Eulerian Methode* (FS-ALE) verifiziert werden konnten. Beide Simulationsmethoden können ebenfalls erfolgreich eingesetzt werden um den Verlauf des Grenzflächenmeniskus bei einer Erhöhung der Beschleunigung von 1 g, auf 10 g, 40 g oder 191 g zu beschreiben, wobei hierbei im Experimentalversuch eine einseitig verschlossene Kapillare gewählt wurde. Dabei flacht der Meniskus immer weiter ab, bis er bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten sich von einer runden hin zu einer nahezu flachen Form verändert. Bei der Verwendung beidseitig offener Kapillaren wird keine solch signifikante Änderung des apparenten Kontaktwinkels erzielt. Auffällig ist dabei, dass sich bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten unabhängig vom statischen Kontaktwinkel am Rand der Kapillare ein makroskopischer Kontaktwinkel von ca. 40° einstellt. Bei einer Reduzierung der Zentrifugalkraft verändert sich der Randwinkel immer weiter in Richtung des gemessenen statischen Kontaktwinkels, welche durch eine Extrapolation eines passenden Fitts bei einer Auftragung des gemessenen Randwinkels gegen die Rotationsbeschleunigung erhalten wird. Dabei ist zu beachten, dass lediglich eine Änderung des apparenten Kontaktwinkels beobachtet werden kann, der allerdings nicht für die

---

Kapillarität und somit das Fluidverhalten verantwortlich ist. Bei einer Auftragung der Fluidhöhe gegen die Rotationsgeschwindigkeit kann ein hyperbelartiger Verlauf des Fluids beobachtet werden. Dabei muss beachtet werden, dass ein Offset der Kurve in y-Richtung auftritt, da es sich bei einer Glaskapillare im Gegensatz zu porösen Papiersystemen nicht um ein offenes System handelt. Dadurch ist es nicht möglich selbst bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten jenes Wasser aus dem System zu drängen, welches sich auf Höhe des Wasserreservoirs befindet.

*Mein Beitrag an dieser Veröffentlichung basiert auf Messung und Auswertung der gereinigten bzw. modifizierten Glaskapillaren unter Rotationsbedingung. Dies beinhaltet die Anpassung der Rotationsanlage sowie des Designs und Herstellung für die spezielle Rotationsdisk zur Beobachtung der Glaskapillare im Auflichtverfahren. Zur Auswertung gehört ebenso die Nutzung des Bildbearbeitungsprogramm imageJ zur Vermessung des apparenten Kontaktwinkels, sowie die Bestimmung der zurückgelegten Fluidstrecke, dessen Werte anschließend in Origingraphen übertragen wurde. Zusätzlich wurde eine erste Fassung dieser Veröffentlichung verfasst.*

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind bei Colloids and Surfaces im Verlag Elsevier veröffentlicht:

Autoren:

Niels Postulka\*, Beatrice Fickel\*, Maximilian Hartmann, Dirk M. Gründing, Maximilian Nau, Tobias Meckel, Markus Biesalski

\*, beide Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen

Titel: "Changes of meniscus shapes and capillary rise heights under hypergravity"

Dieses Paper ist publiziert unter Elsevier Colloids and Surfaces A 610 (2021) 125688, Doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125688



Contents lists available at ScienceDirect

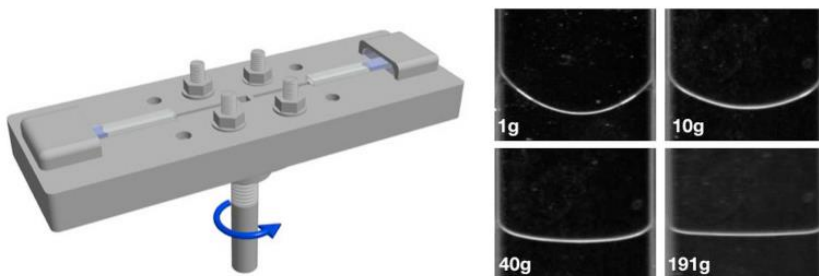
Colloids and Surfaces A

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/colsurfa](http://www.elsevier.com/locate/colsurfa)

## Changes of meniscus shapes and capillary rise heights under hypergravity

Beatrice Fickel<sup>a,1</sup>, Niels Postulka<sup>a,1</sup>, Maximilian Hartmann<sup>b</sup>, Dirk M. Gründing<sup>c</sup>, Maximilian Nau<sup>a</sup>, Tobias Meckel<sup>a,\*</sup>, Markus Biesalski<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Technische Universität Darmstadt, Makromolekulare Chemie und Papier Chemie, 64287 Darmstadt, Germany<sup>b</sup> Technische Universität Darmstadt, Nano- und Microfluidics, Alarich-Weiss-Str. 10, 64287 Darmstadt, Germany<sup>c</sup> Technische Universität Darmstadt, Mathematical Modeling and Analysis, Alarich-Weiss-Str. 10, 64287 Darmstadt, Germany

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Wetting  
 Capillary force  
 Capillary rise  
 Meniscus shape  
 Hypergravity  
 Centrifugal force

## ABSTRACT

We investigate meniscus shapes and capillary rise heights in glass capillaries with rectangular cross sections ( $4 \times 0.2$  mm), which we modified with established coatings to generate a range of surfaces that interact differently with water. Meniscus positions and shapes are imaged while the capillaries are rotated horizontally about their longitudinal axis in order to generate centrifugal forces opposing the capillary driven fluid propagation, i.e. volumetric forces. Changing the rotational speed allows us to balance both forces thereby bringing capillary rise to a stop. In brief, we find very good agreement of the different meniscus shapes we observe over a wide range of centrifugal accelerations (up to 191 g) with two independent simulations of the scenario. In addition, we are able to precisely measure capillary rise heights in differently modified capillaries over a range of centrifugal accelerations and correlate these values. Lastly, we mention how this system will prove useful to investigate wetting phenomena on swellable surfaces, i.e. surfaces whose properties dynamically change upon fluid contact, by providing precise control over the propagation speed of the three phase contact line.

## 1. Introduction

Wetting processes are ubiquitous in a broad range of basic industrial applications such as coatings, lubrication, printing, and drying, but also in more complex situations like water purification or in energy storage

systems [1,2]. Studies pertaining to the underlying wetting phenomena have been conducted over centuries and especially the understanding of dynamic processes, like the swelling of polymer brushes, has improved dramatically over the past decades. In the mid of 20th century Brown led back wetting phenomena to changes of surface energy which would

\* Corresponding authors at: Technische Universität Darmstadt, Macromolecular Chemistry & Paper Chemistry, Alarich-Weiss-Str. 8, 64287 Darmstadt, Germany.  
 E-mail addresses: [tobias.meckel@tu-darmstadt.de](mailto:tobias.meckel@tu-darmstadt.de) (T. Meckel), [biesalski@cellulose.tu-darmstadt.de](mailto:biesalski@cellulose.tu-darmstadt.de) (M. Biesalski).

<sup>1</sup> Both authors contributed equally to this work.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125688>

Received 6 July 2020; Received in revised form 25 September 2020; Accepted 27 September 2020

Available online 13 October 2020

0927-7757/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Table 1

**Brief description of surface modifications.** Next to the introduction of the naming scheme used in this work, brief descriptions of the surface modification and contact angles determined by the sessile drop technique measured on glass slides treated with said procedures are shown. Further details of the procedures are described in the supplementary information (MM, Glass Surface Modifications).

No	Name	Description	$\theta$
A	Plasma	standard. treatment in a plasma system, humidified ambient air	5°
B	Plasma + Ethanol	as above, following conditioning in ethanol for 40 min	22.6°
C	Ethanol (Soxhlet)	ethanol Soxhlet extraction for 18.5 h	30.5°
D	APTES	surface functionalization with APTES	78.3°
E	PNIPAm	surface functionalization with PNIPAm	14.7°

affect the Young equation [2,3]. While this model is true for simplified model systems, i.e. systems lacking aspects of molecular dynamics or reorganization, more recent models link these dynamics more closely to the interaction of neighboring molecules in the spatial proximity to the contact line [4]. A popular way to investigate moving contact lines is to observe the rise of liquids in vertically arranged glass capillaries [5]. For one, as they allow for an easy visual observation, but also because their geometry and surface chemistry can be adjusted with very good reproducibility. This is all the more important, as even the slightest variations in, e.g. the roughness down to on the nanoscale or minor chemical heterogeneities or impurities of the inner surface are able to create energy barriers, easily leading to a difficult to reproduce behavior of the contact line, like pinning [6].

Several theoretical models exist that describe the rise of liquids in capillaries, the Lucas-Washburn-Rideal (LWR) equation being one of the most prominent. A comparison of predictions based on the LWR equation with experimental data shows that the predicted fluid front movement is faster as experimentally derived data [7]. This can be attributed to several assumptions made throughout the LWR model. First, the already mentioned uncertainty in the homogeneity of the capillary surface may contribute to deviations between theory and experiment. Second, the formation of gas bubbles within the fluid as well as the existence of a velocity dependent dynamic contact angle are further contributions that are often unconsidered in theoretical descriptions. The latter is believed to be the most dominating effect [7].

The energy balance of the liquid inside a capillary can be divided into three terms: lifting the fluid, potential energy and kinetic energy including viscous dissipation [2]. The latter is the only energy which remains, if the capillary is orientated not vertically but horizontally, as is the case in e.g. Lab-on-a-disc systems [8,9]. These systems transport one or even several liquids via capillary and/or centrifugal forces with the aim of separating, metering, mixing or washing an analyte [10]. Centrifugal forces can be controlled via the rotational speed with great accuracy and may easily become stronger than the capillary forces [11].

In this work, we apply centrifugal forces not in the same direction as the capillary transport would naturally move the liquid, as is the case in Lab on a disc systems, but rather to counteract capillary transport. This is done in order to slow it down or render it immobile by precise application of centrifugal forces in our custom designed spinning device. Through exact regulation of the rotation speed the capillary rise height can be varied and the meniscus shape at each position can be obtained via imaging. Our setup provides a simple way not only to make forces different from gravity an accessible parameter in experiments investigating phenomena of wetting or capillary action, but also achieves much higher forces, and thus accelerations, than former attempts [12].

## 2. Results

In the following we describe the experimental setup which allows for investigation of meniscus shapes, and capillary forces and the accompanying capillary forces under conditions of hypergravity. Specifically, with this setup, we are able to

1 compensate the capillary force by opposing it with an equal

centrifugal force. This not only allows for investigations of meniscus shapes that would otherwise occur during the dynamic capillary rise in a now spatially constant, i.e. immobile state, but also allows for a direct and continuous measurement and monitoring of the capillary force and time-dependent changes thereof.

- investigate meniscus shapes under conditions of hypergravity. Configurations with a practically infinite or closed-loop fluid supply provide the means to investigate meniscus shapes over a large range of accelerations.
- slow down the process of wetting to any propagation speed (down to zero). This allows for investigations of highly dynamic wetting and, given the right surface modifications and materials, swelling and imbibition phenomena, which would otherwise be unobservable.

Preparation and characterization of samples: Water contact angles and meniscus shapes on chemically surface-modified glass samples

In order to characterize our setup, we decided to use five established modifications on glass substrates, to generate a range of surfaces that interact differently with water. To this end, both glass slides and rectangular glass capillaries – with inner dimensions of 4 mm by 0.2 mm – were cleaned, treated or functionalized with the procedures briefly summarized in Table 1.

Contact angles of water within the flat capillaries were measured after the capillary rise of 20  $\mu$ l into upright capillaries, i.e. under the same gravity conditions (1 g) as on the glass slides. Only the contact angle of water within plasma treated capillaries (modification A) was impossible to determine, as the capillary filled completely within some milliseconds or, if only 20  $\mu$ l were supplied, resulted in asymmetrical menisci.

For the remaining modifications (B–E), however, contact angles measured inside the capillaries were found to be very close to the values obtained on glass slides using the sessile drop technique (B = 26°, C = 36°, D = 61° and E = 15°, respectively). Of note, APTES surfaces (modification D) display a contact angle, which is highly dependent on the formation of the structures as visualized in (Fig. 5, A).

In general, while otherwise expected, these results help us to confirm that we were able to achieve the very same modifications inside the thin capillaries as on the glass slides. To achieve this, especially for plasma and ethanol, some optimizations of the protocols and procedures were required (MM, Glass Surface Modification).

To further verify these basic observations, we compared them with two independent simulations. In the first, the flat capillary (MM, Capillary Crosssection) was created in Surface Evolver (MM, Surface Evolver) and simulations were run for the four contact angles as measured in upright capillaries. With the exception of the results obtained in PNIPAm functionalized capillaries (Fig. 1H) Surface Evolver simulations were able to faithfully reproduce the meniscus shapes of the remaining treatments (Fig. 1E–G). Exactly the same was done for the second simulation method, FS-ALE (MM, Free Surface Model simulated by the Arbitrary Lagrangian Eulerian Method). Here, simulations for the low contact angle determined for surface-attached PNIPAm brushes were not possible, but the contact angle of the remaining treatments were, again, reproduced with great consistency (Fig. 1J,K).



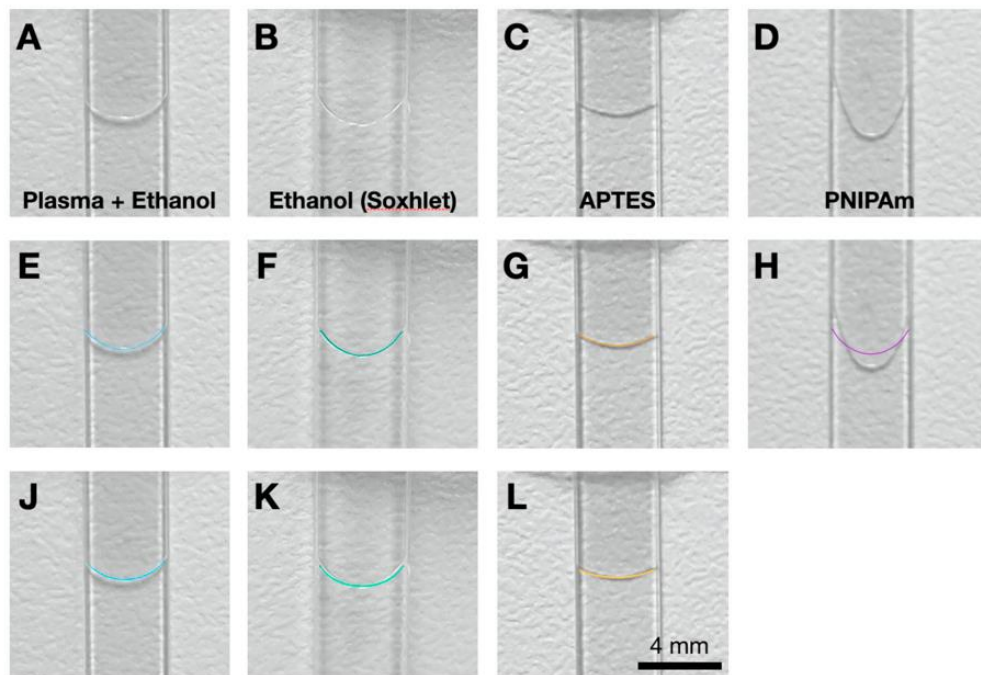


Fig. 1. Meniscus shapes of water in glass capillaries treated with (B) Plasma + Ethanol, (C) Ethanol (Soxhlet), (D) APTES or (E) PNIPAm. Simulations using Surface Evolver (F–I) and FS-ALE (J–L) show very good agreement with the observations.

In summary, both simulation environments are able to faithfully reproduce the meniscus shapes of water as they were observed in the upright flat capillaries for contact angles above a certain value. Only for conditions with very low contact angles, good agreements or successful conversions of simulations could not be reached.

Nonetheless, the simulations applied here serve as an important reference point to the contact angle measurements and prediction of meniscus shapes as we, in the following, investigate wettability under conditions of hypergravity.

### 2.1. Rotation setup to investigate meniscus shapes and capillary rise heights under hypergravity

To investigate meniscus shapes and the accompanied capillary forces under conditions of micro- and hypergravity, we build a setup in which we are able to observe a capillary while it is rotated about its longitudinal axis. Fluid is guided in a way that capillary rise and force takes place in the opposite direction to the centrifugal force which allows us to compensate the former by controlling the rotational speed.

In brief, a 3D printed platform holding the capillary (Fig. 2B) is set in rotation by a motor (XD-3420, Guang Wan Motor Co., LTD) which is controlled by a micro-controller (Arduino Nano, Fig. 2A). Ahead of starting the rotation, a reservoir within the platform is filled with water. Rotation pushes the water into a cavity at the outer end of the platform (Figs. 2B, 5), bringing it into contact with the outer end of the capillary where it enters the capillary and is transported towards the pivot by capillary forces. An overflow inside the cavity ensures that the water level largely remains constant around the outer end of the capillary during rotation and can therefore be regarded as an endless reservoir (Figs. 2C and 5).

The whole process is observed by a camera (VCXU-90 M, Baumer GmbH, Friedberg, Germany) placed above the rotating platform (Fig. 2A, 1 and 2). With a small magnet that is placed on one side of the motor axis, rotation is precisely monitored by a hall-effect sensor. This allows for a precise control of the rotation frequency as well as generation of a trigger signal for the camera to capture a short-exposed image (as low as 1  $\mu$ s) at every full turn. While the short exposure minimizes motion blur, the design of the rotating platform ensures that

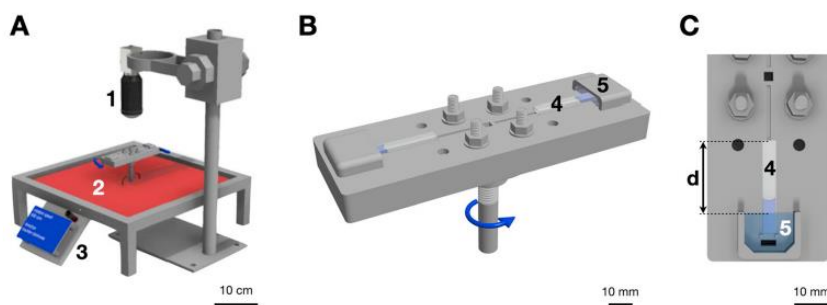


Fig. 2. Rotating Capillary Setup (A) Assembly, including camera (1), rotation stage (2) and microcontroller (3). (B) Rotating platform which holds the capillary (4) and directs water towards the outer end into a cavity (5) upon rotation. (C). Detailed view of the capillary, as it is mounted on the rotation stage. During rotation, the water level within the cavity (5) is kept constant through an overflow. The full length of the capillary from the water level within the cavity to the very end of the capillary is visible to the camera system (d).

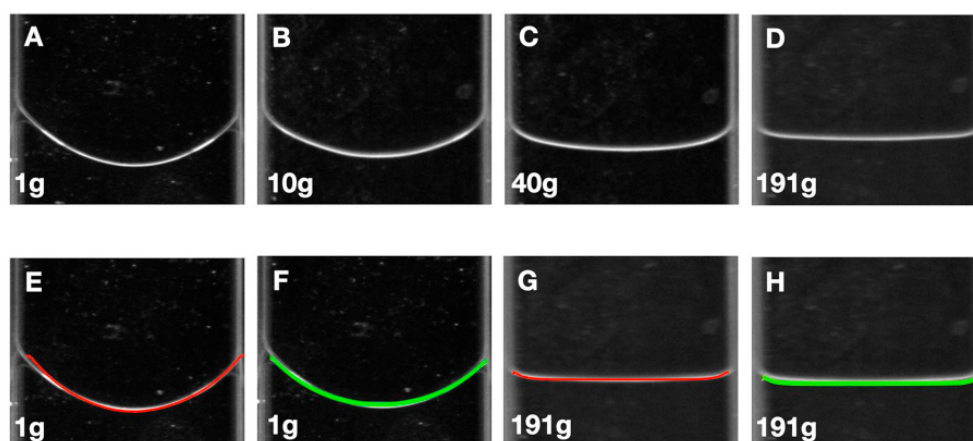


Fig. 3. Meniscus shape changes in response to high centrifugal force. (A–D) Water meniscus in capillaries closed on one side as observed at centrifugal forces of 1, 10, 40 and 191 g, respectively. (E and G) Simulations of the contact line as calculated by Surface Evolver. (F and H) Simulations of the contact line as calculated by FS-ALE.

the full length of the capillary from the water level within the cavity to the very end of the capillary is visible to the camera system (Fig. 2C, d).

### 2.1.1. Meniscus shape changes in response to hypergravity – capillaries closed on one side

In order to investigate the meniscus shape within a capillary at high centrifugal forces capillaries cleaned with the Ethanol (Soxhlet) protocol (modification C) were half filled with water and sealed at one end by melting, as otherwise, the capillary would be emptied at high rotation speeds. By increasing the latter, centrifugal force increases which results in a flattening of the meniscus shape (Fig. 3A–D), but capillary rise height stays constant. With this flattening, the apparent macroscopic contact angle increases, even though the microscopic is believed to remain constant. Note, that we use the term “microscopic contact angle” if we refer to what truly happens at the molecular scale, i.e. the last layers of water molecules close to the surface. The term “macroscopic contact angle” therefore refers to all scales, that are accessible to a true measurement of the contact angle, i.e. with a microscope, video camera or by direct visual inspection [2,13–15]

To verify these observations and assumptions, we again compared them with the two simulations. Both Surface Evolver (Fig. 3, E and G, red line) and FS-ALE (Fig. 3, F and H, green line) were able to reproduce the experimental findings with very good agreement. Both simulations were run with the contact angle  $35.9^\circ$  (Ethanol Soxhlet) as an input parameter, which nicely demonstrates that only the macroscopic but not the microscopic contact angle changes with the observed change of the meniscus shape at high centrifugal force. Taken together, this setup provides a simple way not only to make gravity an accessible parameter in experiments, investigating phenomena of wetting or capillary action, but also to achieve much higher forces than former attempts [12], who observed contact angles of sessile drops at a maximum of 8 g.

### 2.2. Capillary rise heights and meniscus shape changes in response to hypergravity – capillaries open on both sides

To not only investigate meniscus shape changes but also capillary rise heights we conducted another set of experiments with capillaries that were open on both sides. One end of the capillary, as detailed in Fig. 2C, immersed into a cavity in which the level was kept constant during the rotation by an overflow. Hence, this setup imitates the conditions that apply to an endless water reservoir. As a substitute for the determination of meniscus shapes, we decided to measure the

macroscopic contact angle. Next to this value, capillary rise heights were monitored. Both values were determined as soon as neither shape nor position of the meniscus changed after the rotation frequency was set to a new value, i.e. after a stationary state was reached that indicated a force balance between capillary and centrifugal force. For these experiments we used the capillaries with the surface modifications A (Plasma), B (Plasma + Ethanol), D (APTES), and E (PNIPAm). Conditions and procedures for these modifications are detailed in the supplement (MM, Glass Surface Modification).

If capillary rise heights are plotted against rotation frequencies (Fig. 4A) the data can be, as a guide to the eye, described by a double exponential function. Note, however, that this does not imply a mathematical description of the underlying process. The level of water within the cavity is marked by the blue shaded area. As expected, all curves approach this level (at 8 mm) with increasing rotation frequencies, since the capillary rise cannot fall below this level. For plasma treated capillaries, the highest frequencies are required to balance capillary force, while the lowest are required for capillaries treated with APTES. Note, however, that, according to the contact angle measured via the sessile drop method, the capillary functionalized with PNIPAm should require frequencies, that are at least higher as those observed for the ethanol cleaned capillaries. As this is not the case, additional and special features upon the wetting of PNIPAm brushes (e.g. swelling) seem to play a role here.

This observation becomes even more evident, if the same values for capillary rise heights are plotted against the acceleration present at each meniscus position, as this results in a linear dependence (Fig. 4B). This plotting even more emphasizes the difference between the four surface treatments and shows, how plasma treated and APTES coated capillaries mark the upper and lower end with respect to capillary forces, respectively. Values for capillaries functionalized with PNIPAm are not in the vicinity of the values obtained for Ethanol cleaned capillaries, as they should according to their contact angle. In contrast, capillary forces for the PNIPAm surface turn out to be far lower.

Lastly, as mentioned above, to also take the deformation of the meniscus into account in this experiment, the macroscopic (apparent) contact angle was plotted against the acceleration present at each meniscus position. Fig. 4C shows that they approach a common value for all surface treatments at higher acceleration, which can be explained by the flattening of the meniscus shape as it was clearly demonstrated in the experiments with capillaries closed at one end, where much higher accelerations were achieved (Fig. 3A–D). Towards 1 g ( $9.81 \text{ ms}^{-2}$ ), in



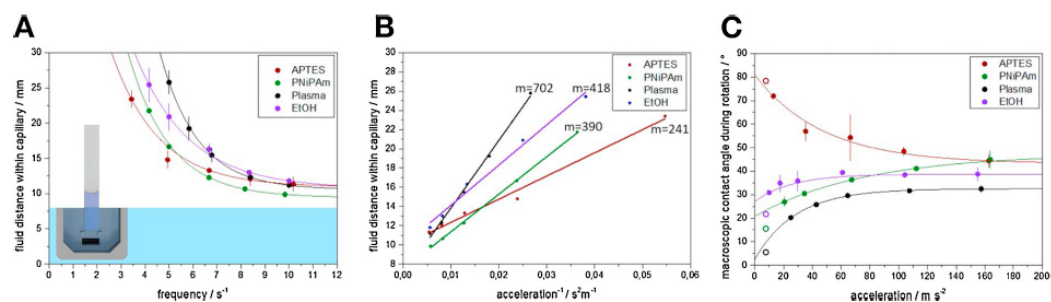


Fig. 4. Capillary rise heights or meniscus shape changes in response to hypergravity. (A) Capillary rise height plotted against rotation frequency shows a dependence that, as a guide to the eye, can be described by double exponential function. The blue shaded area marks the level of fluid within the cavity. Hence, only above this level, capillary rise takes place. (B) Plotting the same values against the acceleration present at each meniscus position, a linear dependence is observed that emphasizes the difference between the four surface treatments. (C) Plotting the macroscopic contact angle against the acceleration present at each meniscus position shows that they approach a common value for all surface treatments at higher acceleration, which can be explained by the flattening as observed in Fig. 3 A–D. Towards 1 g ( $9.81 \text{ ms}^{-2}$ ), contact angles approach the values observed via the sessile drop technique on equally treated glass slides (open circles). Again, as a guide to the eye, data trends were here fitted to a double exponential function. All datapoints are based on 3 measurements on 3 capillaries, i.e. on a total of 9 measurements.

turn, contact angles approach the values observed via the sessile drop technique on equally treated glass slides. As a guide to the eye, the data is again fitted to a double exponential function to visualize the trend of the data and, again, this does not imply a mathematical description of the underlying process. However, with such a fit we are able to extrapolate the contact angle for surface treatments from measurements at higher acceleration forces. This may especially be useful for the determination of contact angles on surfaces with an extremely low contact angle. By measuring the higher contact angles that emerge at higher accelerations and subsequently extrapolating towards 1 g, contact angle far below  $5^{\circ}$  can be determined without the complications involved of measuring them directly.

### 3. Discussion/conclusion

In this work we introduce a setup that provides a simple way to make gravity an accessible parameter in experiments investigating phenomena of wetting and capillary action. Even at very high accelerations of up to 190 g, we are able to capture the meniscus shape and position with high accuracy. Hence, our setup allows to investigate wetting and capillary action under conditions formerly not experimentally accessible.

Our sample geometry to investigate these phenomena were flat rectangular glass capillaries. Therefore, we first compared meniscus shapes after capillary rise into upright capillaries that were treated with different protocols to obtain capillaries with surfaces that have a range

of different contact angles. Comparisons of meniscus shapes to simulations (Surface Evolver, FS-ALE) showed very good agreement except for surfaces with a very low contact angle.

To show the effect of hypergravity on these rather simple samples to investigate wetting and capillary forces, we then used two different configurations.

In the first, capillaries were closed on one end. Consequently, capillary rise heights were constant and meniscus shape changes in response to hypergravity only occurred due to mass redistribution of water close to capillary wall towards its center resulting in a flattening of the meniscus at high accelerations. The process was investigated in capillaries cleaned with the Ethanol (Soxhlet) procedure so it is only dependent on the wetting of the glass surface and the surface tension of water.

In the second, capillaries were open on both ends, thus imitating capillary rise against an endless water reservoir. Consequently, capillary rise heights changed in response to what we set as an opposing force by changing the rotation frequency. Simultaneously, meniscus shapes changed with the same dependencies as in the first configuration, but to a lesser extent, as acceleration forces had to be chosen much lower due to the open-end configuration. While observations mainly followed the behavior expected from the respective contact angles, PNIPAm-brush surfaces deviated from this path. The underlying reason for this deviation is clearly beyond the scope of this work, however, it is exactly for such cases that we developed this setup, i.e. where the surface shows time dependent dynamics during wetting, such as

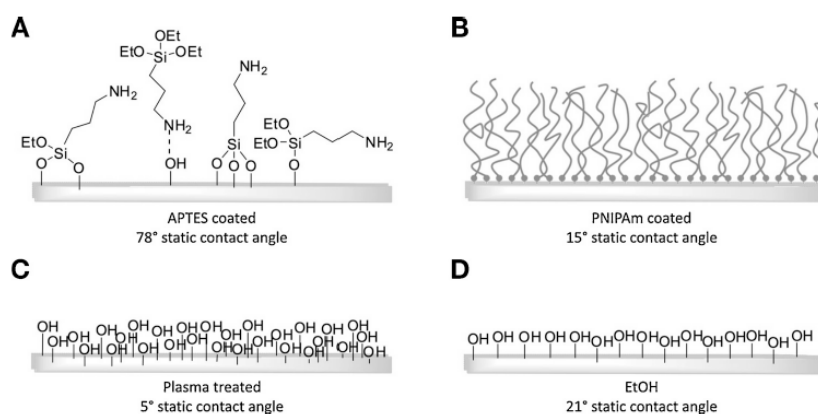


Fig. 5. Surface modifications – (A) APTES, (B) PNIPAm, (C) Plasma, (D) Ethanol.

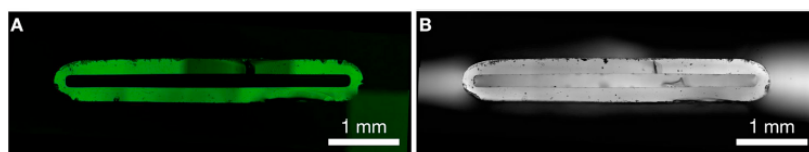


Fig. 6. Capillary Crosssections recorded with a confocal microscope. (A) Confocal reflections scan, (B) brightfield image.

swelling. Namely, we can now take these dynamics into account, by deliberately slowing or halting progression of the fluid contact line to investigate wetting, contact angle dynamics and capillary action under slowed or quasi stationary conditions and, not least, measure the capillary forces involved.

#### 4. Materials & methods

##### 4.1. Glass surface modifications

Capillaries (VitroTubes™, Rectangle Miniature Hollow Glass Tubing, Part #3524, VitroCom, Mountain Lakes, NJ, USA) were cleaned by ultrasonic bath with acetone p.a. (30 min.) followed by ethanol p.a. (30 min.), dried in a nitrogen stream and subsequent plasma activation (ozone, 20 min., 100 W).

**Materials:** Copper(I)chloride (99 %, sigma aldrich), allylamine (98 %, alfa aesar), triethylamine (TEA, 99 %, alfa aesar), chlorodimethylsilane (98 %, sigma aldrich), tris(2-dimethylaminoethyl)amine (Me<sub>6</sub>TREN, 99 %, alfa aesar), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES, 99 %, sigma aldrich), dimethylformamid (DMF, anhydrous 99.8 %, fischer scientific), toluene (anhydrous 99.85 %, acros organics), ethanol (EtOH, anhydrous 99.9 %, fischer scientific), acetone (99.9 %, roth) and Pt/C (10 % Pt, sigma adrich) were used as received unless specified otherwise. N-Isopropylacrylamid (NIPAm, 98 %) was purchased from TCI and recrystallised (toluene/hexane 1:4) before using.

**Methods:** Brush thicknesses were determined using a computer-controlled multiple angle null-ellipsometer (Accurion EP<sup>3</sup> System) operating with 658 nm between 40–68°. Ellipsometric film thicknesses were calculated by a three-layer silicon/polymer brush/ambient model (refractive indices:  $n_{\text{silicon}} = 3.7$ ,  $n_{\text{polymer}} = 1.5$ ), assumed a isotropic and homogeneous polymer brush. The contact angle measurements were carried out on a DataPhysics OCA35 under standard climatic conditions (23 °C, 50 % rel. humidity) with a 2  $\mu$ L water drop on the previously prepared flat capillaries.

- (A) **Plasma:** Capillaries were cleaned using a Femto plasma system (Diener electronics, Germany) for a period of 1 min at 100 W after sonicated for 30 min in acetone p.a and ethanol p.a. and dried under nitrogen.
- (B) **Plasma + Ethanol:** Capillaries were cleaned using a Femto plasma system (Diener electronics, Germany) for a period of 1 min at 100 W after sonicated for 30 min in acetone p.a and ethanol p.a. and dried under nitrogen. Subsequently the plasma activated substrates were conditioned in ethanol for 40 min and dried under nitrogen and used without further purification.
- (C) **Ethanol (Soxhlet):** The substrates were cleaned by soxhlet extraction for 18.5 h, dried under nitrogen and used without further purification.
- (D) **APTES:** The adsorption was carried out from a 10 mM anhydrous toluene solution of APTES under argon atmosphere in a Schlenk tube for 4 h at 80 °C. To ensure a monolayer, the substrates were rinsed with 50 mL of the respective solvent and ethanol p.a. followed by soxhlet extraction (4 h, THF) and dried under nitrogen.
- (E) **PNIPAm:** NIPAm/EBiB/CuCl/Me<sub>6</sub>TREN 1000:1:10:10 - DMF/H<sub>2</sub>O 4:1

**Immobilization of the ATRP initiator:** Prior to the ATRP initiator immobilization, the substrates were prepared by previously described

cleaning procedure under (A). The clean samples were kept overnight in a 10 mM solution of 2-Bromo-2-methyl-N-(3-[chloro(dimethyl)silyl]propyl)propanamide and TEA in anhydrous toluene (*Macromol.Chem.Phys.*2011,212,950–958). Afterwards, the samples were extensively rinsed with chloroform, ethanol, acetone followed by soxhlet extraction (4 h, THF) and dried under nitrogen.

Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm)<sup>[2]</sup> brushes were prepared according to literature procedure. 37 mg (0.37 mmol) copper(I) chloride, 94  $\mu$ L (0.35 mmol) Me<sub>6</sub>TREN and water (MilliQ, 18,2 M $\Omega$  cms, 6 mL) were premixed in a Schlenk tube and degassed by three freeze-pump-thaw cycles. In another Schlenk tube, 12 g (106 mmol) NIPAm and the free initiator EBiB was mixed with DMF (24 mL) and degassed in the same way as the previous mixture after the ATRP-initiator-modified substrates were added under nitrogen. The catalyst solution of the first Schlenk tube was transferred to the monomer solution to initialize the polymerization. After 8 h the substrates were removed from the polymerization reactor, rinsed with 50 mL of the respective solvent and ethanol p.a. followed by soxhlet extraction (4 h, THF) and dried under a flow of nitrogen. The layer thickness were modified by monomer concentration at the same reaction time. A sample of 1 mL of the polymer solution was taken for later GPC investigations.

##### 4.2. Capillary crosssection

Crosssections of capillaries were recorded with a confocal microscope (Leica TCS SP8, Leica Microsystems, Mannheim, Germany). Both the confocal reflection scan (Fig. 6, A) as well as the brightfield image were obtained using 488 nm as excitation light. The capillaries have inner dimensions of 4 mm and 0.2 mm. All corners have a radius of 50  $\mu$ m.

##### 4.3. Simulation: surface evolver

A static gas-liquid interface without the absence of external forces corresponds to a minimal surface. With Surface Evolver [16], a software tool exists that is exploited to minimize the free energy of such capillary systems by minimizing the liquid area by gradient descent and conjugate gradient method to user defined boundary conditions.

As an initial geometry, a flat plane is chosen with the width (0.2 mm) and the length (4 mm) of the capillary, parallel to the x-y-plane. The radius of the rounding in the capillary between the walls is set to be 50  $\mu$ m. These are also the spatial boundary conditions of the calculations during the iteration process. The initial height of the meniscus is chosen to be close to the mean capillary height  $h_m$  that is calculated from the balance between surface- and gravitational forces. The surface tension  $\sigma$  as well as the density  $\rho$  of the liquid 3 in all calculations are constant and set to  $\sigma = 72$  mN/m and  $\rho = 1000$  kg/m<sup>3</sup>. To see the influence of the gravity  $g$  and the contact angle, these parameters are varied in a parameter study. Liquid between  $z=0$  and the meniscus at  $h(x, y)$  contributes to the gravitational mass force.

In Surface Evolver calculations, the liquid interface is subsequently triangulated and evolved by minimizing the energy functional, which can be written in the present case as

$$E = \oint_{A_l} \sigma_l dA + \oint_{A_l} \rho \frac{z^2}{2} g \cdot \vec{n} dA, \quad (1)$$

where E is the energy, A the area and z the z-coordinate. The subscript l denotes to liquid.  $\vec{n}$  is the normal vector perpendicular to A pointing to



the outside of the volume and  $\vec{g}$  has only one component, i.e. the z-component:  $\vec{g} = -g\vec{e}_z$ .

Convergence in all calculations is reached, when the coefficient of variation of the last 7 iterations of the change in energy is smaller than  $5 \cdot 10^{-9}$  J. To assure a liquid shape that is close to reality, the minimum cell length of the triangulated surface is chosen to be smaller than 0.1 times the width of the capillary.

#### 4.4. Simulation: free surface model simulated by the Arbitrary Lagrangian Eulerian Method (FS-ALE)

The simulation results in Figs. 1(EJ-L) and 3 (G and H) are based on a continuum mechanical description of a free surface flow [17]. For this purpose, the flow of an incompressible, isothermal, Newtonian fluid with constant density is considered. This leads to the incompressible Navier Stokes equations

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2)$$

$$\rho \partial_t \mathbf{v} + \rho \nabla \cdot (\mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} \quad (3)$$

to model the liquid flow in the bulk phase. Here, the velocity and pressure fields are denoted by  $\mathbf{v}$  and  $p$ , respectively. Furthermore,  $\rho$  and  $\mu$  are the density and dynamic viscosity of the liquid, respectively. The mass specific volume force is denoted by  $\mathbf{g}$ . This force is used to incorporate the centrifugal forces of the rotational platform. At the free surface, the usual boundary conditions

$$p\mathbf{n} - \mu(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T)\mathbf{n} = \kappa \mathbf{n} \quad (4)$$

are used, where  $\kappa$  is the total curvature and  $\sigma$  is the surface tension coefficient of the free surface. The velocity of the free surface itself,  $\mathbf{v}_\Sigma$ , is assumed to be equal to the bulk velocity  $\mathbf{v}$ . Note that this condition already includes the kinematic condition at the free surface. The wall interaction is modeled by a combination of no penetration and Navier slip boundary conditions leading to

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{v}_\parallel + L \partial_n \mathbf{v}_\parallel = 0 \quad (5)$$

at the solid wall, where  $L$  is the slip length. Here,  $\mathbf{a}_\parallel := \mathbf{a} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}$  denotes the parallel part of a vector  $\mathbf{a}$  with respect to the boundary. At the contact line, a constant contact angle  $\theta_{\text{eq}}$  is enforced. As reference pressure, the ambient pressure  $p_a \in \mathbb{R}$  in the gas phase is used.

The continuum mechanical model described above is solved using an Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) method implemented in OpenFOAM. The particular feature of this method is the representation of the free surface by a part of the computational mesh. Hence, if the interface moves, the bulk mesh has to follow this deformation in order to maintain a sufficient mesh quality for the solution of the discretized bulk equations. The implementation of the used ALE method goes back to [18] and has been extended and validated for wetting processes in [19]. The discretization of the bulk equations involves a modified Rhie-Chow interpolation [20] and a PISO iteration for the solution of the discrete bulk equations [21]. For the movement of the free surface a so-called control-point algorithm is employed, which goes back to [22]. The bulk mesh is moved according to the solution of a mesh diffusion equation that uses the movement of the interface mesh as boundary conditions. With this approach, a non-homogeneous anisotropic diffusion coefficient ensures for a sufficient mesh quality of the deforming mesh. For a more detailed description of the overall algorithm and its implementation in OpenFOAM, see [18], [23] and [19].

The simulations leading to the stationary interface shapes in the above mentioned figures have been started with an initially planar free surface and a bulk mesh consisting of approximately 200,000 cells. As the stationary interface shape is independent of the actual value of the slip length  $L$ , a large value of  $L = 1 \times 10^{-4}$  m has been used to reduce the decay time of the surface reorientation and shorten the computation times. The simulation is run until a stationary interface shape is obtained.

#### Author contributions

The manuscript was written by and with input from all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

#### CRediT authorship contribution statement

Beatrice Fickel: Investigation, Methodology, Writing - original draft. Niels Postulka: Investigation, Methodology, Writing - original draft. Maximilian Hartmann: Software, Formal analysis. Dirk M. Gründing: Software, Formal analysis. Maximilian Nau: Methodology. Tobias Meckel: Conceptualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. Markus Biesalski: Conceptualization, Writing - original draft, Writing - review & editing.

#### Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

#### Acknowledgements

Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) within the Collaborative Research Center 1194 "Interaction of Transport and Wetting Processes"– Project-ID 265191195.

#### References

- [1] K. Singh, M. Jung, M. Brinkmann, R. Seemann, Capillary-dominated fluid displacement in porous media, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 51 (1) (2019) 429–449.
- [2] C.W. Extrand, Origins of wetting, *Langmuir* 32 (31) (2016) 7697–7706.
- [3] R.C. Brown, Note on the energy associated with capillary rise, *Proc. Phys. Soc.* 53 (1941) 3.
- [4] C.W. Extrand, S.I. Moon, Experimental measurement of forces and energies associated with capillary rise in a vertical tube, *J. Colloid Interface Sci.* 407 (2013) 488–492.
- [5] N. Fries, M. Dreyer, The transition to viscous flow in capillary rise, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 125–128.
- [6] R. Lhermerout, H. Perrin, E. Rolley, B. Andreotti, K. Davitt, A moving contact line as a rheometer for nanometric interfacial layers, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12545.
- [7] P. Wu, A.D. Nikolov, D.T. Wasan, Capillary rise: validity of the dynamic contact angle models, *Langmuir* 33 (32) (2017) 7862–7872.
- [8] S. Haeberle, T. Brenner, R. Zengerle, J. Ducrée, Centrifugal extraction of plasma from whole blood on a rotating disk, *Lab Chip* 6 (2006) 776–781.
- [9] S. Smith, D. Mager, A. Perebikovsky, E. Shamloo, D. Kinahan, R. Mishra, et al., CD-based microfluidics for primary care in extreme point-of-care settings, *Micromachines* (Basel) 7 (2) (2016) 22.
- [10] O. Strohmeier, M. Keller, F. Schwemmer, S. Zehnle, D. Mark, F. von Stetten, R. Zengerle, N. Pauts, Centrifugal microfluidic platforms: advanced unit operations and applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (17) (2015) 6187–6229.
- [11] J.L. Garcia-Cordero, L. Basabe-Desmonts, J. Ducrée, A.J. Ricco, Liquid recirculation in microfluidic channels by the interplay of capillary and centrifugal forces, *Microfluid. Nanofluidics* 9 (4–5) (2010) 695–703.
- [12] Y.-M. Liu, Z.-Q. Wu, S. Bao, W.-H. Guo, D.-W. Li, J. He, X.-B. Zeng, L.-J. Huang, Q.-Q. Lu, Y.-Z. Guo, R.-Q. Chen, Y.-J. Ye, C.-Y. Zhang, X.-D. Deng, D.-C. Yin, The possibility of changing the wettability of material surface by adjusting gravity, *Research* (2020) Article ID 2640834.
- [13] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley, Wetting and spreading, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 739–805.
- [14] E.L. Decker, B. Frank, Y. Suo, S. Garoff, Physics of contact angle measurement, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 156 (1999) 177–189.
- [15] P. Papadopoulos, X. Deng, L. Mammen, D.-M. Drotler, G. Battagliarin, C. Li, et al., Wetting on the microscale: shape of a liquid drop on a microstructured surface at different length scales, *Langmuir* 28 (2012) 8392–8398.
- [16] K.A. Brakke, The surface evolver, *Exp. Math.* 1 (2) (1992) 141–165.
- [17] J. Prüss, G. Simonett, *Moving Interfaces and Quasilinear Parabolic Evolution Equations* Volume 105 Birkhäuser, Basel, 2016.
- [18] Z. Tuković, *Metoda kontrolnih volumena na domenama promjenjivog oblika*, Dissertation University of Zagreb, 2005.
- [19] D. Gründing, *An Arbitrary Lagrangian-Eulerian Method for the Direct Numerical Simulation of Wetting Processes*, Dissertation Technical University of Darmstadt, 2020.
- [20] C.M. Rhie, W.L. Chow, Numerical study of the turbulent flow past an airfoil with trailing edge separation, *AIAA J.* 21 (1983) 1525–1532.
- [21] J.H. Ferziger, M. Perić, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, 3rd edition, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [22] S. Muzaferija, M. Perić, Computation of free-surface flows using the finite-volume method and moving grids, *Numer. Heat Transf. Part B Fundam.* 32 (4) (1997) 369–384.
- [23] Z. Tuković, H. Jasak, A moving mesh finite volume interface tracking method for surface tension dominated interfacial fluid flow, *Comput. Fluids* 55 (2012) 70–84.

---

### 6.3. Bestimmung von Strukturparametern von verschiedenen porösen Substraten mithilfe der Rotationsanlage

In der folgenden Veröffentlichung sollen verschiedene kapillarfähige Materialien in Hinblick auf deren Porenradien und Substratkoeffizienten untersucht und mit Literaturwerten verglichen werden. Im Zuge zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der Methode wird ebenso das Verhalten von Papiersubstraten bei mehrfacher Benetzung evaluiert. Dazu wird zunächst die neu entwickelte Methode, wie in Kapitel 4.1 dargelegt, vorgestellt und detailliert beschrieben. Im Anschluss erfolgt eine Validierung der Methode, indem literaturbekannte Substrate vermessen und im Hinblick auf den Porenradius verglichen werden. Als Referenzmaterial wird eine kommerziell erworbene Rundkapillare bestehend aus Glas mit  $25\ \mu\text{m}$  Durchmesser vermessen. Als poröses Substrate werden industriell hergestellte Nitrocellulosemembranen, welche sich in der Flussgeschwindigkeit unterscheiden, sowie regenerierte Cellulose mit nach Herstellerangaben kleinen Poren von  $450\ \text{nm}$  herangezogen. Zusätzlich werden Papiere aus Eukalyptus- und Lintersfasern, welche in Hinblick auf geometrische Strukturgrößen, mittels Quecksilberporosimetrie, charakterisiert wurden, vermessen. Das Fluidverhalten der unterschiedlichen Materialien im Kräftegleichgewicht wird durch eine graphische Auftragung der Benetzungsstrecke gegen die Winkelgeschwindigkeit dargestellt, während die Ergebnisse aus jenen Experimenten, hinsichtlich Porenradien und Substratkoeffizient, tabellarisch mit den Literatur- bzw. Herstellerangaben verglichen werden. Die ermittelten Porenradien stimmen dabei sehr gut mit den Soll-Werten überein. Zudem können die für den Druckverlust stehenden Substratkoeffizienten qualitativ bewertet werden. Beispielsweise weist die Glaskapillare erwartungsgemäß den geringsten Substratkoeffizienten aus, da hierbei im Gegensatz zu porösen Substraten keine tortuositäre Bewegung des Fluids erfolgt. Für eine Bewertung der Reproduzierbarkeit sowie der Sensitivität der Methode wird eine Mehrfachmessung von einer aus Eukalyptusfasern bestehendes Laborpapierprobe untersucht. Hierbei kann eine anfängliche Reduktion des Porenradius bzw. eine Zunahme des Substratkoeffizienten beobachtet werden, welche auf die literaturbekannte Kompression der Poren in Folge des Trocknungsprozesses zurückgeführt werden kann.<sup>[137, 138]</sup> In den angehängten *Supporting Information* wird der Anlagenfehler, die sich aus den über Schwankungen in der Motorgeschwindigkeit sowie durch die Kamera ergeben, abgeschätzt.

---

*Mein Beitrag an dieser Veröffentlichung basiert auf den Aufbau und Design des Rotationssystems, sowie die Planung, Durchführung, Auswertung und Interpretation der experimentellen Versuche. Diese Arbeiten wurden in einer ersten Fassung dieser Veröffentlichung niedergeschrieben.*

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind bei Langmuir im Verlag von American Chemical Society veröffentlicht:

Autoren:

Niels Postulka, Tobias Meckel, Markus Biesalski

Titel: "Porosity Centrifuge: Determination of Pore Sizes of Swellable Porous Materials under Hypergravity"

Dieses Paper ist Publiziert unter ACS Langmuir 2021, 37, 29, 8746-8752; Doi: 10.1021/acs.langmuir.1c01002

## Porosity Centrifuge: Determination of Pore Sizes of Swellable Porous Materials under Hypergravity

Niels Postulka, Tobias Meckel, and Markus Biesalski\*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01002>

Read Online

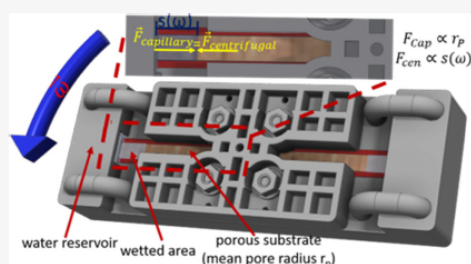
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** Porous materials are ubiquitous and essential for many processes in nature as well as in industry, and the need to produce them from renewable materials will definitely increase. A prominent example for such a fully recyclable and biogenic porous material is paper, a material that contains macropores formed in between the fibers as well as a large distribution of much finer pores on and within the fiber walls. While the determination of pore sizes is of central importance for the characterization of such materials, their determination is usually only possible with complex methodologies. The determination of pore sizes in the context of water has remained largely unsolved to date, in particular, if water-swellable materials are considered. Here, we introduce a completely new way of determining pore sizes of materials even under swelling conditions. Using a centrifugal device and studying the imbibition of water into paper at various centrifugal forces that oppose the capillary forces, we can access the mean pore size of different paper materials in an experimentally simple fashion. In addition, we can show that the pore size values obtained with our “centrifugal porosimetry” are consistent with the values obtained using other methods, usually much more involved methods. For this purpose, we measure well-characterized translucent macroporous materials using water, ranging from simple glass capillaries to standard filters and nitrocellulose membranes.



### 1. INTRODUCTION

From ordinary filters to high-tech products such as catalysts or fuel cells, porous materials play an important role in our daily life.<sup>1</sup> Because the porous structure of these products is vital for their desired function,<sup>2–4</sup> it is of utmost importance to characterize the geometric pore structure in an accurate and reliable fashion to achieve optimal product properties.<sup>5–8</sup> Unfortunately, measurements to quantitatively determine pore sizes in porous materials are particularly costly, especially in the case of structures such as nonwoven or paper-based materials. While small pores in the nanometer range can be accurately estimated by the physisorption of gases (N<sub>2</sub> or argon),<sup>9,10</sup> larger pores in the micrometer range are usually detected via the mercury porosity measurement;<sup>11</sup> however, they can also be detected using alternative methods, but not very commonly.<sup>12</sup> For the mercury method, the fluid is forced into a given porous substrate under a high pressure. Therefore, the pore radius distribution is obtained via a defined correlation between the pore-dependent pressure drop and inlet pressure. However, a known challenge of this method is that only the largest pore entrance is determined rather than the actual inner pore size.<sup>13</sup> Furthermore, porosimetry techniques typically employ non-wetting fluids, which require high pressures to intrude porous substrates. However, in various applications, knowledge on the porous structure of a material in contact with the wetting fluid is of notable interest, particularly if materials are considered whose

geometric structures change because of swelling.<sup>14</sup> A prominent example of such materials is filter paper.

From a theoretical point of view, fluid transport in porous media is mostly described with the well-known Lucas–Washburn equation:<sup>15</sup>

$$s(t) = \sqrt{\frac{\gamma D \cos(\theta)}{4\eta} t} \quad (1)$$

This simple equation assumes that the driving capillary pressure is equalized through the pressure drop, which was postulated by Hagen–Poiseuille regarding laminar flow in pipes. The equation relies on a simple model of the porous structure with respect to the symmetry of the pores, isotropic material properties, and smooth pore walls. However, the presence of an advancing contact angle ( $\theta$ )<sup>16,17</sup> or any shift in the pore diameter ( $D$ ) because of possible swelling effects of the walls is ignored, and the surface tension ( $\gamma$ ) and viscosity ( $\eta$ ) of the fluid are considered constant.<sup>18</sup>

Received: April 13, 2021

Revised: July 6, 2021



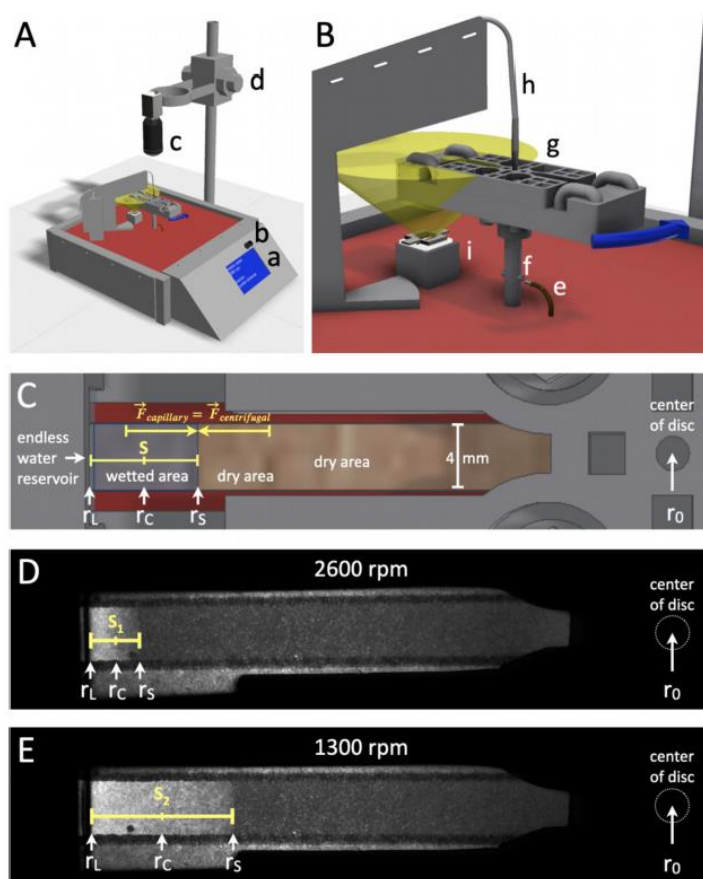


Figure 1. Spinning setup: Overview (A) and close-up (B) view of the porosity centrifuge. The apparatus consists of an LCD screen (a) displaying control parameters of the motor to adjust the rotation speed, a control panel (b) for parameter inputs, and a camera (c), which is focused through a scope stand with a fine-focus adjustment (d). During each rotation, a magnet (f), mounted on the rotation axis, passes a Hall sensor (e), which triggers each camera exposure and LED flash. In between the LED flash system and camera, a 3D-printed sample holder is rotated to generate centrifugal forces. During rotation, water is supplied via a tube system (h) and injected through a needle into the center of the rotating holder (g). Different views and cross-sections of the interior of the holder, where water is guided using a channel system and pushed toward the outer edge and top upon rotation to make contact with the porous substrate (Supporting Information Figure S1). The latter is wedged between the upper and lower halves of the holder and remains immobile even at high rotation speeds. To avoid any unspecified contact between water and the holder, during imbibition into the porous structure, the latter is hydrophobized with wax (red) along its side edges (C). The scheme in (C) also lists relevant parameters required for the calculations ( $r_L$ ,  $r_C$ ,  $r_S$ , and  $r_0$ ) and shows the force balance (yellow) whenever fluid propagation comes to a standstill. Finally, example images obtained at high (2600 rpm, D) and low rotation speeds (1300 rpm, E) are shown. They reveal how the wetting distance ( $S_1$ ,  $S_2$ ) changes with the rotation speed.

As has been demonstrated in a number of studies to date,<sup>19</sup> the wetting distance of a liquid within a porous material can, on a broad basis, be reasonably well described with the Lucas–Washburn equation. Upon closer inspection, however, the equation only provides a rather qualitative description of the fluid behavior because parameters such as the contact angle or pore radius can only be determined very imprecisely.<sup>20,21</sup> For example, it has been reported that calculations of the mean pore radius in paper based on experimental liquid transport data yield pore geometries that are approximately 25 times smaller than the values obtained via mercury porosimetry.<sup>22</sup> This large difference is caused by an inaccurate description of the pressure drop, namely, intrinsic structural parameters such as the tortuosity, morphology, and swelling effects are neglected in the Lucas–Washburn model.<sup>23</sup> Additionally, extrinsic parameters such as the specific surface, which is defined as the surface-to-volume ratio of the porous substrate (e.g., its dimension, volume, shape,

and geometry), strongly influence fluid dynamics.<sup>24–28</sup> Most importantly, however, all of these structural parameters impose, to a greater or lesser extent, an influence on the pressure drop and thus on the accurate determination of the mean pore diameter. Hence, a reliable and simple analysis of the pore size of paper-based materials in contact with the wetting and sorbing fluid (i.e., water) is all but trivial.

To address this issue, we describe a new method to measure the mean pore size under quasi-steady-state conditions. Only under the dynamic conditions of capillary-driven fluid propagation does the determination of the pressure drop become complex because of the numerous influences described above. Therefore, we generate centrifugal forces opposing capillary-driven fluid propagation to bring this process to a complete stop. Hence, the centrifugal forces explained here are not applied along the same direction as that of the natural fluid movement induced by capillary transport, as is, for example, the

B

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01002>  
Langmuir XXXX, XXX, XXX–XXX

case in the laboratory in disc systems,<sup>29–32</sup> but they are applied to counteract and thereby determine the apparent capillary forces in a given porous medium. Because these forces are directly dependent on the pore radius, the point where these two forces occur in equilibrium highly depends on the geometric porous structure of the substrate under investigation.

Our porosity centrifuge, including fluid handling and image acquisition, is described in detail below. With this system, a force balance is achieved at different positions within the porous substrate, that is, at arbitrary capillary rise heights. Then, based on capillary force measurements at different fluid positions, the median pore diameter and pressure drop-related factor are calculated (using a simple physical model) with high precision.

## 2. MATERIALS AND METHODS

**2.1. Porosity Centrifuge.** The spinning device (Figure 1A) is composed of a substrate carrier, a speed-adjustable motor, and a triggered camera system, which in turn triggers a stroboscopic illumination via an LED (schematically illustrated as a yellow cone). At each turn, a magnet fixed on the motor axis sends a trigger signal to the camera via a Hall sensor. To minimize blurring effects, the camera emits an LED flash, with a short duration of 1.5  $\mu$ s. As wetted areas become increasingly transparent, fluid propagation within the porous substrate is precisely monitored (Figure 1D,E). Note that the design and assembly of the porosity centrifuge were achieved in the laboratory with the help of a three-dimensional (3D) printer (substrate carrier), and the spinning assembly and electronic parts were obtained from various suppliers. More details on the assembly process of the device, individual measurement steps, and an illustrative video have been provided in the Supporting Information.

Liquid guiding within the sample holder ensures that the porous medium contacts the fluid as soon as the rotation process is started. To obtain strong mechanical properties at a low weight, the spinning disc is constructed using acrylonitrile butadiene styrene (ABS) with a 3D printer (Raise 3D N2). The fluid reservoirs within the carrier can be replenished even during rotation. Upon rotation, centrifugal forces push water toward the edge of the reservoirs into the pipes of the holder, while excess water is drained (please refer to the Supporting Information for more details). This system ensures a constant water level in the water reservoir, which remains in contact with the substrate, regardless of the exerted centrifugal force. The porous substrate protrudes 2 mm into the water reservoir and occurs above a window, allowing light from the LED to illuminate the substrate. The total size of the hydrophilic parts of the substrate are about  $4 \times 35$  mm. It is also wedged between the upper and lower halves of the holder and remains immobile even at high rotation speeds. Finally, each experiment starts at a high rotation speed, which is gradually reduced over the course of the experiment whenever equilibrium is reached. Hence, the liquid gradually penetrates the porous material. A total of 11 speed levels are set to obtain sufficient database for subsequent calculations.

**2.2. Physical Model.** In general, the fluid dynamics within a porous medium in contact with a wetting fluid can be described as follows:

$$P_{\text{Cap}} - \Delta p_{\text{friction}} - P_{\text{Cen}} = P_{\text{res}} \quad (2)$$

where the balance of the capillary pressure ( $p_{\text{cap}}$ ) and centrifugal pressure ( $p_{\text{Cen}}$ ) as well as the pressure resulting from friction ( $\Delta p_{\text{friction}}$ ) yields a resulting pressure ( $p_{\text{res}}$ ). The latter becomes zero if a static viscous flow is considered, that is, if the capillary pressure is balanced by friction and centrifugal forces.  $\Delta p_{\text{friction}}$  corresponds to the pressure drop, which, according to the Hagen–Poiseuille equation, depends on the wetting distance ( $s$ ), pore radius ( $r_p$ ), viscosity, surface tension ( $\gamma$ ), and wetting velocity. As there is no wetting velocity at the point of force equilibrium, the equation is simplified as follows:<sup>33</sup>

$$P_{\text{Cap}} = P_{\text{Cen}} \quad (3)$$

$$F_{\text{Cap}} = 2\pi r_p \gamma \cos(\theta) \quad (4)$$

$$F_{\text{Cen}} = m_{\text{water}} r_C \omega^2 \quad (5)$$

$$m_{\text{water}} = \rho \pi r_p^2 s(\omega_R) \quad (6)$$

$$r_C = r_L - \frac{s(\omega_R)}{2} \quad (7)$$

$$s(\omega_R) = r_L - \sqrt{r_L^2 - \frac{1}{(\omega_R)^2} \frac{4\gamma \cos(\theta)}{\rho r_p}} \quad (8)$$

which allows us to express the capillary-driven wetting distance ( $s$ ) as a function of the angular velocity ( $\omega$ ) of the rotating sample holder. We consider an equal distribution of the fluid (water) throughout the porous material within the wetted area. Based on this assumption, a water mass balance is attained at half the wetting distance. The distance of this mass balance point from the center of the disc is marked as  $r_C$  in Figure 1. As is further inferred, the wetting distance  $s = r_S - r_L$  can be experimentally determined because of the notable difference in transparency between the wetted and nonwetted areas. For a detailed description of the centrifugal force, refer to the Supporting Information.

As long as the above assumptions hold, the pore radius can be determined by simply measuring the capillary-driven wetting distance in the quasi-stationary state. Indeed, all fluidic-related parameters, such as the static contact angle ( $\theta$ ), surface tension ( $\gamma$ ), and density ( $\rho$ ), have been reported in the literature, and the remaining parameter  $r_L$  (distance from the center of the spinning device to the fluid reservoir) is determined by the geometric design of the spinning device.

However, before a force equilibrium is established, a dynamic process occurs during which the fluid propagation velocity continuously decreases. In detail, the generated friction forces continuously decrease until a force equilibrium between the capillary and centrifugal forces is reached. In certain substrates, for example, highly fibrillated paper obtained through pulp beating or containing small pore volumes due to calendaring, much higher friction forces are established, leading to a much earlier force balance.

To consider the various substrate-specific properties that influence fluid dynamics during rotation, we introduce the substrate coefficient  $\alpha$ :

$$\omega_R = \omega + \alpha \quad (9)$$

The final equation describing the wetting distance  $S$  as a function of the angular velocity  $\omega$  is as follows:

$$s(\omega) = r_L - \sqrt{r_L^2 - \frac{1}{(\omega + \alpha)^2} \frac{4\gamma \cos(\theta)}{\rho r_p}} \quad (10)$$

with only the pore radius  $r_p$  and substrate coefficient  $\alpha$  as free parameters.

While there is obviously no precise definition of substrate coefficient  $\alpha$ , we can certainly provide specific assumptions. As the process of imbibition is largely governed by the capillary force, which, in turn, is mainly determined by the pore radius  $r_p$ , other physical quantities also impact the dynamic imbibition process. A physical quantity is certainly the slip at the liquid/solid interface, which generates a friction force during fluid motion. Another physical quantity is the swelling amount, and other parameters most likely include static properties, such as the surface roughness or pore shape. It should be noted that most of these parameters more or less depend on the pore radius. Therefore, from a physical point of view,  $r_p$  and  $\alpha$  are not completely independent. In the end, we can neither exactly define this coefficient nor it is our goal to do so. We do, however, point out its importance to the faithful description of the wetting distance as a function of the angular velocity in our experimental configuration. In a later work, a closer assessment of this coefficient will certainly become our focus of interest.

Note that a description of the effects of the pore radius  $r_p$  and substrate coefficient  $\alpha$  on the position and shape of our final function (eq 10) is provided in the Supporting Information.

The experimental procedure consists of first establishing a controlled rotation speed and thereafter measuring the wetting distance. The approximate time required at each rotation speed to stop fluid

C

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01002>  
Langmuir XXXX, XXX, XXX–XXX



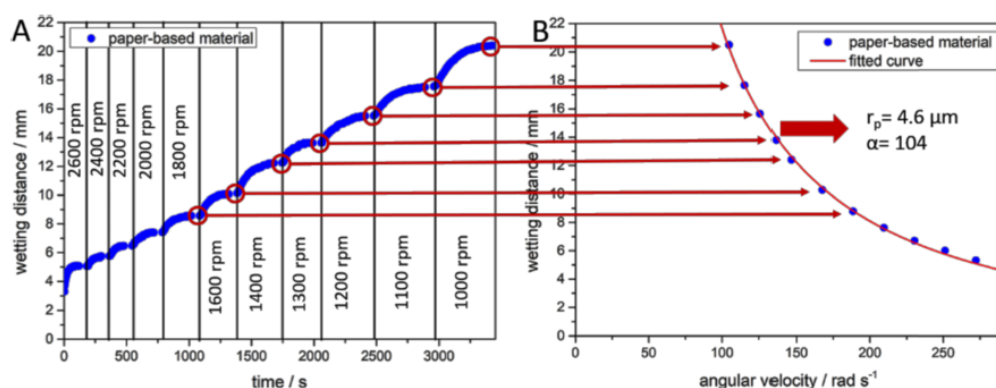


Figure 2. Stepwise rotation procedure: (A) Plot of the wetting distance versus time at various angular velocities for a porous paper substrate prepared from eucalyptus pulp. (B) Angular velocity, at which the equilibrium state was reached, plotted against the wetting distance. A fit to these data with eq 10 thus yields the pore radius  $r_p$  and substrate coefficient  $\alpha$  of the porous substrate under study.

migration was investigated in preliminary experiments, while hereby, additional 60 s are allowed to guarantee that the equilibrium is reached (Figure 2A). This protocol is repeated several times while continuously decreasing the rotation speed. The wetting distance is plotted against the angular velocity, which finally yields a data set that can be fitted with eq 10 to obtain values of the pore radius  $r_p$  and substrate coefficient  $\alpha$  (Figure 2B).

Note that for water as the fluid, literature values of the surface tension (72 mN/m), density (997 kg/m<sup>3</sup>), and static contact angle for paper pulp (24°) are adopted in our fitting routine.<sup>34,35</sup>

### 3. RESULTS

**3.1. Validation.** Reference materials with known pore radii were used to validate the method, namely, nitrocellulose membrane HF75 (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) and regenerated cellulose (RC) 450 nm (Sartorius AG, Göttingen, Germany). In addition, a glass capillary (VitroCom, Mountain Lakes, NJ, USA) with an inner radius of 12.5  $\mu\text{m}$  was analyzed as a model of an idealized capillary (tube). Here, the obtained results of the capillary-driven wetting distance are expected to follow the Hagen–Poiseuille law at the lowest possible pressure drop and therefore the lowest substrate coefficient  $\alpha$  value. Finally, to test the sensitivity of the method, for example, the differences in the morphology of porous substrates, laboratory-made paper based on two different fiber types of pulp was examined. First, eucalyptus pulp is known for its short but smooth fibers, and second, linter fibers beaten at 200 kWh/t are long, flexible fibers with a fibrillated surface. The details of the fiber pretreatment, such as the beating process, have been summarized in the Supporting Information. With both pulps, sheets of paper were fabricated with a constant grammage of 75 g/m<sup>2</sup>.

Prior to our porosity centrifuge measurements, pore radius values of the abovementioned paper materials were determined as median values (please refer to the table in Figure 3) via conventional Hg porosimetry<sup>36</sup> (details have been provided in the Supporting Information). With regard to the nitrocellulose membrane (HF75), the literature values were obtained via scanning electron microscopy (SEM) analysis,<sup>37</sup> whereas the values of the RC were retrieved from supplier specifications.

As expected, based on the reported pore radius values, the substrates exhibit quite different wetting behaviors during rotation. The experimental data were then fitted using eq 10, and the obtained fitting results were superimposed on the measured data, as shown in the above figure as solid lines. In

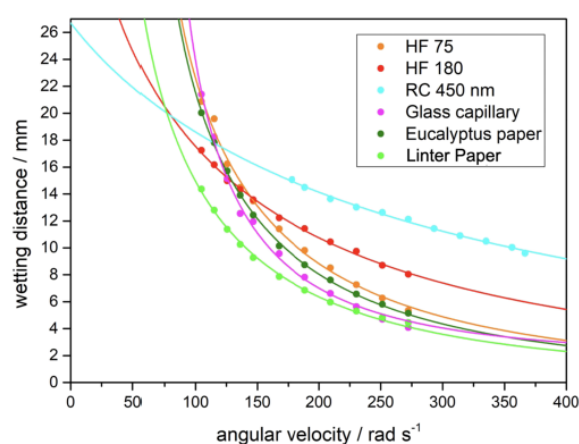


Figure 3. Analysis of the mean pore radius and substrate coefficient of the various porous substrates: Wetting distance of the fluid water is plotted against the angular velocity and fit using eq 10, yielding the values listed in Table 1.

terms of the contact angle during fitting, we assumed contact angles of 24, 18, and 30° for the regenerated and natural cellulose sheets of paper,<sup>35</sup> high-flow (HF) membranes,<sup>40,41</sup> and glass capillary,<sup>42</sup> respectively. According to the model fitting results, we retrieved median values of both  $r_p$  and substrate coefficient  $\alpha$  and compared them to the known literature values or values separately measured via Hg porosimetry (Table 1). The error bars given refer to experimental deviations indicating a good fit because of the equation used. Thus, the assumption can be made that mostly the internal substrate differences during manufacture are greater than the determined defects through the experiment.

As all substrates were measured via the same protocol, comparison was feasible, and data acquisition was very reproducible, as inferred from the rather small relative errors. All values deviated from the literature values (determined via different methods) by 15% or less, except for the RC where pore sizes approach the resolution of our method.

Comparing the outcomes for both parameters of interest to the given literature data or data measured via other methods, we observe a strong correlation for the values of  $r_p$  obtained with our porosity centrifuge. The latter becomes even more important as

D

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01002>  
Langmuir XXXX, XXX, XXX–XXX

Table 1. Analysis of the Mean Pore Radius and Substrate Coefficient of the Various Porous Substrates<sup>a</sup>

substrate	pore radius $r_p/\mu\text{m}$		substrate coefficient $\alpha/\text{rad s}^{-1}$
	literature	experimental	
HF 75	4.1 <sup>37</sup>	3.6 ± 0.2	120 ± 9
RC 450 nm	0.225 <sup>38</sup>	0.26 ± 0.01	794 ± 25
glass capillary	12.5 <sup>39</sup>	12.7 ± 0.5	34 ± 3
eucalyptus paper	4.5 <sup>36</sup>	4.5 ± 0.1	103 ± 3
linter paper	5.5 <sup>36</sup>	4.9 ± 0.2	122 ± 5

<sup>a</sup>All substrates investigated are listed next to Their literature reported and measured pore radius and substrate coefficient  $\alpha$  values. The error bars are referred to the experimental uncertainties given by the fitting program.

we consider the wide range of mean pore sizes in different materials, ranging from 0.25  $\mu\text{m}$  to larger than 12  $\mu\text{m}$ ; thus, we address a wide spectra of porous materials to be easily measured and analyzed using this method.

Another interesting finding concerns the substrate coefficient  $\alpha$ . The data indicate that this parameter has a physical meaning and is indeed correlated with the pressure drop because it increases with decreasing pore radius. The paper samples, in turn, are a good example that the pressure drop, and thus the substrate coefficient, and the mean pore radius are not always disproportionally correlated. While the paper sample prepared from linter pulp exhibits a large mean pore radius, its more fibrillated and flexible fibers (Figure S5) could cause a higher pressure drop than that observed for the paper prepared from the smoother and stiffer eucalyptus fibers: although the paper sheets prepared from linter pulp compared to the eucalyptus pulp sheets exhibit a slightly larger pore radius, as determined via our method and cross-validated via Hg porosimetry, the eucalyptus sheets yield a lower substrate coefficient.

Even more important, and as already mentioned above, the literature values for both paper samples were determined via Hg porosimetry, where no swelling of cellulose fibers occurred. Therefore, it is unsurprising that the values determined using our method are lower, and the relative differences are also related to differences in the interaction with water. Because linter pulp fibers swell to a greater extent, the relative differences between the measured pore radius values via Hg porosimetry

and those obtained via porosimetry centrifugation apparently increase.

**3.2. Replicability and Sensitivity.** Until now, we have demonstrated that our method yields mean pore diameter values in good agreement with the values determined via other methods (SEM or Hg porosimetry). In addition, the advantage of the use of water in pore measurements is particularly apparent with the paper samples. Because repeated wetting and drying cycles of paper could lead to changes in the fiber structure; we evaluated the impact of multiple swelling/drying cycles on our pore size measurement results.<sup>9</sup> Moreover, if applicable, we assessed the capacity of our method to detect possible structural changes occurring in the sheets of paper during these cycles. While wetting and sorption obviously swell fibers, thereby increasing their diameter, the opposite process, drying, accomplishes more than simply reversing this process. Rather, the drying process also alters certain key properties of the fibers, such as water retention, fiber stiffness, and cohesion of the fiber network, which is a rather complex physical phenomenon.<sup>43,44</sup> Therefore, we conducted an experiment in which the same strip of paper was measured in a rotational experiment and then carefully dried under climate-controlled conditions (23 °C, 50% relative humidity) and finally centrifuged at a constant rotation speed of 2200 rpm for 30 min. Subsequently, another rotational experiment was performed, during which the same paper strip was rewetted.

Figure 4 shows the progression of the pore size and substrate coefficient  $\alpha$  obtained from multiple imbibition/drying cycles. A saturation function (i.e., a hyperbolic function shown as the solid line) fits the data. While this commonly occurs in paper wetting/drying cycles, this demonstrates that not only is our method sensitive enough to observe the minute pore size changes occurring during these wetting/drying cycles, with a precision down to approximately 0.2  $\mu\text{m}$  (please refer to the Supporting Information, Error Analysis, for more details), but this also verifies the benefits of using a wetting and swelling fluid for these measurements, which, again, would not be possible with Hg porosimetry.

Thus, our method determines hysteresis effects in swellable porous materials, which have already been described by other researchers as physically complex processes for numerous different porous materials.<sup>45–47</sup> However, our method is much less complex and much simpler to apply.

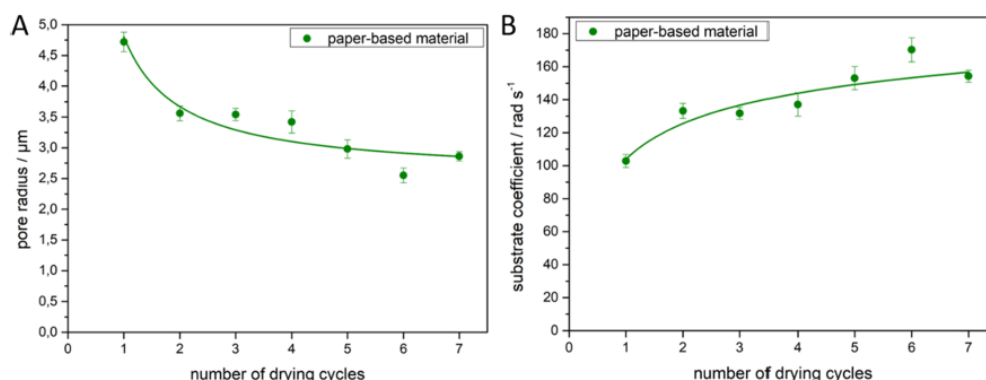


Figure 4. Repeated wetting and drying: Pore radius (left) and substrate coefficient (right) as a function of repeated wetting and drying cycles of a sample paper prepared from eucalyptus fibers at a grammage of 75  $\text{g}/\text{m}^2$ . As a guide to the eye, a hyperbole function is added, with a given equation for (A)  $f(x) = y_0 + (ax)^{-1}$  ( $R^2 = 0.85$ ) and (B)  $f(x) = a - (b/(1 + c^x)^{(1/d)})$  ( $R^2 = 0.81$ ).

E

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01002>  
Langmuir XXXX, XXX, XXX–XXX



#### 4. CONCLUSIONS

The porosity centrifuge introduced represents a novel, time-efficient, easy-to-perform, and reliable method that allows the determination of the mean pore radius of a porous medium in the fluid-wetted state. The method relies on the quasi-stationary state between capillary and centrifugal forces on a simple spinning device. The measured mean pore radius values are consistent with those values obtained from the literature or using alternative methods, such as Hg porosimetry, as demonstrated using different porous substrates, such as glass capillaries, nitrocellulose and cellulose membranes, and paper sheets prepared from different fibers.

Furthermore, a pressure drop/slip length-related parameter, that is, the substrate coefficient  $A$ , is quantified using the proposed method, allowing greater insights into even more material-intrinsic parameters than the pore size. Although both parameters are physically correlated, they are determined independently via the mathematical fitting of the measured data. This is in marked contrast to the more frequently adopted mercury porosimetry technique, in which the pore radius is calculated via the pressure decay behavior, and both parameters cannot be determined independently.

Finally, experiments involving multiple swelling/drying hysteresis cycles and structural analysis via the proposed porosity centrifuge suggest that this method addresses a wide range of different physical questions on the dynamics of swelling porous systems under quasi-stationary and thus physically simpler conditions.

#### ■ ASSOCIATED CONTENT

##### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.1c01002>.

Brief description of manufacturing laboratory-engineered paper as well as generating hydrophilic channels by wax-printing onto the porous substrate; cleaning procedure of glass capillaries; schematic images of the sample holder with various cross-sections; derivation of the centrifugal force; impact of the mean pore radius and the substrate coefficient onto the fitted curve progression; estimation and discussion of the experimental error; SEM images of eucalyptus and linters pulp paper; and Hg-porosimetry data of the linters and eucalyptus paper (PDF)  
Illustrative video about the experimental procedure (MP4)

#### ■ AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Author

Markus Biesalski – *Technical University of Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, D-64287 Darmstadt, Germany*; [orcid.org/0000-0001-6662-0673](https://orcid.org/0000-0001-6662-0673); Email: [biesalski@cellulose.tu-darmstadt.de](mailto:biesalski@cellulose.tu-darmstadt.de)

##### Authors

Niels Postulka – *Technical University of Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, D-64287 Darmstadt, Germany*

Tobias Meckel – *Technical University of Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, D-64287 Darmstadt, Germany*

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.1c01002>

#### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript. N.P. contributed the methodology, investigation, formula derivation, data generation, and evaluation. He also wrote the original draft version of the manuscript. T.M. helped with data analysis and writing. M.B. was responsible for the conceptualization of the work and helped reviewing and finalizing the manuscript.

#### Funding

Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the Collaborative Research Center 1194 “Interaction of Transport a Wetting Processes”—Project ID 265191195.

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Sören Postulka and Maximilian Nau for technical support. Prof. Jean-François Bloch, Prof. Samuel Schabel, and Prof. Steffen Hardt are thanked for critical comments and discussions. We kindly acknowledge the financial support through the Collaborative Research Center 1194 “Interaction of Transport and Wetting Processes,” Project A05, funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)—Project-ID 265191195—SFB 1194. We further acknowledge support by the DFG funding PAK 962-1 and PAK 962-2.

#### ■ ABBREVIATIONS

HFtabhigh-flow (nitrocellulose membrane)  
RCTabregenerated cellulose (Membrane)

#### ■ REFERENCES

- (1) Singh, K.; Jung, M.; Brinkmann, M.; Seemann, R. Capillary-Dominated Fluid Displacement in Porous Media. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2019, *51*, 429–449.
- (2) Gong, M. M.; Sinton, D. Turning the Page: Advancing Paper-Based Microfluidics for Broad Diagnostic Application. *Chem. Rev.* 2017, *117*, 8447–8480.
- (3) Credou, J.; Berthelot, T. Cellulose: from biocompatible to bioactive material. *J. Mater. Chem. B* 2014, *2*, 4767–4788.
- (4) Valentine, C. J.; Takagishi, K.; Umezū, S.; Daly, R.; De Volder, M. Paper-Based Electrochemical Sensors Using Paper as a Scaffold to Create Porous Carbon Nanotube Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, *12*, 30680–30685.
- (5) Li, T.; Chen, C.; Brozena, A. H.; Zhu, J. Y.; Xu, L.; Driemeier, C.; Dai, J.; Rojas, O. J.; Isogai, A.; Wågberg, L.; Hu, L. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. *Nature* 2021, *590*, 47–56.
- (6) Böhm, A.; Biesalski, M. Paper-based microfluidic devices: A complex low-cost material in high-tech applications. *MRS Bull.* 2017, *42*, 356–364.
- (7) Whitesides, G. M. The origins and the future of microfluidics. *Nature* 2006, *442*, 368–373.
- (8) Prathapan, R.; Tabor, R. F.; Garnier, G.; Hu, J. Recent Progress in Cellulose Nanocrystal Alignment and Its Applications. *ACS Appl. Bio Mater.* 2020, *3*, 1828–1844.
- (9) Lovikka, V. A.; Khanjani, P.; Väisänen, S.; Vuorinen, T.; Maloney, T. C. Porosity of wood pulp fibers in the wet and highly open dry state. *Microporous Mesoporous Mater.* 2016, *234*, 326–335.
- (10) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, *87*, 1051–1069.

F

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01002>  
Langmuir XXXX, XXX, XXX–XXX

- (11) Sato, K.; Ozaki, N.; Nakanishi, K.; Sugahara, Y.; Oaki, Y.; Salinas, C.; Herrera, S.; Kisailus, D.; Imai, H. Effects of nanostructured biosilica on rice plant mechanics. *RSC Adv.* 2017, 7, 13065–13071.
- (12) Rouquerol, J.; Baron, G.; Denoyel, R.; Giesche, H.; Groen, J.; Klobes, P.; Levitz, P.; Neimark, A. V.; Rigby, S.; Skudas, R.; Sing, K.; Thommes, M.; Unger, K. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2011, 84, 107–136.
- (13) Giesche, H. Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview. *Part. Part. Syst. Charact.* 2006, 23, 9–19.
- (14) Hertaeg, M. J.; Tabor, R. F.; Berry, J. D.; Garnier, G. Radial Wicking of Biological Fluids in Paper. *Langmuir* 2020, 36, 8209–8217.
- (15) Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* 1921, 17, 273–283.
- (16) Extrand, C. W. Origins of Wetting. *Langmuir* 2016, 32, 7697–7706.
- (17) Wu, P.; Nikolov, A. D.; Wasan, D. T. Capillary Rise: Validity of the Dynamic Contact Angle Models. *Langmuir* 2017, 33, 7862–7872.
- (18) Mirzajanzadeh, M.; Deshpande, V. S.; Fleck, N. A. Water rise in a cellulose foam: By capillary or diffusional flow? *J. Mech. Phys. Solids* 2019, 124, 206–219.
- (19) Fu, E.; Downs, C. Progress in the development and integration of fluid flow control tools in paper microfluidics. *Lab Chip* 2017, 17, 614–628.
- (20) Chang, S.; Seo, J.; Hong, S.; Lee, D.-G.; Kim, W. Dynamics of liquid imbibition through paper with intra-fibre pores. *J. Fluid Mech.* 2018, 845, 36–50.
- (21) Shou, D.; Ye, L.; Fan, J.; Fu, K. Optimal design of porous structures for the fastest liquid absorption. *Langmuir* 2014, 30, 149–155.
- (22) Böhm, A.; Carstens, F.; Trieb, C.; Schabel, S.; Biesalski, M. Engineering microfluidic papers: effect of fiber source and paper sheet properties on capillary-driven fluid flow. *Microfluid. Nanofluid.* 2014, 16, 789–799.
- (23) Cai, J.; Yu, B. A Discussion of the Effect of Tortuosity on the Capillary Imbibition in Porous Media. *Trans. Porous Media* 2011, 89, 251–263.
- (24) Walji, N.; MacDonald, B. Influence of Geometry and Surrounding Conditions on Fluid Flow in Paper-Based Devices. *Micromachines* 2016, 7, 73.
- (25) Camplisson, C. K.; Schilling, K. M.; Pedrotti, W. L.; Stone, H. A.; Martinez, A. W. Two-ply channels for faster wicking in paper-based microfluidic devices. *Lab Chip* 2015, 15, 4461–4466.
- (26) Songok, J.; Salminen, P.; Toivakka, M. Temperature effects on dynamic water absorption into paper. *J. Colloid Interface Sci.* 2014, 418, 373–377.
- (27) Songok, J.; Tuominen, M.; Teisala, H.; Haapanen, J.; Mäkelä, J.; Kuusipalo, J.; Toivakka, M. Paper-based microfluidics: fabrication technique and dynamics of capillary-driven surface flow. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, 20060–20066.
- (28) Songok, J.; Toivakka, M. Enhancing Capillary-Driven Flow for Paper-Based Microfluidic Channels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 30523–30530.
- (29) Chakraborty, D.; Gorkin, R.; Madou, M.; Kulinsky, L.; Chakraborty, S. Capillary filling in centrifugally actuated microfluidic devices with dynamically evolving contact line motion. *J. Appl. Phys.* 2009, 105, No. 084904.
- (30) Strohmeier, O.; Keller, M.; Schwemmer, F.; Zehnle, S.; Mark, D.; von Stetten, F.; Zengerle, R.; Paust, N. Centrifugal microfluidic platforms: advanced unit operations and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 6187–6229.
- (31) Smith, S.; Mager, D.; Perebikovskiy, A.; Shamloo, E.; Kinahan, D.; Mishra, R.; Torres Delgado, S.; Kido, H.; Saha, S.; Ducreé, J.; Madou, M.; Land, K.; Korvink, J. CD-Based Microfluidics for Primary Care in Extreme Point-of-Care Settings. *Micromachines* 2016, 7, 22.
- (32) Garcia-Cordero, J. L.; Basabe-Desmonts, L.; Ducreé, J.; Ricco, A. J. Liquid recirculation in microfluidic channels by the interplay of capillary and centrifugal forces. *Microfluid. Nanofluid.* 2010, 9, 695–703.
- (33) Kainz, D. M.; Früh, S. M.; Hutzenlaub, T.; Zengerle, R.; Paust, N. Flow control for lateral flow strips with centrifugal microfluidics. *Lab Chip* 2019, 19, 2718–2727.
- (34) Takamura, K.; Fischer, H.; Morrow, N. R. Physical properties of aqueous glycerol solutions. *J. Pet. Sci. Eng.* 2012, 98–99, 50–60.
- (35) Shen, W.; Parker, I. H.; Sheng, Y. J. The effects of surface extractives and lignin on the surface energy of eucalypt kraft pulp fibres. *J. Adhes. Sci. Technol.* 1998, 12, 161–174.
- (36) Postulka, N.; Striegel, A.; Krausse, M.; Mager, D.; Spiehl, D.; Meckel, T.; Worgull, M.; Biesalski, M. Combining Wax Printing with Hot Embossing for the Design of Geometrically Well-Defined Microfluidic Papers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 4578–4587.
- (37) Sun, S.; Feng, S.; Ji, C.; Shi, M.; He, X.; Xu, F.; Lu, T. J. Microstructural effects on permeability of Nitrocellulose membranes for biomedical applications. *J. Membr. Sci.* 2020, 595, No. 117502.
- (38) Sartorius AG. Regenerated Cellulose 450 nm. [https://www.sartorius.com/shop/ww/de/eur/anwendungen-labor-filtration-membranfilter-aus-regenerierter-cellulose/c/M\\_Regenerated\\_Cellulose\\_Membrane\\_Filters](https://www.sartorius.com/shop/ww/de/eur/anwendungen-labor-filtration-membranfilter-aus-regenerierter-cellulose/c/M_Regenerated_Cellulose_Membrane_Filters) (accessed 17.06.2021).
- (39) VitroCom, Mountain Lakes. <https://www.vitrocom.com/products/view/HWC001> (accessed 17.06.2021).
- (40) Lee, K. S.; Ivanova, N.; Starov, V. M.; Hilal, N.; Dutschk, V. Kinetics of wetting and spreading by aqueous surfactant solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008, 144, 54–65.
- (41) Zhdanov, S. A.; Starov, V. M.; Sobolev, V. D.; Velarde, M. G. Spreading of aqueous SDS solutions over nitrocellulose membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 264, 481–489.
- (42) Fickel, B.; Postulka, N.; Hartmann, M.; Gründing, D. M.; Nau, M.; Meckel, T.; Biesalski, M. Changes of meniscus shapes and capillary rise heights under hypergravity. *Colloids Surf., A* 2021, 610, No. 125688.
- (43) Sellén, C.; Isaksson, P. A mechanical model for dimensional instability in moisture-sensitive fiber networks. *J. Compos. Mater.* 2014, 48, 277–289.
- (44) Urstöger, G.; Kulachenko, A.; Schennach, R.; Hirn, U. Microstructure and mechanical properties of free and restrained dried paper: a comprehensive investigation. *Cellulose* 2020, 27, 8567–8583.
- (45) Cohan, L. Hysteresis and the Capillary Theory of Adsorption of Vapors. *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 98–105.
- (46) Schneeberger, M.; Leuk, P.; Hirn, U.; Bauer, W. The heat of Sorption in Paper drying an investigation of measurement method and influence of pulp parameters. In *15th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, 2013, pp. 469–492.
- (47) Lovikka, V. A.; Rautkari, L.; Maloney, T. C. Changes in the hygroscopic behavior of cellulose due to variations in relative humidity. *Cellulose* 2018, 25, 87–104.

---

#### 6.4. Einfluss verschiedener extrinsischer und intrinsischer Parameter auf den Porenradius und Substratkoeffizienten von Papiersubstraten

Nachdem in der Veröffentlichung von Kapitel 6.3 die Methode zur Bestimmung von Porenradien und des Substratkoeffizient vorgestellt und validiert wurde, gilt es in der folgenden Publikation die wissenschaftlichen Fragen des Einflusses verschiedener extrinsischer und intrinsischer Eigenschaften auf den Porenradius sowie den Druckverlust in papierbasierten Substraten zu untersuchen. Dabei werden die Effekte von unterschiedlichen Faserstoffen, Grammaturen, Mahlgraden, Faserlängen, Kalandrierstufen und die hydrophile Kanalbreite adressiert. Für eine Bewertung der Ergebnisse besteht die Notwendigkeit Fasereigenschaften wie Faserlänge oder Faserflexibilität als auch Papiereigenschaften wie bspw. Porosität zu ermitteln. Die Einflüsse der Fasern können besonders bei einem Vergleich der verschiedenen Faserstoffe sowie bei der Beurteilung der unterschiedlichen Fraktionsgrade beobachtet werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass flexible Fasern Papiere mit geringeren Porenradien bilden, wobei auch die Fasergeometrie eine signifikante Rolle spielt. Eine Morphologieänderung der Fasern konnte über eine Variation der Mahlleistung angepasst werden. Durch die höheren Fibrillierungsgrade können signifikant höhere Substratkoeffizienten ermittelt werden. Diese lassen sich nicht durch die mit der Mahlung einhergehende geringe Verkürzung der Fasern sowie erhöhte Faserflexibilität erklärt werden, da lediglich eine geringe Reduktion des Porenradius nachgewiesen wird. Vielmehr lässt es sich auf die Hemmung des Fluidflusses durch die zahlreichen aufgerauten Fasern, welche durch REM-Aufnahmen gezeigt werden können, zurückführen. Ebenso kann der literaturbekannte Effekt, dass der Fluidfluss über die hydrophile Kanalbreite beeinflusst werden kann, mit der entwickelten Methode reproduziert werden. Dabei wird der zu erwartende konstante Porenradius, der um ein vielfaches geringer als die verwendeten Kanalbreiten ist, gemessen, während der Substratkoeffizient mit zunehmender Kanalbreite abnimmt bis dieser konstant bleibt. Der Zusammenhang des Porenradius mit dem Substratkoeffizienten konnte bei der Kalandrierung der Laborblätter beobachtet werden, bei der ausschließlich die Porenstruktur, bei konstanter Fasermorphologie sowie chemische Beschaffenheit verändert wird. Hierbei kann das antiproportionale Verhalten zwischen den beiden experimentell bestimmten Parametern beobachtet werden. Inwieweit die Porenstruktur irreversibel durch den Kalandervorgang deformiert wird, hängt neben den angewandten Druck ebenso mit der Kalandriertemperatur zusammen. Wenn die Kompression bei Raumtemperatur durchgeführt wird, findet bei der Benetzung des Papiers eine Rückrelaxation des Fasergefüges wieder statt.

---

*Mein Beitrag an dieser Veröffentlichung basiert auf Auswahl, Vorbereitung und Durchführung der Experimente an der im Kapitel 6.3 beschriebenen und aufgebauten Anlage. Ebenso fand eine Auswertung, sowie eine Interpretation der Ergebnisse, die in einer ersten Fassung dieses Manuskripts niedergeschrieben wurden, statt.*

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden im Rahmen des 17th Pulp and Paper Fundamental Research Symposias 2022 in Cambridge verfasst.

Autoren:

Niels Postulka, Michelle Seibert, Andreas Geißler, Mathis Fricke, Dieter Bothe, Tobias Meckel, Markus Biesalski

Titel: “ Porosity Centrifuge: Analysis of the Porous Structure of Paper in Contact with Water under Hypergravity Conditions”

17th Pulp & Paper Fundamental Research Symposia August 2022 in Cambridge UK, akzeptiertes Manuskript nach erfolgten Peer-Review Prozess im Juli 2022. Das Full Paper wird nach der Konferenz in einer Sonderausgabe des *open-access Journals BioResources* veröffentlicht



---

# POROSITY CENTRIFUGE: ANALYSIS OF THE POROUS STRUCTURE OF PAPER IN CONTACT WITH WATER UNDER HYPERGRAVITY CONDITIONS

*Niels Postulka<sup>1</sup>, Michelle Seibert<sup>1</sup>, Andreas Geißler<sup>1</sup>,  
Mathis Fricke<sup>2</sup>, Dieter Bothe<sup>2</sup>, Tobias Meckel<sup>1</sup> and  
Markus Biesalski<sup>1,\*</sup>*

<sup>1</sup> Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry, Department of Chemistry,  
Technical University of Darmstadt,  
Alarich-Weiss-Str. 8, 64287 Darmstadt, Germany

<sup>2</sup> Mathematical Modelling and Analysis, Department of Mathematics, Technical  
University of Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 10, 64287 Darmstadt, Germany

## ABSTRACT

The characterization of pore sizes in paper is an important parameter, as numerous modifications of paper fibers influence or even aim to change them. Yet, most methods for determining pore size only work in the absence of water (e.g. mercury porosimetry or computed tomography). However, the influence of swelling on pore size caused by water is of great interest, especially, but not only, for the porous material paper.

Here we present a new method for determining the characteristic pore radius of paper sheets, being in direct contact with water. We call our device “porosity centrifuge”, in which the capillary forces that develop during the wetting and swelling process within a paper sheet are counter-balanced by a matching centrifugal force. While the

\* Corresponding author

capillary pressure is determined by the pore radius of the porous structure, some paper intrinsic parameters lead to a reduction from the predicted imbibition distance calculated from the force balance between centrifugal and capillary forces. Since we are able to modulate the degree of this reduction by changing the fiber type or by applying various fiber pretreatments, such as beating, reduction of fines content or calendering, we refer to it as “substrate coefficient”. Our method enables a simple and fast determination of characteristic pore radii in paper sheets using water as liquid.

## 1. INTRODUCTION

The characterization of pores in paper material is usually performed by Hg-porosity or solute exclusion tests to gain information about the pore size distribution. [1, 2] Only much smaller pores in the low nanometer range are usually analyzed through physisorption of gas molecules (BET technology). [3] These methods provide reliable information about the various pore radius distributions, which gives a good approximation to evaluate the capillary-based driving pressure for a wetting fluid. However, none of these methods take into account the counter force that occurs during the measurements. However, the physical description of the latter is, in contrast to capillary force, very complex. It is influenced by various intrinsic parameters such as tortuosity, surface morphology, surface porosity, swelling and fiber stiffness and also by extrinsic parameters such as surface boundaries, temperature and geometry. [4–8] Conclusions about the impact of this force can be drawn through velocity measurements during dynamic experiments. Several attempts have been made to mathematically describe the capillary-driven flow behavior, but especially for paper-based materials this is still a challenge, due to the numerous material-specific variables. [9] The equation most commonly used in this context was developed already in 1921 and is known as the “Lucas-Washburn equation”: [10]

$$s(t) = \sqrt{\frac{\gamma D \cos(\theta)}{4\eta} t} \quad (1)$$

This formula impresses by its simplicity, since it assumes that the driving capillary pressure is balanced by the pressure drop, which Hagen-Poiseuille postulated for laminar flows in pipes assuming constant surface tension ( $\gamma$ ) and viscosity ( $\eta$ ), respectively. However, wetting and swelling induced changes of parameters like e.g. the dynamic contact angle ( $\theta$ ) or pore diameter ( $D$ ), remain unconsidered. [11, 12, 13]



As has been shown by a large number of studies, the wetting distance of the fluid within a paper-based material linearly increases with the square root of time, as suggested by the Lucas-Washburn equation (1). [14] In particular, it has been reported that a calculation of the characteristic pore radius using experimental liquid transport data in paper results in pore size data that is up to 25 times lower than values determined via Hg porosity. [8] The difference is discussed to be caused by an inaccurate description of the fluid dynamics in paper, when disregarding paper intrinsic (fiber fibrillation, fiber surface porosity, fiber swelling etc.) as well as extrinsic parameters (rel. humidity/temperature dissolved fines from the fibers etc.). [13]

Note that some intrinsic parameters like fibrillation and fiber surface porosity may not affect the pore radius and thus impact capillary pressure, but have a strong impact on the pressure drop and thus on fluid dynamics. On the other hand, a shift of the characteristic pore radius, for example by paper compression, according to Hagen Poiseuille, also influences the pressure drop. Therefore, there is an inversely proportional relationship between the two factors. [15]

Our group recently introduced what we call a “porosity centrifuge” [16] to evaluate the characteristic pore radius of paper-based material in the solvent (water) wetted state. In principle, the base of this analytical technique has some similarities to well-known lab-on-disc devices. In brief, a narrow strip of paper is fixed on a rotating chuck and the imbibition of fluid into this strip is counteracted by generating a centrifugal force. Once the forces become equal, fluid propagation comes to a halt. This initial study focused on the introduction of the method and showed that dynamic processes such as fluid transport in paper can be investigated under quasi-stationary conditions. Here we systematically examine many different paper samples to show that the method also works quite well for routine investigations of lab-manufactured papers that differ in their intrinsic and extrinsic parameters, in order to learn how these determine the pore radii. In addition to parameters that can be influenced before and during the paper making process, like e.g. grammage, fractionation and milling degree of the fibers, modifications of the final paper were also investigated. Among these were the influence of paper compression and the width of hydrophilic channels produced via wax printing and subsequent melting. The result of these investigations suggest that the porosity centrifuge can be used to perform in-depth studies of paper interacting with fluids to learn more about the fascinating structure-property relation of paper in a solvent swollen state.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Manufacturing Lab-engineered Paper**

Lab engineered papers were generated by a Rapid-Koethen method in order to create equal tortuosity properties with isotropically layered fibers, according to

DIN 54358 and ISO 5269/2 in absence of any fillers and additives. Differently bleached pulps of Eucalyptus-, Northern Bleached Softwood Kraft- (NBSK-) and cotton linters pulps were used. With the exception of the latter, all pulps were prepared at different freeness levels, using energies of 0, 15, 50, 100, 150 and 200 kWh/t. Linters pulp was solely beaten with a constant energy of 200 kWh/t.

The unbeaten fibers of Eucalyptus and NBSK were additionally fractionated with various slot widths in order to narrow down the fiber length distribution. The fiber fractions used for sheet formation were designated by the mesh number used to obtain them (15, 50, 75, and 200 meshes/inch). Sheet grammage of unbeaten and unfractionated fibers were also varied, generating sheet densities of 30, 60, 75 and 90 g/m<sup>2</sup>. In order to evaluate the impact of compression, NBSK and Eucalyptus pulp with a grammage of 90 g/m<sup>2</sup> were calendered between two steel rollers, which can be tempered at 120 °C. Contact pressures of 20, 40, 80, 160 and 320 N/mm were realized, while a feed rate of 0.5 m/min was consistently used.

## 2.2. Generating Hydrophilic Channels by wax printing

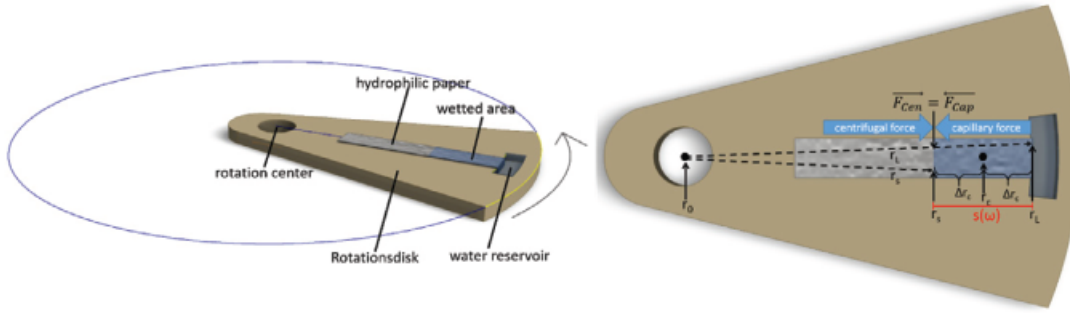
Hydrophilic microfluidic channels were generated by means of wax printing parallel rectangles with a 1, 2, 3, 4 or 5 mm gap along the length of the porous medium using a Xerox ColorQube 8580 printer (*Xerox Holding Corporation, Norwalk, USA*). Penetration of the wax into the substrate was then achieved by melting it in an oven at 125 °C for 20 s. This method to generate hydrophobic barriers in paper is literature known and well described in various publications. [17–19] If not explicitly stated otherwise, the hydrophilic channel width in the following experiments is 5 mm.

## 2.3. Spinning Device

The method to obtain characteristic pore radii along with a substrate coefficient for various porous media was described by us earlier. [16] In brief, a sample, into which a fluid can enter by capillary driven transport, is rotated to create a centrifugal force that counteracts the capillary force. Thereby, the dynamic process of imbibition is turned into a static one (Figure 1).

At the outer end of the rotating disc, an unlimited fluid reservoir is located. Any porous or capillary-active substrate can be connected to it and aligned towards the pivot point. The capillary driven force  $F_{Cap}$  directs towards the center, i.e. the rotation axis, while the centrifugal force  $F_{Cen}$  opposes it. Hence, the following force balance can be written:

$$F_{Cap} - \Delta F_{friction} = F_{Cen} \quad (2)$$



**Figure 1.** Schematic illustration of the rotating chuck, which contains a water reservoir at the outer end. On the chuck, a paper strip is mounted and wetted by the reservoir upon rotation.

Based on the friction  $\Delta F_{friction}$  and centrifugal force, the fluidic slows down until it stops and a force equilibrium is established. Consequently, any fluid transport stops at this point, so that the equation simplifies to:

$$F_{Cap} = F_{Cen} \quad (3)$$

Expressing the wetting distance  $s(\omega)$  at force equilibrium against angular velocity  $\omega$  then yields:

$$s(\omega) = r_L - \sqrt{r_L^2 - \frac{1}{\omega^2} \frac{4\gamma \cos(\theta)}{\rho r_{cap}}} \quad (4)$$

The equation shows that the wetting distance depends on the distance between the rotation center and the water reservoir ( $r_L$ ), the surface tension of the fluid ( $\gamma$ ), the contact angle ( $\theta$ ) and the fluid density ( $\rho$ ).

We have, however, noticed that Equation 4 is not able to describe measured data of the wetting distance in dependance of angular velocity. Rather, the latter is always overestimated, which leads to Equation 4 being shifted towards higher values of angular velocity compared to the experimentally observed values. The reasons for this shift will be discussed later and will be addressed in more detail in future work. It should only be mentioned here that another force obviously counteracts the capillary force, so that a lower centrifugal force is sufficient to stop the imbibition. To account for this, we add a parameter to Equation. 4, which in the following we refer to as the substrate coefficient  $\alpha$ :

$$\omega_R = \omega + \alpha \quad (5)$$

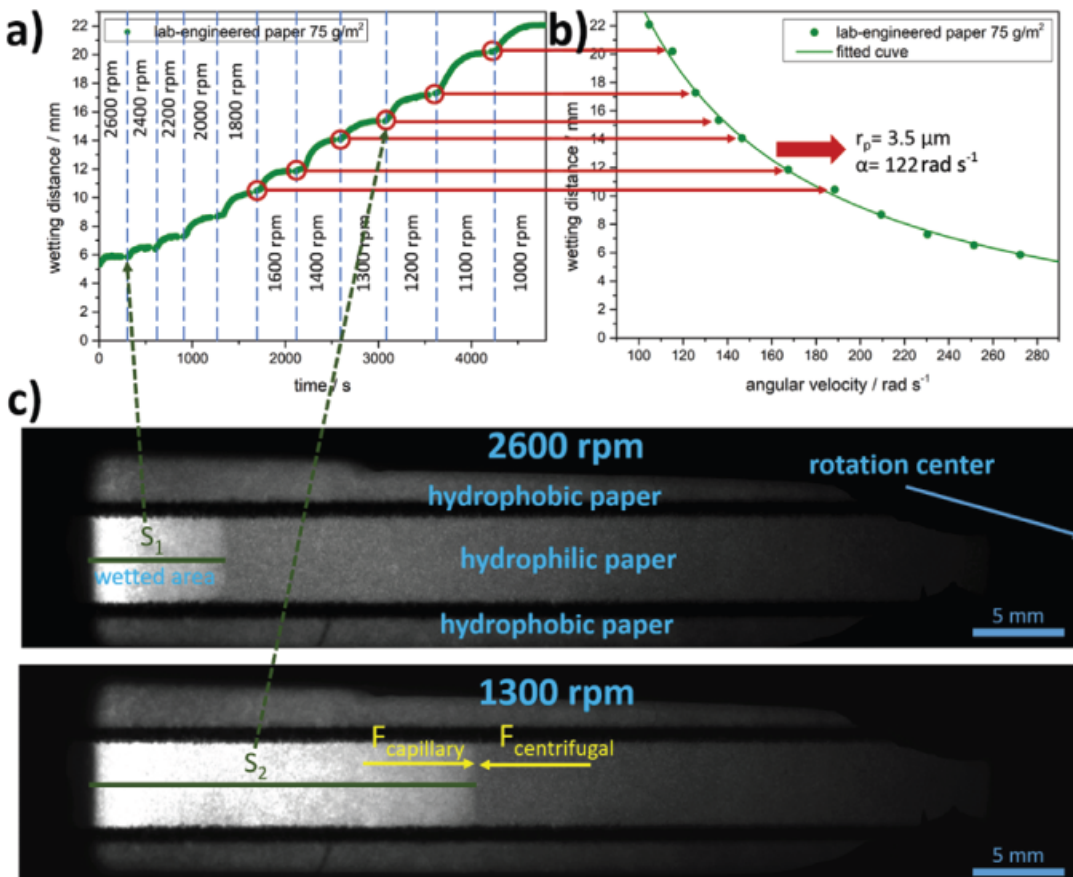


The final equation then has the form:

$$s(\omega) = L \sqrt{L^2 - \frac{1}{(\omega + \alpha)^2} \frac{4\gamma \cos(\theta)}{\rho r_{cap}}} \quad (6)$$

For an experimental error estimation, 11 different rotational speeds were approached, the dynamic behavior was observed and the wetted distance at force equilibrium was plotted against the angular velocity:

At first, a rapid decrease in the rotational speed causes a rapid acceleration of the imbibition speed. But then, quickly, propagation slows down and comes to a standstill. The wetting distances at these force equilibria are then plotted against



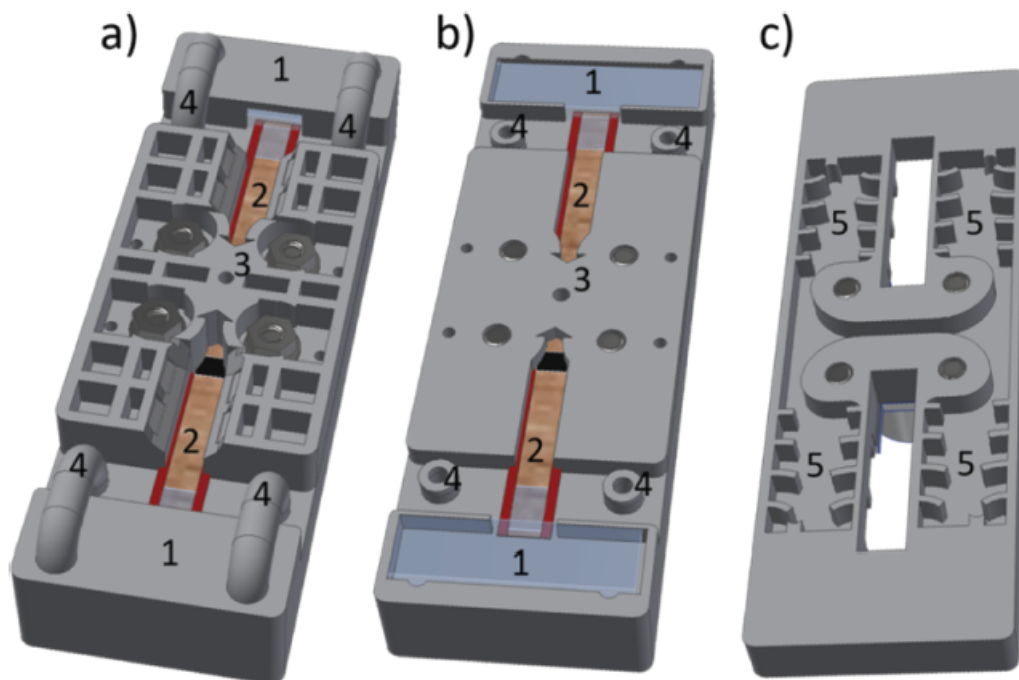
**Figure 2.** Application of the method on lab engineered Eucalyptus paper with a grammage of 75 g/m². (a) The wetting distance of the substrate is plotted against time at different rotation speeds. (b) The wetting distance at force equilibrium is taken from these measurements and is plotted against the angular velocity. A fit of the data to equation 6 then yields a median pore radius  $r_p$  and the pressure drop related substrate  $\alpha$  coefficient. (c) Two images of the partly wetted paper at two different rotation speeds are shown.

the respective angular velocity. Then, a fit of this data to equation 6 yields a median pore radius  $r_p$  and the substrate  $\alpha$  coefficient (Fig. 2). The dependence of wetting distance on angular velocity is also illustrated by two images, showing the fluid distance for two different rotational speeds at force equilibrium (Fig. 2c). In these images, wetted areas within the hydrophilic paper channel can clearly be distinguished from dry ones via the higher reflectivity of light.

### 2.3 Experimental Design of the Spinning Disc

To obtain strong mechanical properties at low weight, the spinning disc is made of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) using a 3D printer (Raise 3D N2, Irvine California USA), which allows to create a design with numerous hollow structures (Figure 3).

The design includes water basins at the outer edges of the rotating chuck, which are filled upon rotation via a pipe system from water reservoirs within the chuck. In that moment, the paper strip gets in contact with water and imbibition towards



**Figure 3.** 3D renderings of the symmetrically constructed rotating chuck. (A) Top view of the assembled chuck. (B) Bottom part. (C) Top part. Water basins, placed at the outer edges (1), are filled via a pipe system (4) from water reservoirs (5) when the rotation starts. In that moment the hydrophilic paper strips (2) get in contact with the water and capillary driven fluid flow towards the center can take place. The papers are physically clamped by a top-lid placed on a bottom-chuck component preventing any movement of the substrate.

the center starts. The design allows the hydrophilic channel of the paper strip to be investigated by transmitted or reflected light from an LED, in order to distinguish already wetted from still dry areas. As the paper strip is clamped within the chuck only at the wax barriers, the hydrophilic paper channel only has contact to air during imbibition. Finally, the water reservoirs can be refilled during rotation to always ensure an infinite supply during experiments.

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Within the scope of this paper, the influence of the following intrinsic and extrinsic parameters of paper-based microfluidic devices were analyzed with respect to pore radius  $r_p$  and the substrate coefficient  $\alpha$  in lab-engineered paper: Pulp type, freeness, fiber fraction, grammage, compression, and width of the microfluidic channel

#### 3.1 Varying Pulp Type and Grammage

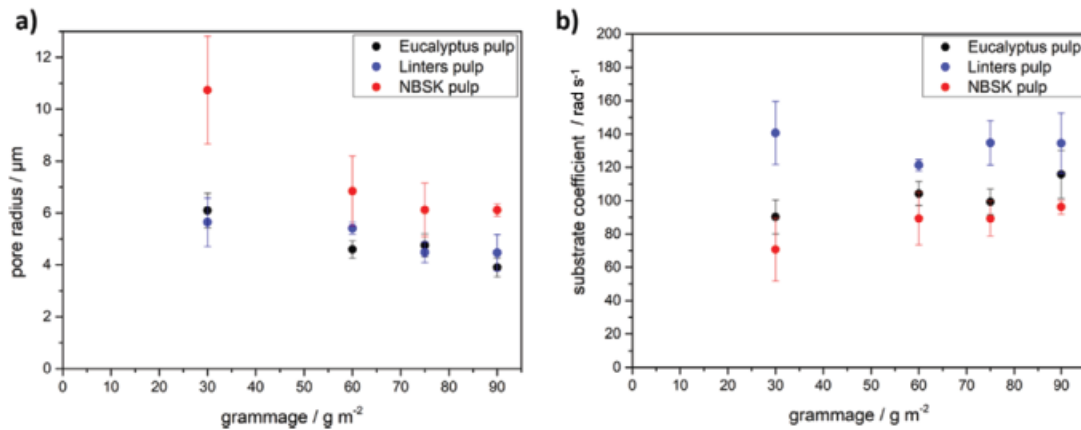
We first turned our focus on the investigation of different types of bleached pulp. For this, lab-made paper sheets were prepared from Eucalyptus, linters and NBSK pulp, respectively. The used fiber types differ in fiber length and morphology, and a detailed comparison of individual fiber properties is outlined in Table 1. The fiber analysis with respect to their fiber length, coarseness, curl and degree of fibrillation was examined and evaluated by means of a Fiber Image Analyzer FS5 (Valmet AG, Espoo, Finland). The Shopper-Riegler value in order to determine the drainability of the pulp was obtained according to ISO 5267-1:1999

In brief, Cotton Linters consists of highly fibrillated and flexible fibers. Unbeaten Eucalyptus and NBSK fibers are smoother but differ significantly in geometric dimension (length/width). Softwood pulp consist of naturally longer and wider fibers than hardwood pulp. After preparation of handsheets with different grammages, paper stripes of defined length and width were cut and

**Table 1.** Tabular overview of fiber-specific characteristics

<i>Pulp</i>	<i>Shopper-Riegler</i> [SR]	<i>Mean fiber length</i> [mm]	<i>Mean fiber width</i> [μm]	<i>Coarseness</i> [mg/m]	<i>Fibrillation</i> [%]	<i>Curl</i> [%]
Eucalyptus	18.5	0.91	16.6	0.09	1.24	8.6
NBSK	14.1	2.08	27.2	0.24	1.04	10.9
Linters	18.0	1.44	25.3	0.21	1.84	15.5



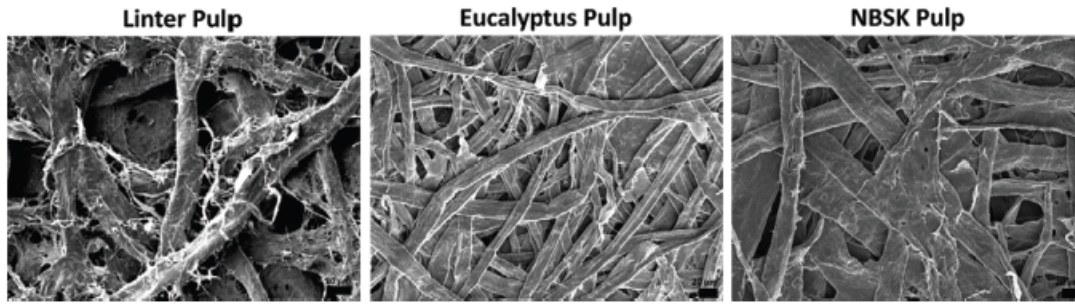


**Figure 4.** Paper materials made of Eucalyptus, cotton linters and NBSK pulp with different grammages are analyzed with respect to the (a) characteristic pore radius and (b) the substrate coefficient.

porosity centrifuge measurements were carried-out, as explained in the experimental section above. Results of the pore-radius and the substrate coefficient as a function of the paper grammage are shown in Figure 4.

Regarding the dependency of the pore radius on the fiber type, it is evident that no significant change can be observed between Eucalyptus and linters pulps, while for NBSK papers the differences with respect to the characteristic pore radius and error bars are much greater. This could be due to the significantly larger and wider fibers along with the high coarseness values (fiber mass per length) of the softwood fibers which prevents a collapse of the fiber structure and forms an open network. Although Linters fibers are longer than Eucalyptus (Table 1), pore radii do not differ much due to the flexibility of Linters fibers.

By varying paper grammage, a decreasing pore radius is observed (Figure 4a), which can be attributed to the non-linear compression during the paper making process. Conversely, smaller pores go along with an increase of pressure drop, thus a slight increase in the substrate coefficient is measured at higher grammage (Figure 4b). A possible reason for this could be a difference in the morphology of the respective paper, in particular small fibrils at the surface of the fibers may influence the pressure drop significantly. Due to the refining process, the cotton Linters fibers have a much higher degree of fibrillation than the wood pulps. In order to investigate this hypothesis, we analyzed the paper morphologies by SEM (Figure 5). As can be inferred from the SEM images, the paper samples show some distinct features and differences. Paper sheets prepared from Linters fibers exhibit a significant amount of smaller (micro)fibrils and larger fibers. Paper sheets made from Eucalyptus fibers do not have such amounts of fine structures but rather exhibit smooth macro-fiber surfaces. Note that, although not visible in the SEM images



**Figure 5.** SEM-images of papers made of different pulps: cotton linters, Eucalyptus and NBSK.

**Table 2.** Overview of the median pore radius and substrate coefficient of Eucalyptus pulp when using water or 1,2-propanediol as the liquid

<i>Fluid</i>	<i>Pore radius</i> $r_p / \mu\text{m}$	<i>Substrate Coefficient</i> $\alpha / \text{rad s}^{-1}$
Water	$4.5 \pm 0.1$	$103 \pm 3$
1,2-Propandiol	$4.9 \pm 0.2$	$122 \pm 5$

due to the necessary conditions during the imaging process (dry state, high vacuum), in contact with water, microfibrils do swell considerably at the surface of the macro-fiber, which will affect the interaction with the water molecules present in the macro-pores and within the swollen fibers, respectively. As both paper sheets have similar pore geometries, the differences in the substrate coefficient as shown before, may be attributed to the presence of larger friction forces due to the microfibrils present with Linters fibers. However, as can be seen from both the images and Table 1, NBSK has the least amount of fibrillation with much wider fibers, generating wider pores along with low substrate coefficients. Also, different fiber geometries can be seen on the SEM images, which are rather flat for NBSK, while Linters fibers are more rounded, as described in the literature. [20]

In order to evaluate swelling effects, another wetting liquid was used in addition to water to check the results using Eucalyptus pulp as an example. The liquid used was 1-2-propanediol (Table 2).

A comparison of the pore radii shows that smaller pores are obtained with water than with 1,2-propanediol, which could be due to swelling effects that are stronger in the presence of water. Higher values are also obtained for the substrate coefficient for the organic liquid despite the larger pores, which would reduce the pressure drop. But as 1,2-propanediol also has a much higher viscosity (42 mPa s), internal friction, which has an impact on the substrate coefficient, leads to higher values.

### 3.2 Varying Milling Degree

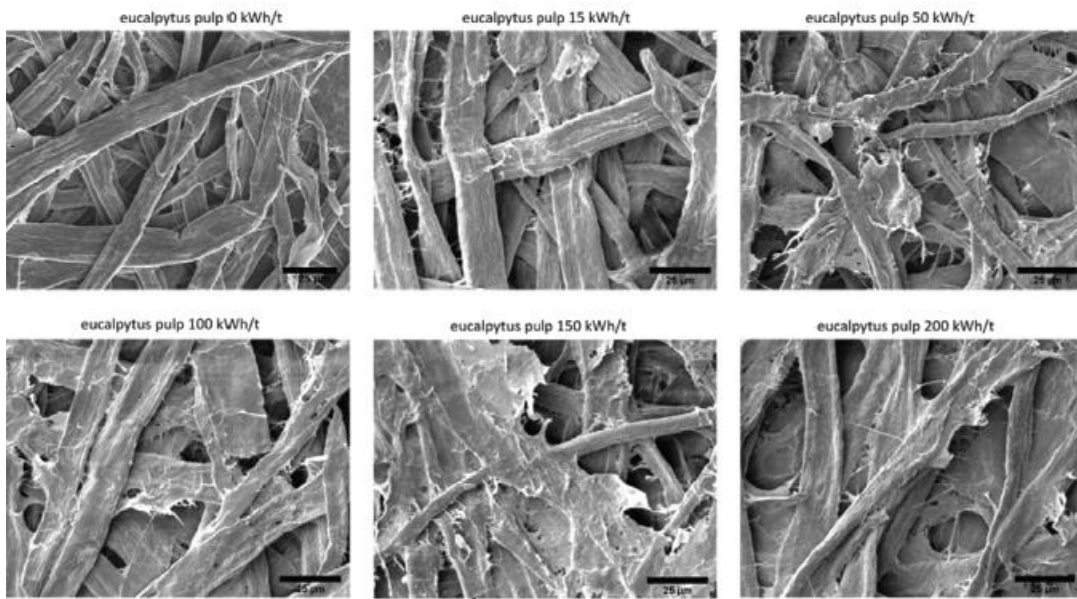
Next, we were interested in learning more about the influence of the fiber and paper sheet morphology on the pressure drop. For that, pulps were grounded with different mechanical energy inputs. Since no chemicals were used, it can be assumed that the chemical structure remains the same after this treatment. We used NBSK and Eucalyptus pulp and the fibers were treated with a lab-refiner as outlined in the experimental section at varying energy per mass of fibers. After the refining process, paper sheets were again formed by the Rapid Koethen technique and the fiber and sheet morphology was investigated by SEM analysis. Figure 6 shows examples of SEM images taken from the lab-made sheets. As shown in the figure, the fibrillation of the fibers increases with increasing refining energy, and fibrillation can lead to an increase in fuzzy, amorphous fiber interface fractions. The latter may result in an enhanced degree of swelling of the fibers in contact with water. Note that the process also slightly shortens the fibers (Table 3).

After finding a higher amount of highly water swellable fibrils in dependence of beating energy, we next investigated how this change in fiber and sheet morphology will affect the analysis with the porosity centrifuge. Figure 7 shows the results of this analysis, where the pore radius and the substrate coefficient are now plotted as a function of the refining energy (“milling power”). It can be seen that, with increasing milling power, the pore radius decreases from about 5  $\mu\text{m}$  (Eucalyptus) / 6  $\mu\text{m}$  (NBSK) in the unrefined state (i.e. zero milling power) to about 3  $\mu\text{m}$  / 4.5  $\mu\text{m}$  for the strongly refined state (milling power: 200 kWh/t). As already seen above, NBSK pulp again generates larger pores due to its significant larger fibers along with higher coarseness values. The decrease in pore radius corresponds to a relative decrease of about 20–30% and can be attributed to more compact paper sheets and pore geometries with slightly shorter fibers, higher flexibility in the fiber structure and a higher degree of swelling of the sheets through the decrystallization processes during the milling process. The substrate

**Table 3.** Influence of refining milling power on Eucalyptus fiber characteristics

<i>Milling power</i> [kWh/t]	<i>Mean fiber length</i> [mm]	<i>Fines</i> [%]	<i>Fibrillation</i> [%]
0	0.91	14.6	1.2
15	0.91	14.8	1.2
50	0.90	15.6	1.2
100	0.89	16.0	1.3
150	0.87	16.35	1.3
200	0.85	17.6	1.4

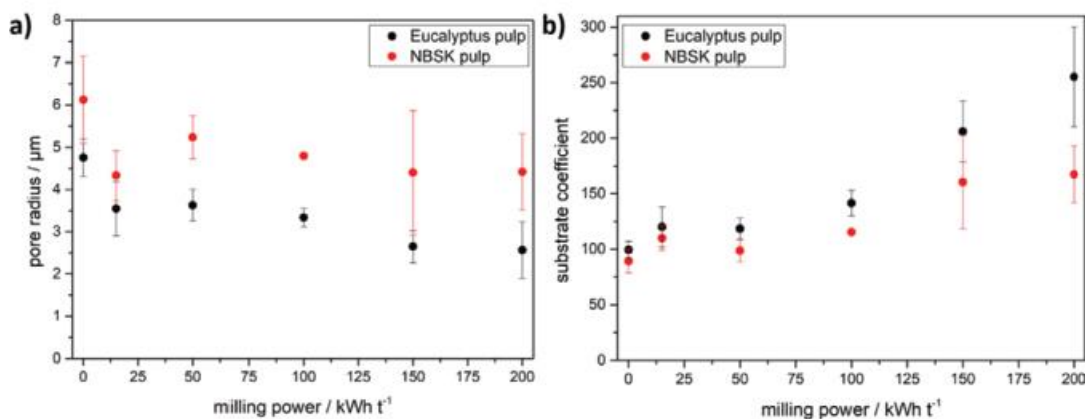




**Figure 6.** SEM-images for papers ( $75 \text{ g/m}^2$ ) made of Eucalyptus pulp but beaten with different energy: 0, 15, 50, 100, 150 and 200 kWh/t.

coefficient shows a strong increase from about 100 (for both pulps) in the unrefined state to 167 (NBSK) / 255 (Eucalyptus) for the strongly refined state (milling power: 200 kWh/t).

Both, the decrease in the pore radius as well as the increase in the substrate coefficient have a direct link to the changes in the morphology of the fibers and the paper sheets due to fiber refinements. The increase of the substrate coefficient



**Figure 7.** Plotting experimental characteristic pore radius (a) or substrate coefficient (b) against the milling power for papers made out of Eucalyptus or NBSK pulp with a grammage of  $75 \text{ g/m}^2$ .

may be attributed not only to the slight decrease in pore radius but also to changes in morphology. The fine structural elements on the fiber surfaces provide more contact between the fibers and thereby a denser paper structure. At the same time, the rougher fiber surfaces and higher degree of swelling of this interphase also increases friction during fluid dynamics, which may be reflected in the increasing substrate coefficient.

### 3.3 Fractionation of Fibers

So far, we have not focused on the impact of changes in the fiber geometry, such as length (and width) on the outcome of the analysis by our method. However, as in particular fiber length can impact the pore structure of the sheet, changes to this parameter should also be detectable with it. Eucalyptus and NBSK fibers were fractionated for length as outlined in Table 4. Of note, this process also sorts out fine fibrils (fines) from the macro-fiber fraction. Fiber fractions were then used to form paper sheets as outlined above.

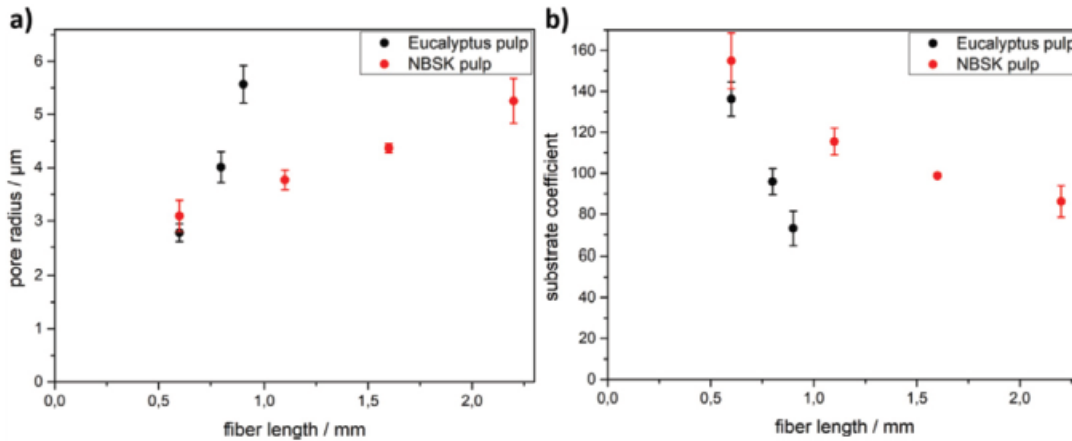
The results show that for both fiber types, longer fibers yield larger pores (Figure 8, left). Interestingly, if the fiber lengths are similar for both fiber types (fiber length about 0.6 mm), so are the resulting pore radii. However, with increasing fiber length, the pore radius of Eucalyptus paper increases much faster compared to NBSK. Although we do not have an exact proof for this, one may argue that more flexible softwood fibers can arrange in a more densely packed sheet than the stiffer hardwood fibers. As such, relative increase of the pore radius for softwood paper sheets with increasing fiber length is less pronounced. Such differences between hard- and softwood fibers have been reported elsewhere, yet not with identical fiber types. [21]

In Figure 8 (right) the substrate coefficient is plotted as a function of the fiber length. As is shown, the substrate coefficient of the different fiber types at varying

**Table 4.** Mean fiber characteristics at different fiber fraction for Eucalyptus and NBSK pulp

(n.d. – not determined)

<i>Fiber fraction meshes/inch</i>	<i>Eucalyptus</i>			<i>NBSK</i>		
	<i>Fiber length / mm</i>	<i>Fiber width / μm</i>	<i>Curl / %</i>	<i>Fiber length / mm</i>	<i>Fiber width / μm</i>	<i>Curl / %</i>
14	n.d.	n.d.	n.d.	2.2	29.0	10.0
30	0.9	16.8	9.6	1.6	27.1	10.0
50	0.8	16.5	7.7	1.1	25.4	9.7
200	0.6	16.6	6.3	0.6	22.6	8.0



**Figure 8.** Influence of fiber length on the pore radius (a) and the substrate coefficient (b) for papers ( $75 \text{ g/m}^2$ ) made of Eucalyptus and NBSK pulp.

fiber length shows an inverse behavior as compared to the pore radius, respectively. With increasing fiber length, we do observe a much stronger decrease of the coefficient with Eucalyptus fibers compared to NBSK. The latter may be explained by both, geometric structure of the porous sheet (Figure 8, left) as well as considering the morphology of the fibers. With respect to the latter, higher fractions of amorphous regions in NBSK lead to a higher degree of swelling and thus can result in higher friction forces during capillary imbibition. The latter may therefore result in lower pressure drop and thereby cause a larger substrate coefficient at comparable pore radii.

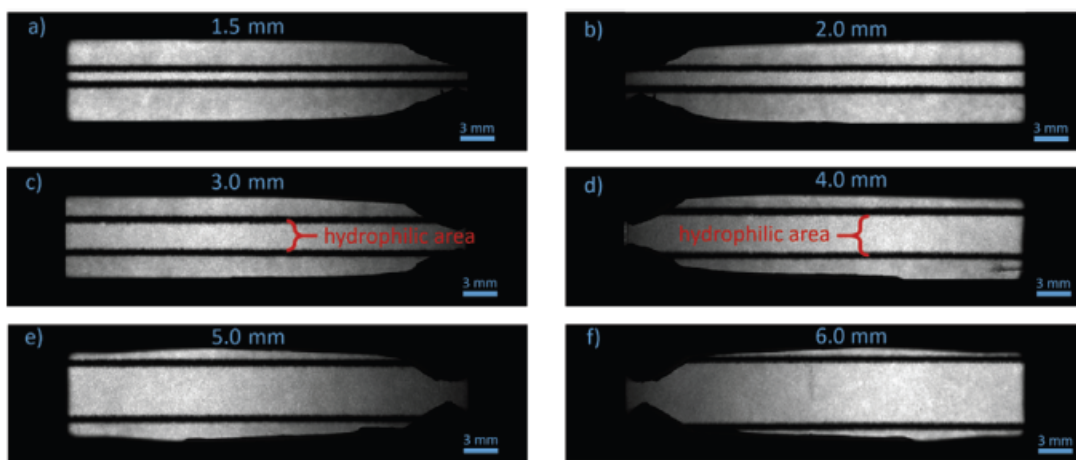
### 3.4 Influence of Channel Width

A next question relates to the design of the paper stripes that can be measured within our device, and if the width of the paper strip matters and interferes with our analysis. The influence of channel width on fluid dynamics with paper based fluidic devices in non-rotational transport measurements has been described in literature. [12, 22] A reduction in fluid transport speed is observed when a hydrophobic boundary narrows the hydrophilic parts. Interestingly, this reduction occurs as soon as the channel width is smaller than a typical fiber length of the pulp being used in the studies. [8] In order to investigate whether the channel width affects the outcome of the analysis of the pore radius and the substrate coefficient, we first prepared small hydrophilic paper strips. As it was not trivial to mount narrow paper strips into our device, we modelled the hydrophobic (air) boundaries by wax-printed barriers. Thin wax stripes are printed on our lab-made paper sheets and by heating imbibe into the open pore structure of the paper. By

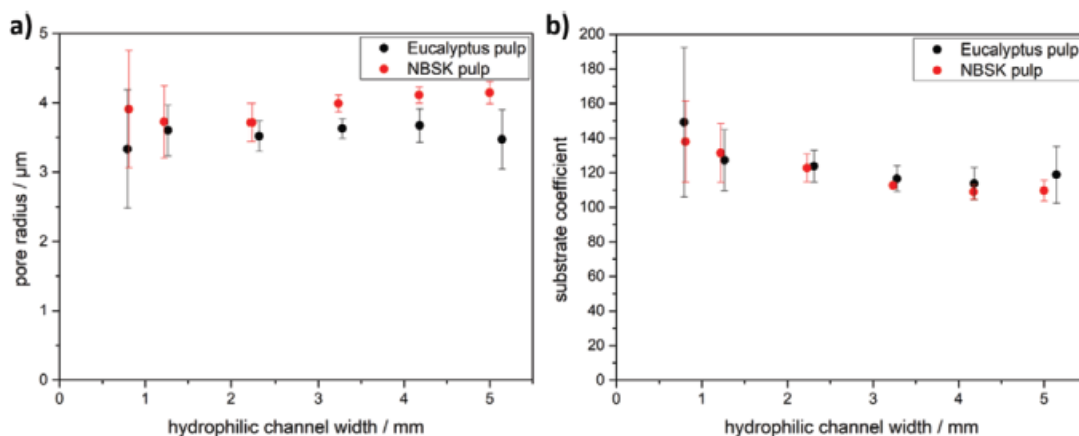


this technique thin areas down to channel widths of 1.5 mm were designed, which approaches the length of single fibers. Figure 9 shows images of the so prepared samples as they are investigated in our rotation device. Results are shown in Figure 10, where the pore radii and the substrate coefficients are plotted as a function of channel width.

If the channel width is larger than 1 mm, all measured pore sizes remain at about 3.5  $\mu\text{m}$  to 4  $\mu\text{m}$ , for Eucalyptus and NBSK, regardless of the channel width. With smaller channels, however, we observe an increase in standard deviation that yet is not trivial to explain. However, the findings are in line with an earlier



**Figure 9.** Images of paper strips with different hydrophilic channel widths mounted in the porosity centrifuge. (a) 1.5 mm, (b) 2.0 mm, (c) 3.0 mm, (d) 4.0 mm, (e) 5.0 mm and (f) 6.0 mm.

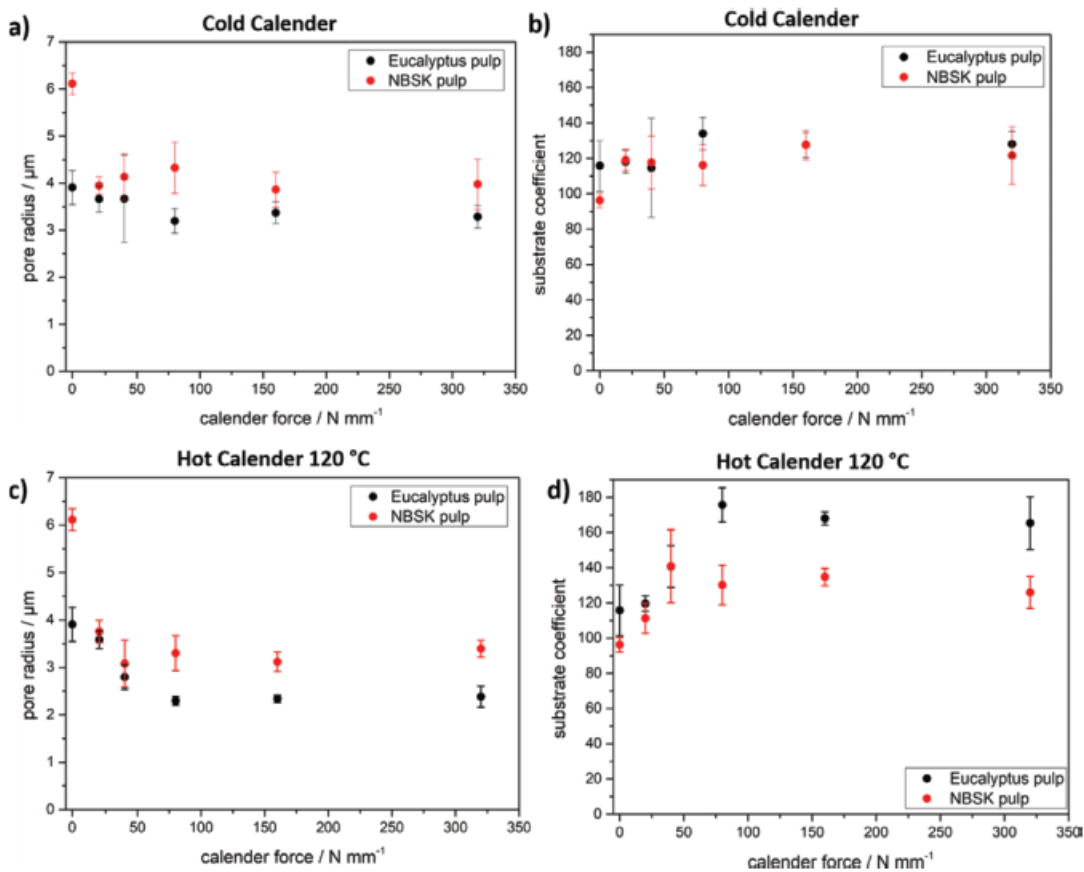


**Figure 10.** Influence of channel width on a) the median pore radius and b) the substrate coefficient for papers made of Eucalyptus or NBSK pulp.

work of our group, where it was reported that fluid transport rates in paper microfluidic channels are not significantly affected by channel width as long as this value stays above the geometric fiber length. [8]

### 3.5 Cold/hot Calendaring

Significant changes to the pore radii within a paper material without changing fiber morphology or chemical modification is possible through e.g. mechanical compression. The degree of paper compression can be varied by applying different forces to the two iron rollers between which the paper sheet is placed. Furthermore, the rolls can be used cold (room temperature) or heated (120 °C), which can lead to different amounts of compression due to additional drying effects. To evaluate the effect of compressive force on pore structure in the wetted state, five



**Figure 11.** Analyzing the impact of compressed paper made of Eucalyptus or NBSK pulp in respect of pore radius for (a) cold or (c) hot calendaring along with the substrate coefficient as well for (b) cold and (d) hot rollers.

different laboratory sheets of Eucalyptus and NBSK pulp were applied. Figure 11 shows the analysis of centrifuge porosity measurements (i.e. pore radius and substrate coefficient) as a function of the applied force. Note that we do plot the force applied by one of the two iron rollers.

When NBSK papers have been calandered at low temperature, a significant reduction in pore radius can be observed in comparison to non-calandered samples. The reduction, however, levels off at a pore radius of about 4  $\mu\text{m}$  already at forces larger than 25 N/mm and stays constant even at very large forces of more than 300 N/mm. A similar trend is observed for the substrate coefficient that more or less is not affected by the calander-treatment. At higher temperatures, however, such hot calandering treatment leads to a more pronounced decrease in pore radius and a more visible increase in the substrate coefficient as a function of the calandering force, respectively. Differences between the different pulps used in this experiment series are visible however, rather marginal despite the fact that non-calandered NBSK pore radius is much larger than the pore radius of non-treated eucalyptus sheets. Although we do not fully understand this behavior yet, one may again argue with different fiber flexibility and fiber length of the different pulp as discussed before.

#### 4. CONCLUSION

In this paper, we introduce a new time efficient and simple to elaborate laboratory method, to characterize the porous structure of paper in contact with a swelling solvent (i.e. water). Using centrifugal forces that counter-balance capillary forces during imbibition of paper sheets with water as the solvent, we are able to analyze the characteristic pore size of paper in a rapid and reproducible manner. Moreover, the method provides easy access to investigate the effect of fiber type, fiber length, fines content, fiber beating and post-calandering on pore sizes, due to the sensitivity of the method. We also show that the width of the substrate used does not influence the measurements. Last but not least it should be noted that the introduced method is not limited to water as a solvent but can in principle be used with almost any solvent that shows capillary driven fluid imbibition.

Finally, besides the characteristic pore radius, the method also introduces a parameter  $\alpha$ , the substrate coefficient. We are well aware that in the present work, the parameter is not yet sufficiently specified, i.e. what physical nature it is and from which individual quantities it is composed and derived. What we can state for sure, however, is that the relationship between capillary migration distance and angular velocity – derived from the equilibrium of forces – can only be fitted to the measured data by using this parameter and that the equation thus modified describes the data exceptionally well. Furthermore, we can state that alpha

increases with the roughness and/or porosity of the substrate. For exactly this reason, we have termed it a “substrate coefficient”. To get to the bottom of the nature of this parameter, we will next perform a more detailed mathematical modeling and numerical simulations of our experiments. However, samples with complex porosity such as paper sheets pose a hurdle here, as they are extremely difficult or even impossible to simulate to date. We will therefore further address this topic to gain a better understanding of this substrate coefficient via measurements on more simple capillaries (e.g. glass-capillaries, etc.) with different diameters, which can be modeled more easily. Outcome of these experimental as well as simulation studies will be reported in future communications.

## FUNDING SOURCES

Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the Collaborative Research Center 1194 “Interaction of Transport and Wetting Processes” – Project ID 265191195.

## NOTES

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENT

We thank Sören Postulka and Maximilian Nau for valuable technical help and discussion.

## REFERENCES

1. Rouquerol, J., G. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A.V. Neimark, S. Rigby, R. Skudas, K. Sing, M. Thommes, and K. Unger, Liquid Intrusion and Alternative Methods for the Characterization of Macroporous Materials (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2011. 84(1): pp. 107–136.
2. Lovikka, V.A., P. Khanjani, S. Väisänen, T. Vuorinen and T.C. Maloney, Porosity of Wood Pulp Fibers in the Wet and Highly Open Dry State. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. 234: pp. 326–335.
3. Thommes, M., K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K.S.W. Sing, Physisorption of Gases, with Special Reference to the



- Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015. 87(9–10): pp. 1051–1069.
4. Toussaint, R., B. Sandnes, D. Koehn, P. Szymczak and E. Aharonov, *Flow and Transformations in Porous Media*. 2017: Frontiers Research Topics.
  5. Walji, N. and B. MacDonald, Influence of Geometry and Surrounding Conditions on Fluid Flow in Paper-Based Devices. *Micromachines*, 2016. 7(5).
  6. Su, Y., G. Chen and Q. Yuan, Effect of Viscosity on the Hydrodynamics of Liquid Processes in Microchannels. *Chemical Engineering & Technology*, 2014. 37(3): pp. 427–434.
  7. Fu, E., B. Lutz, P. Kauffman and P. Yager, Controlled Reagent Transport in Disposable 2D Paper Networks. *Lab Chip*, 2010. 10(7): pp. 918–920.
  8. Böhm, A., F. Carstens, C. Trieb, S. Schabel and M. Biesalski, Engineering Microfluidic Papers: Effect of Fiber Source and Paper Sheet Properties on Capillary-driven Fluid Flow. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2014. 16(5): pp. 789–799.
  9. Chang, S., J. Seo, S. Hong, D.-G. Lee and W. Kim, Dynamics of Liquid Imbibition through Paper with Intra-fibre Pores. *Journal of Fluid Mechanics*, 2018. 845: pp. 36–50.
  10. Washburn, E.W., The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, 1921. 17(3): pp. 273–283.
  11. Mirzajanzadeh, M., V.S. Deshpande and N.A. Fleck, Water Rise in a Cellulose Foam: By Capillary or Diffusional Flow? *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2019. 124: pp. 206–219.
  12. Hong, S. and W. Kim, Dynamics of Water Imbibition through Paper Channels with Wax Boundaries. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2015. 19(4): pp. 845–853.
  13. Chang, S. and W. Kim, *Dynamics of Water Imbibition through Paper with Swelling*. *Journal of Fluid Mechanics*, 2020. 892.
  14. Böhm, A. and M. Biesalski, Paper-based Microfluidic Devices: A Complex Low-cost Material in High-tech Applications. *MRS Bulletin*, 2017. 42(05): pp. 356–364.
  15. Masoodi, R. and K.M. Pillai, Darcy's Law-based Model for Wicking in Paper-like Swelling Porous Media. *AIChE Journal*, 2010: pp. NA–NA.
  16. Postulka, N., T. Meckel and M. Biesalski, Porosity Centrifuge: Determination of Pore Sizes of Swellable Porous Materials under Hypergravity. *Langmuir*, 2021. 37(29): pp. 8746–8752.
  17. Carrilho, E., A.W. Martinez and G.M. Whitesides, Understanding Wax Printing: A Simple Micropatterning Process for Paper-based Microfluidics. *Anal Chem*, 2009. 81(16): pp. 7091–7095.
  18. Postulka, N., A. Striegel, M. Krausse, D. Mager, D. Spiehl, T. Meckel, M. Worgull and M. Biesalski, Combining Wax Printing with Hot Embossing for the Design of Geometrically Well-Defined Microfluidic Papers. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019. 11(4): pp. 4578–4587.
  19. Qamar, A.Z., K. Amar, P. Kohli, F. Chowdhury and M.H. Shamsi, Wax Patterned Microwells for Stem Cell Fate Study. *RSC Advances*, 2016. 6(106): pp. 104919–104924.
  20. Sczostak, A., Cotton Linters: An Alternative Cellulosic Raw Material. *Macromolecular Symposia*, 2009. 280(1): pp. 45–53.



---

*N. Postulka, M. Seibert, A. Geißler, M. Fricke, D. Bothe, T. Meckel and M. Biesalski*

21. Mayr, M., R. Eckhart, H. Winte and W. Bauer, A Novel Approach to Determining the Contribution of the Fiber and Fines Fraction to the Water Retention Value (WRV) of Chemical and Mechanical Pulps. *Cellulose*, 2017. 24(7): pp. 3029–3036.
22. Castro, C., C. Rosillo and H. Tsutsui, Characterizing Effects of Humidity and Channel Size on Imbibition in Paper-based Microfluidic Channels. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2017. 21(2).

---

## 7. Zusammenfassung

---

Im täglichen Leben bspw. beim klassischen Filtern bis hin zu High-Tech Produkten wie Katalysatoren oder Membranen für Brennstoffzellen stellen poröse Substrate für viele Anwendungen eine wichtige Materialklasse da. Für deren Leistungsfähigkeit sind essentielle Kenngrößen sowohl die Porengröße als auch das Verhalten in Kontakt mit fluiden Medien, in denen sie zumeist eingesetzt werden. Während bei der Bestimmung von torositären Porenstrukturen bildgebende Verfahren wie bspw. REM-Bilder zumeist unzureichende quantitative Aussagen erlauben, werden bei zu untersuchenden Proben mit Poren im unteren Nanometerbereich Gasabsorptionsverfahren eingesetzt, während bei größeren Porenstrukturen als verbreitete Methode die Quecksilberporosimetrie angewendet wird. Beide Methoden liefern quantitative Daten für die Porengrößenverteilung. Dies setzt allerdings voraus, dass durch den eingesetzten Druck keine signifikante Deformation der Struktur erfolgt. Jedoch können aufgrund der Komplexität der Beschreibung von Reibungskräften keine quantitativen Aussagen über das dynamische Verhalten der Proben in Kontakt mit fluiden Medien getätigt werden.

In dieser Arbeit wurde eine neuartige Methode erforscht, die es erlaubt, Porenradien im benetzten Zustand in einem porösen System, sowie die im Fluidfluss auftretenden Druckverluste zu quantifizieren. Es wurde zunächst eine Rotationsanlage entworfen, aufgebaut und validiert. Letzteres erfolgte zunächst über einen Vergleich mit Referenzsystemen, wie bspw. Glaskapillaren, oder industriell hergestellte Membrane. Nach einer erfolgreichen Verifizierung der Ergebnisse, konnte die Methode ebenso auf komplexere Substrate wie bspw. quellbare Papiere angewendet werden, wobei diese hinsichtlich Struktur extrinsischen sowie intrinsischen Parameter gezielt verändert wurden. Die neue Methode basiert darauf, dass aufgrund der Komplexität zur Beschreibung der orts- und geschwindigkeitsabhängigen Reibungskräfte diese nicht in einen dynamischen Zustand, sondern durch Anlegen einer zur Triebkraft entgegengesetzte externe Kraft das System in einen statischen Fall überführt wird. Aus dem daraus resultierenden Kräftegleichgewicht zwischen den zwei in der Literatur sehr gut erforschten Kräften der kapillargetriebenen Triebkraft sowie der durch Rotation erzeugten Zentrifugalkraft als externen Kraft lassen sich die substratspezifischen Kennzahlen ermitteln. Durch eine experimentelle Bestimmung der Fluidstrecke im Kräftegleichgewicht im porösen Substrat, kann bei bekannter Rotationsgeschwindigkeit, sowie Fluid spezifischer Kennzahlen wie Dichte und Grenzflächenspannung und des statischen Kontaktwinkels auf der Substratoberfläche der durchschnittliche Porenradius ermittelt werden. Für die Ermittlung eines versuchsbedingten Fehlers wurde für jedes Experiment die Fluidstrecke im Kräftegleichgewicht bei elf verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten ermittelt. Bei der

---

Ermittlung des Porenradius aus der aufgestellten Gleichung, muss beachtet werden, dass vor der Einstellung des Kräftegleichgewichts ein dynamischer Prozess stattfindet, in dem auch Reibungskräfte eine Rolle spielen können. Da allerdings von einem homogenen Substrat ausgegangen werden kann, welches einen signifikanten Einfluss auf den Druckverlust ausübt, muss in der Gleichung ein Substratkoeffizient  $\alpha$  eingeführt werden, welcher für eine Verschiebung der Annäherungskurve bei einer Auftragung der Fluidstrecke gegen die Rotationsgeschwindigkeit verantwortlich ist. Dadurch wird bei jedem Experiment sowohl der durchschnittliche Porenradius sowie ein Substratkoeffizient, der mit dem Druckverlust des Fluids im porösen System korreliert, bestimmt.

Für die praktische Umsetzung dieses Vorhabens wurden technische Details adressiert, bei der es sich um den Bau der Rotationsanlage, die Auslegung eines Kamerasystems, den Entwurf und die Herstellung einer geeigneten Rotationsdisk, sowie eine weitestgehend automatisierte Bildauswertung handelte. Nach einer erfolgreichen Auslegung des gesamten Systems, welche zusammen mit den aufgestellten theoretischen Grundlagen durch Referenzexperimente verifizierbar war, wurden komplexere Papiersubstrate untersucht. Dabei wird der Einfluss der quellbaren Substrate hinsichtlich folgender gezielt veränderten Faser- bzw. Papiereigenschaften bewertet:

- Fasereigenschaften, durch Morphologieänderungen wie Fibrillierungsgrad, Fasergeometrie, Faserlänge oder Faserflexibilität
- Papiereigenschaften, durch Porositätsänderungen, Verhornungseffekte, Randeffekte

Erreicht wurde dies durch Veränderung von

- Faserstoff
- Grammat
- Mahlgrad
- Faserlänge
- Trocknungsprozess
- Heiß-/Kaltprägung
- Hydrophile Kanalbreite
- Fluidwahl (jenseits von Wasser)

Für die Bewertung von reproduzierbar durchgeführten Experimenten erfolgte die Papierherstellung ausschließlich unter Verwendung einer Rapid-Köthen Blattbildneranlage, um eine Faserorientierung im Blattbildungsprozess zu vermeiden. Aus den daraus hergestellten Laborblättern ließ sich der strukturierte gerichtete Fluidfluss mittels Wachsdruckerverfahren generieren, welche im Anschluss mindestens 24 h unter Normalbedingungen (25 °C und 50% rel. Feuchte) gelagert, bevor unter denselben Bedingungen das Experiment durchgeführt wurde. Die Auswertung der Experimente ergeben, dass Papiere, die aus NBSK Fasern gewonnen

---

werden, einen größeren mittleren Porenradius generieren als vergleichbare Papiere aus Eukalyptusfasern, was hauptsächlich auf die Fasermorphologie (Länge und Breite) des Weichholzes zurückzuführen ist. Die bei Weichholz ebenfalls größere Faserflexibilität ist dabei nicht entscheidend, wie es die Ergebnisse aus der Faserfraktionierung ergeben. Hingegen kann für Baumwoll Linters Papiere, deren Fasern ebenso länger sind als jene von Eukalyptus, bei den Porenradien keinen signifikanten Unterschied beobachtet werden, was sich auf die hohe Flexibilität der Fasern sowie dessen hohen Quellgrad zurückführen lässt. Der Effekt der Abhängigkeit zwischen der Faserflexibilität bzw. der Faserlänge und der Quellung auf den Porenradius kann ebenso bei steigender Mahlleistung beobachtet werden, da hierbei ein abnehmender Trend hinsichtlich des Porenvolumens beobachtet werden kann. Bei einem Vergleich ist auf eine konstante Grammaturn zu achten, da die Papierdicke nicht linear mit dem Flächengewicht zunimmt, sondern eine Kompression im Blattherstellungsprozess beobachtbar ist, was einen abnehmenden Trend im Porenradius bedingt.

Aufgrund des auffallend antiproportionalen Verhaltens zwischen dem Porenradius und dem Substratkoeffizienten  $\alpha$  wird für letzteren vermutet, dass Reibungs- bzw. Druckverlusteffekte einen signifikanten Beitrag bei dessen Beschreibung leisten. Es konnte nicht belegt werden, ob nicht auch weitere Effekte oder sogar gänzlich andere Parameter berücksichtigt werden müssen. Ziel zukünftiger Arbeiten sollte dementsprechend eine nähere Adressierung von diesem Koeffizient sein und diesen im besten Falle nach den jeweiligen Beiträgen aufzuschlüsseln. Aufgrund der starken Substratabhängigkeit wäre es bei einer näheren Untersuchung ratsam auf sehr gut erforschte Oberflächen zurückzugreifen. Dafür sind die relativ gut beschreibbaren und dadurch modellierbaren kapillargetriebenen Glaskapillaren eine naheliegende Option. Vorteilhaft bei diesen Systemen ist, dass diese sich kommerziell in unterschiedlichen Durchmessern erwerben lassen und in der Literatur vielfältige Oberflächenmodifikationsmöglichkeiten beschrieben sind. Da Einflussfaktoren für Druckverluste in durchströmten Röhren wie bspw. Durchmesser und Viskosität bereits hinlänglich bekannt sind, wäre es möglich über diverse Messreihen zu untersuchen, ob eine Korrelation zu bspw. der Hagen- Poiseuille Gleichung gefunden werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Faktoren wie bspw. Oberflächenrauigkeit, Quellgrad oder Porosität ebenfalls zu berücksichtigen sind. Eine qualitative Bewertung der Einflüsse kann allerdings nur durch eine gezielte Adressierung bzw. Manipulation einer einzelnen Eigenschaften erreicht werden, wozu sich beschichtete Glaskapillaren besonders gut eignen. Ebenso sollte der Einfluss des Fluids und dessen Wechselwirkung mit dem Substrat in Bezug auf den Substratkoeffizienten untersucht werden. Hierbei sei vor allem die Viskosität des Fluids zu berücksichtigen. Denkbar wäre durch Änderung der Temperatur und der damit eingehenden

---

Veränderung der inneren Reibung bei unveränderter Oberflächenchemie diesen Einflussfaktor zu parametrisieren. Auch hierbei bieten Glaskapillare den Vorteil, dass Verdampfungseffekte keine signifikante Rolle spielen und somit, wenn überhaupt, nur geringfügig den Substratkoeffizienten beeinflussen.

Durch die zuvor beschriebenen Versuche wäre es denkbar, eine adäquate Beschreibung des Substratkoeffizienten hinsichtlich des Einflusses der Reibung zu erhalten, wodurch weitere komplexere Systeme näher untersucht werden könnten. Ein interessanter Themenkomplex wäre bspw. Quellungseigenschaften und dessen Einfluss auf die Kapillarität näher zu untersuchen. Auch hierbei bieten sich Glaskapillare als Modellsubstrat an, da an deren Oberflächen benetzbare Polymerbürsten kovalent über das *grafting from* oder *grafting to*-Verfahren angebunden werden können. Neben dem verwendeten Monomer, Anbindungsmethode oder Molekularmasse ließe sich der Quellgrad steuern und gezielt adressieren. Es sei aber darauf zu achten, dass eine Modifikation der Oberfläche stets mit einer Änderung des Kontaktwinkels einhergeht. Da das entworfene System auf die Distanz der Fluidstrecke bis zum Kräftegleichgewicht ausgelegt ist, bieten sich bei grundlegenden Untersuchungen der Gebrauch von runden Glaskapillaren aufgrund deren hohen Symmetrie an, aber anschließend kommen auch weitere Geometrien, wie eckige in Frage um den Rivulet-Anstieg und dessen Kapillarität näher zu adressieren.

Ebenso bieten Papiersubstrate noch zahlreiche weitere Möglichkeiten für weitere Untersuchungen. So könnte der Einfluss der Diffusion von Partikeln mit und ohne Fluiddynamik ein interessantes Themengebiet darstellen, welcher ein wichtiger Faktor auch für die lateral-Flow-Tests darstellt. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute System bietet die Möglichkeit, bestimmte Partikel jederzeit in das rotierende System einzubringen, sodass bei verringerter Fluiddynamik bis hin zur strömungslosen Umgebung das Diffusionsverhalten untersucht werden kann.

Vorteilhaft erweist sich auch, dass die beschriebene Methode nicht auf einen Bereich des Porendurchmessers limitiert ist, solange eine Fluidfront mithilfe eines bildgebenden Verfahrens beobachtet werden kann. Das modulare System erlaubt Anpassungen der Kameraoptik oder des 3D-gedruckten Rotationsdiskdesigns, so dass auch gänzlich andere Größenbereiche von Meso- bis hin zu klassischen Makroporen untersuchbar und hinsichtlich des Porendurchmessers und des Substratkoeffizienten zu evaluieren sind.



---

## 8. Experimentaltteil

---

### 8.1. Papierherstellungsprozess via Rapid Köthen

Die zur Papierherstellung benötigten Faserstoffe ließen sich durch den Kooperationspartner des Instituts für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik (PMV) beziehen. Dabei handeln es sich um Fasermatten bzw. Faserstoffsuspensionen aus den Rohstoffquellen Eukalyptus, Northern Bleached Softwood Kraft (NBSK) und Cotton Linters, welches aus Baumwollpflanzen gewonnen werden. Die Lintersfasern sind aus Notwendigkeit für eine homogene Blattbildung bereits mit einer Mahlenergie von 200 kWh/t gemahlen.

Für Versuche zur Beurteilung der Auswirkungen der Faserlänge auf den Blattbildungsprozess wurden Faserstoffsuspensionen von Eukalyptus- und NBSK- Fasern mit Hilfe von Schlitzplatten, die verschiedene Spaltabstände aufweisen, fraktioniert. Bei der genannten Faserfraktion (14, 50, 75 und 200) handelt es sich um die Anzahl von Schlitz pro Zoll, weswegen bei hohen Fraktionszahlen Fasern mit geringer Länge erhalten werden (siehe Tabelle 8-2).

Für eine Beurteilung des Einflusses des Mahlgrades werden die Fasermatten bestehend aus Eukalyptus und NBSK in einer Suspension und anschließend in einer Mahlgarnitur überführt. Aus dieser werden nach einem definierten Leistungseintrag (15, 50, 100, 150 und 200 kWh/t) Zellstoff entnommen, um daraus einen Blattbildungsprozess zu starten.

Dieser wird nach DIN 54358 und ISO 5269/2 durchgeführt, welches mit einer Desintegration des Faserstoffs mittels Aufschlagens in einen *HAAGE-Desintegrator* der Firma *Estanit* mit 75.000 Umdrehungen, beginnt. Die Suspension aus separierten Fasern werden in einen Verteiler überführt, in dem eine Verdünnung von ca. 3 g/l stattfindet. Vor der Entnahme der gewünschten Faserstoffmenge wird für eine verbesserte Homogenität 3x1 l der Faserstoffsuspension entnommen und erneut dem Verteiler zurückgeführt. Die vom Verteiler entnommene Zellstofflösung wird anschließend dem Rapid-Köthen Blattbildner zugegeben, wo im ersten Schritt die Faserstoffsuspension auf gesamt 7 l verdünnt wird. Anschließend wird für jeweils 5 s zuerst die Faser über Aktivierung von Druckluft durchgewirbelt und daraufhin ruhen gelassen, woraufhin das Wasser abgelassen wird, sodass sich ein statistisch gelegtes Faservlies auf dem Sieb bildet. Dieses wird mittels eines Gautschkarton und eines Abdeckpapiers zu einen Vakuumtrockner überführt, wo das überschüssige Wasser bei 93 °C und 100 mbar für 10 min entfernt wird. Damit die hygroskopischen Eigenschaften des Papierees keinen Einfluss auf die Berechnung der Grammaturnehmen, wird direkt nach dem Trocknungsprozess eine gravimetrische Bestimmung des Laborblattes, welches einen Durchmesser von 20 cm aufweist, vorgenommen. Dabei darf die maximale Abweichung maximal 2% von dem vorgegebenen

Trockengewicht abweichen. Bei den hergestellten Grammaturen handelt es sich um Flächengewichte von 30, 60, 75 und 90 g/m<sup>2</sup>. In der folgenden Tabelle 8-1 und Tabelle 8-2 sind faserspezifische Werte, welche über bildgebende Analysegerät quantifiziert wurden, aufgestellt. Während die Grammatatur gravimetrisch ermittelt wird, kann die Porosität  $\Phi$  durch eine Dickenbestimmung ermittelt werden, wobei die literaturbekannte Dichte der Cellulose mit jener des experimentell bestimmten Papiers verglichen wird<sup>[139]</sup>:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_{paper}}{\rho_{cellulose}}$$

Tabelle 8-1: Blattspezifische Daten für unbehandelten Faserstoffe Eukalyptus, NBSK und Cotton Linters bei verschiedenen Grammaturen.

Faserstoff	Grammatatur [g/m <sup>2</sup> ]	Porosität [%]	Shopper- Riegler [SR]	Faserlänge [mm]	Fibrillation [%]	Curl [%]
Eukalyptus	30	71,4	18,5	0,91	1,24	8,6
Eukalyptus	60	68,7				
Eukalyptus	75	66,7				
Eukalyptus	90	68,1				
NBSK	30	68,4	14,1	2,08	1,04	10,9
NBSK	60	66,8				
NBSK	75	66,4				
NBSK	90	64,5				
Linters	30	75,1	18,0	1,44	1,84	15,5
Linters	60	70,6				
Linters	75	71,1				
Linters	90	70,0				

Tabelle 8-2: Faserspezifische Daten für Eukalyptus und NBSK Zellstoff bei verschiedenen Fraktionierungsgraden.

Faserstoff	Fraktionsgrad	Shopper Riegler	Faserlänge	Curl
Eukalyptus	F30	15,5	0,93	9,7
Eukalyptus	F50	15,5	0,79	7,7
Eukalyptus	F200	19,0	0,61	6,3
NBSK	F14	11,0	2,23	10,0
NBSK	F30	12,5	1,62	10,0
NBSK	F50	13,0	1,15	9,7
NBSK	F200	22,5	0,61	8,0

## 8.2. Strukturierte Hydrophobierung eines porösen Substrats via Wachsdrucken

Die Herstellung des strukturierten Fluidflusses soll über das Wachsdruckerverfahren erfolgen, welches im Kapitel 2.2 vorgestellt wurde. Dafür wird das poröse Substrat auf kommerziell erhältlichen Druckerpapiere (80 g/m<sup>2</sup>) mittig positioniert, und mittels Klebeband (Firma *Tesa*) entlang sämtlicher Ränder fixiert. Unter Zuhilfenahme eines Computerprogramms wie bspw. die Zeichnungsoption *Inventor* von *Autodesk*, wird ein Druckauftrag eingerichtet für rechteckig förmige hydrophile/hydrophobe Barrieren. Die Distanz zwischen den zu druckenden Wachsbarrieren lässt sich variieren, sodass der Abstand 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 oder 6,0 mm beträgt. Die Breite der Wachsbarriere wird stets auf 6 mm festgelegt. Als Wachsfarbe wird Magenta gewählt, wobei an den Rändern für einen besseren Kontrast im Rotationsexperiment eine schwarze Linie den Übergang hydrophil/hydrophob markiert. Die vorgegebene strukturierte Auftragung des Wachses erfolgt über den Wachsdrucker *ColorQube 8580DN* der Firma *Xerox*. Das als Trägermaterial fungierende Druckerpapier wird durch das Schneiden entlang des Klebebandes entfernt.

Da die aufgedruckten Strukturen sich auf der Oberfläche des Substrates befinden, wie es schematisch in Abbildung 2-17 dargestellt ist, erfolgt die Beschichtung der gesamten Fasern im Querschnitt mit dem Wachs durch einen Wärmeeintrag. Dafür wird ein Ofen auf 130 °C vorgeheizt und in diesem für eine Zeitdauer von 20 s die aus den Wachsdrucker erhaltenen Substrate hineingelegt, wodurch das Wachs schmilzt und durch das Substrat penetriert.

---

### 8.3. Papierveredlung durch Warm-/Kaltkalendrierung

Eine Veränderung des Fasergefüges soll mittels einer Kalendrierung des Papiers erfolgen, wobei verschiedene Modifikationen gewählt werden, durch Variation von Temperatur und Anpresskraft beim Prozess. Dadurch werden Relaxationseigenschaften bei der Benetzung mit Wasser angepasst. Verwendung finden Laborblätter aus den Faserstoffen Eukalyptus und NBSK mit einem Flächengewicht von  $90 \text{ g/m}^2$  mit dem Rollen- zu Rollenverfahren, die beide aus Stahl bestehen. Die Rollengeschwindigkeit bleibt bei jedem Versuch konstant bei  $0,5 \text{ m/min}$ , wobei die Rollentemperatur entweder bei Raumtemperatur ( $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ) oder auf  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt wurde. Das bei der Papiertechnische Stiftung in Heidenau etablierte Rollen- zu Rollenverfahren erwies sich als vorteilhaft, da ein großes Spektrum von verschiedenen Anpresskräften wie 20; 40; 80; 160 und  $320 \text{ N/mm}$  realisiert werden konnte.

### 8.4. Herstellung der Rotationsdisk via 3D-Druck

Die Rotationsdisk wird gemäß dem Design von Kapitel 4.2.3 hergestellt. Das entsprechende CAD-File wird hierbei durch das Programm *Inventor* von der Firma *Autodesk* erstellt und als stl-Datei exportiert. Die Herstellung der Rotationsdisk sowie der Klemmvorrichtung findet über einen *Fused Deposition Modeling* (FDM) 3D-Druck unter Verwendung des Filaments Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) statt. Die Einstellungen für den Drucker *V2 Hot End N2* von der Firma *Raise3D* werden mittels dem firmeneigenen Slice-Programm *IdeaMaker* durchgeführt. In diesem wird der g-code für den Drucker generiert, in welchem die Eingaben von einer vollständigen Materialfüllung, sowie eine Schichthöhe von  $0,2 \text{ mm}$  bei einer Drucktemperatur von  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Bett-Temperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  implementiert sind. Das Druckbett ist im Vorfeld mit einer dünnen Schicht ABS als Haftvermittler überzogen, indem ein Bauteil aus demselben ABS Material mittels dem Lösemittel THF angelöst und über die gehärtete Spezialglasplatte gezogen wird. Nach der Verdunstung des THF Lösemittels bleibt die dünne ABS-Schicht als Haftvermittler übrig. Nachdem der Druck der Rotationsdisk beendet ist, wird das fertige Bauteil für ca.  $20 \text{ s}$  in ein THF Bad gelegt um die einzelnen ABS-Druckschichten miteinander zu verschließen, sodass eine gute Wasserdichtigkeit selbst bei hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten gewährleistet ist. Nach dem THF Bad wird die Rotationsdisk zur Gewährleistung einer vollständigen Abdampfung des Lösemittels, für mindestens  $24 \text{ h}$  unter Raumbedingungen getrocknet.

---

## 8.5. Rotationsexperimente

Das poröse Material bzw. die zu verwendende gereinigte Glaskapillare wird für den Gebrauch auf die benötigten Maße angepasst und auf der Rotationsdisk platziert. Dafür wird es mittig zentral oberhalb der Aussparung von der Disk gelegt, sodass es sich 2 mm innerhalb des Wasserreservoirs befindet und der Fluidfluss in Richtung Rotationsachse stattfinden kann. Anschließend wird die Klemmvorrichtung oberhalb und der Rotationsteller unterhalb der Disk platziert und alle Teile über die vier vorgesehenen Löcher mittels M4 Schrauben und entsprechenden Muttern fixiert.

Bei einer beidseitigen Beobachtung der Fluidodynamik auf der Rotationsdisk wird eine Seite des hydrophilen Substrats nahe des Rotationszentrums mit einem schwarzen Filzstift markiert. Die gesamte Rotationseinheit wird auf die Motorachse der Rotationsanlage geschraubt. Anschließend wird das 11 V Netzteil für den Motor und das 65 V Netzteil für die LED Stroboskoplichtblitze eingeschaltet, wobei der Arduino Rechner über die 5 V Spannung vom USB-Port des Laptop PC's versorgt wird. Auf dem Laptop PC wird in der Arduinosoftware der entsprechende USB-Port ausgewählt und dann das Matlab Programm zur Ansteuerung und Regelung des Motors gestartet, wo zunächst die manuelle Eingabe erfolgen muss, wie viele Seiten der Rotationsdisk beobachtet werden sollen, sowie wie viele Triggersignale zur Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit herangezogen werden (siehe Kapitel 4.2.1 d)). Nach erfolgter Eingabe erfolgt eine Kalibration des Motors mit ausgewählten Rotationsgeschwindigkeiten in rpm. Während der laufenden Kalibrierung kann die Kamera der Firma *Baumer*, deren Versorgungsspannung ebenfalls über einen USB Port erfolgt, über die werkseigene Software *Baumer Camera Explorer* angesteuert werden. Hierbei wird die Triggerfunktion für ankommende Signale von der Lichtschranke, sowie ausgehende Signale für die LED-Lichtblitze aktiviert. Die Belichtungszeit wird auf  $4\ \mu\text{s}$  eingestellt, wobei die tatsächliche Belichtungszeit über den LED Lichtblitz erfolgt, der  $1,2\ \mu\text{s}$  beträgt, welcher über den Potentiometer auf der Platine im Vorfeld eingestellt wurde (siehe Kapitel 4.2.1 b)). Da bei einer beidseitigen Beobachtung der Rotationsdisk an die Kamera besonders hohe Geschwindigkeitsanforderungen gestellt werden, ist eine Reduktion der aufgenommenen Pixel notwendig. Dabei wird die Anzahl der Pixel in der Breite von 2160 auf 750 Pixel reduziert. Über eine manuelle Entfernungseinstellung werden die aufzunehmenden Bilder durch das verwendet Objektiv *ZVL-FL-BC2518-9M* fokussiert. Zum Testbeginn werden zwei Referenzbilder vom porösen Substrat im trockenen Zustand bei 1400 rpm und 2600 rpm aufgenommen. Bei der höchsten Rotationsgeschwindigkeit von 2600 rpm wird das Experiment gestartet, indem unter Rotationsbedingungen das Fluidreservoir in einer möglichst kurzen Zeit gefüllt wird.



Über das Matlab Programm sowie über die Kamerasoftware werden Einstellungen an folgenden Parametern (siehe Tabelle 8-3) zur Beobachtung der Fluidodynamik im porösen System vorgenommen:

Tabelle 8-3: Tabellarische Darstellung des Rotationsexperiments mit Motor sowie aufnahmespezifische Kennzahlen.

<b>Motorgeschwindigkeit</b> [1/min]	<b>Frequenz</b> [1/s]	<b>Dauer</b> [min]	<b>Aufgenommene Bilder</b> [Anzahl pro Diskseite]
2600	43,3	4	50
2400	40	4	50
2200	36,7	4	50
2000	33,3	5	50
1800	30	6	50
1600	26,7	6	50
1400	23,3	7	50
1300	21,7	7	50
1200	20	8	50
1100	18,3	9	50
1000	16,7	10	50

Nachdem die 50 Bilder pro Diskseite nach der in der Tabelle angegebenen Zeit aufgenommen wurden, wird bei konstanter Winkelgeschwindigkeit eine Minute gewartet und daraufhin drei weitere Bilder aufgenommen. Diese gelten als Nachweis, dass sich die Fluidik in einem Kräftegleichgewicht befindet. Erst anschließend wird eine neue niedrigere Rotationsgeschwindigkeit angewählt und das Experiment erneut gestartet. Der Ordner in dem die 50 Bilder bei einer einseitigen bzw. 100 Bilder bei einer beidseitigen Diskbeobachtung abgespeichert sind, wird manuell umbenannt, sodass aus der Bezeichnung die angefahrenen Rotationsgeschwindigkeiten, Rotationsdauer sowie die Anzahl der aufgenommenen Bilder ersichtlich wird.

Das Experiment ist abgeschlossen, sobald die in Summe 550 Bilder für jede Diskseite nach einer 10-minütigen Rotationszeit bei 1000 rpm beendet ist.

## 8.6. Bildauswertung zur Bestimmung der Fluidodynamik

Die während dem Experiment aufgenommenen Bilder in den elf verschiedenen individuellen Ordnern sind über eine kameraeigene Benennung abgespeichert. Für eine zusammenhängende Auswertung aller 2 x 550 Bilder in 11 Ordnern müssen diese eine individuelle und eindeutig zuordbare Bezeichnung besitzen, welche auf den Ordernamen sowie einer fortlaufenden Nummerierung beruht. Dazu werden die Bilder mit einem eigenständigen Matlab-Programm umbenannt und in einem einzelnen neuen Ordner gespeichert. Bei der Beobachtung beider Seiten der Rotationsdisk befinden sich 1100 Bilder in der neuen Datei mit individueller Bezeichnung. Diese müssen nun in zwei Ordner nach ihrer jeweiligen Diskseite sortiert werden. Da die Kamera keine alternierenden Aufnahmen garantieren kann, erfolgt dies über einen bildverarbeitenden Matlab Code. Über eine von Matlab beigestellte Graphical User Interface (Gui) Funktion werden die Bilder eingelesen und auf den vorab geschwärtzten Bildausschnitt getestet. Je nach Ergebnis werden die Bilder in einem der zwei Ordner abgelegt. In Abbildung 8-1 wird exemplarisch ein Bild mit Markierung dargestellt.

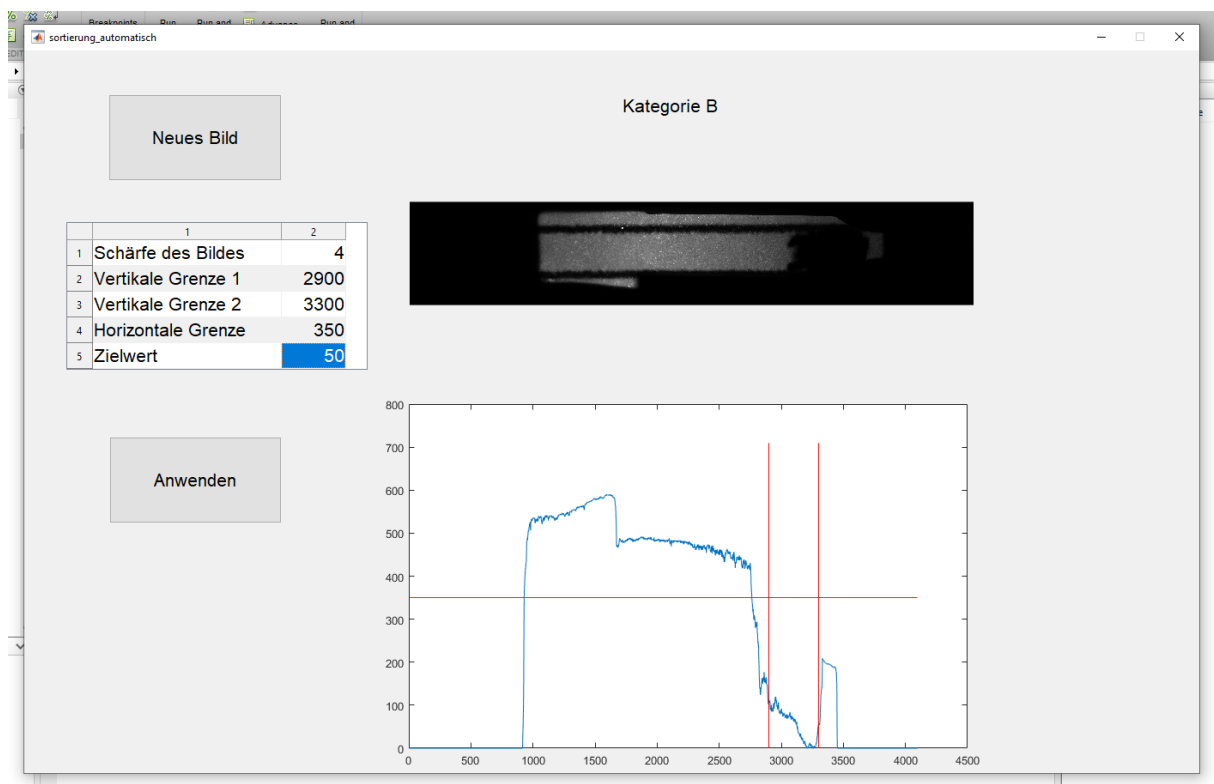


Abbildung 8-1: Darstellung der Gui-Funktion in Matlab, für eine Sortierung der Bilder der jeweiligen Diskseite in zwei Ordner.

Über Setzen eines Helligkeitsgrenzwertes in y- und Bereichsgrenzen auf der x-Achse kann die lichtundurchlässige Markierung selektiert werden. Zur Validierung sind die gewählten Grenzen in einem Intensitätsgraphen dargestellt. Bei Bedarf kann zur Kontrasterhöhung ein weiterer

Schwellwert gesetzt werden, so dass alle Intensitätswerte über dem Schwellwert auf den Maximalwert und alle Intensitätswerte darunter auf null gesetzt werden. Nach der automatischen Sortierung der Bilder in zwei verschiedene Ordner A und B können diese als Kontrollfunktion über eine zusätzliche Matlab Funktion (siehe Abbildung 8-2) zusätzlich bei Bedarf manuell zwischen den Ordnern umsortiert werden.

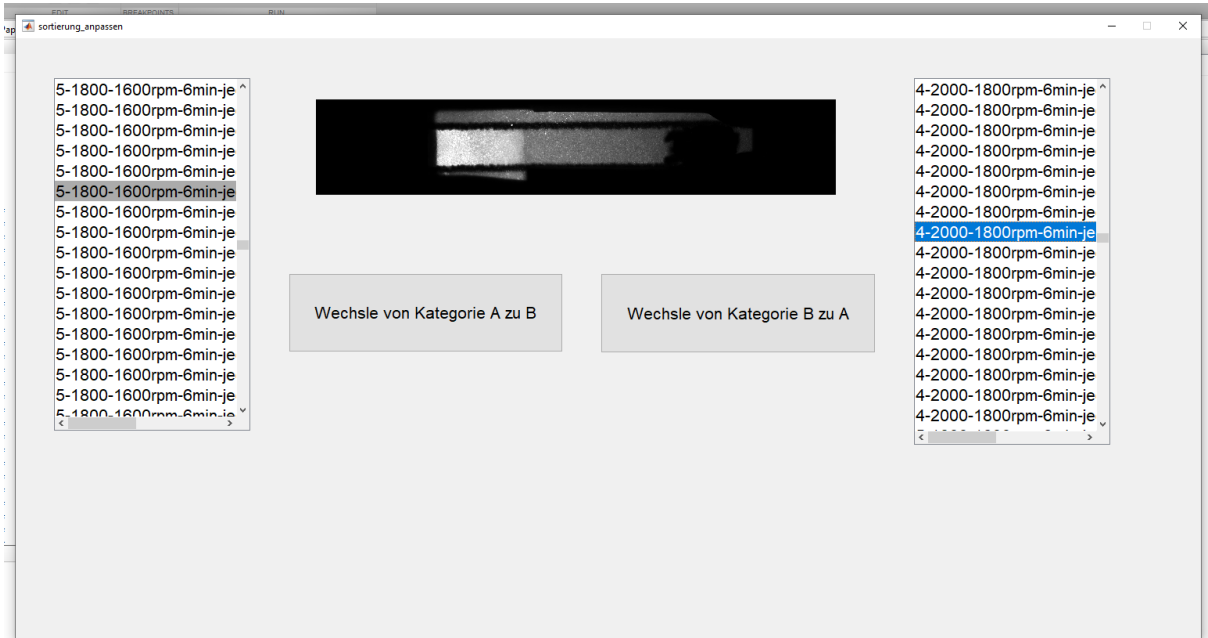


Abbildung 8-2: Überprüfen der automatisierten Sortierung des Matlab Codes in die Ordner A und B, in welchen ausschließlich Bilder von derselben Diskseite hinterlegt sein sollten.

Jene Bilder, die in Ordner A bzw. B abgespeichert sind, lassen sich über einen weiteren Matlabcode öffnen, da nun die Position der Fluidik auf dem Substrat dem jeweiligen Zeitpunkt zugeordnet werden muss. Hierfür wird ein Referenzbild, bei dem es sich um eine Aufnahme von dem umbenetzten Substrat bei bspw. 1400 rpm handeln kann, eingespeist. Von diesem erfolgt die Subtraktion mit jenen Bildern auf dem aufgrund einer Benetzung eine Intensitätsänderung beobachtet werden kann (siehe Abbildung 8-3).

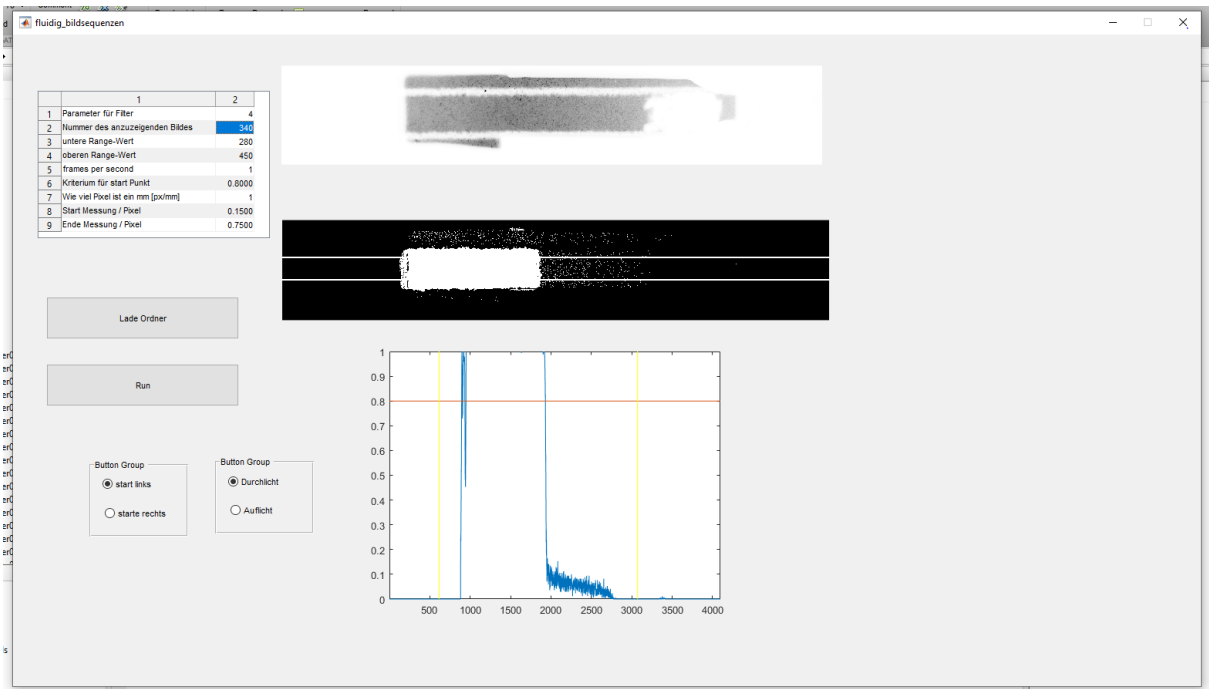


Abbildung 8-3: Darstellung der Matlab GUI-Funktion mit dem die Fluidposition automatisiert in jedem Bild bestimmt wird.

Hier lässt sich ebenso über die Wahl eines Schwellenwerts der Kontrast erhöhen, sowie Grenzbereiche für die x-Achse festlegen. Für eine Beurteilung, ob die gesetzten Grenzen für alle 550 Aufnahmen eine valide Annahme sind, können beliebige Bilder ausgewählt werden, wobei besonders die ersten als auch die letzten Bilder (Start/Ende der Fluidik) besonders interessant sind.

Der Intensitätsmittelwert vom ausgewählten Bereich in y-Richtung wird auf einem normierten Intensitätsgraphen in Abhängigkeit zur x-Achse, welche in Pixel dargestellt ist, skizziert. Es wird angenommen, dass das Ende der Fluidik sich an der Position befindet, an dem die normierte Intensität unterhalb von 80% fällt (rote Linie im Graphen von Abbildung 8-3). In einer Excel-Tabelle wird anschließend der Name des Bildes für die Bestimmung des Zeitpunktes der Aufnahme, der Beginn der Fluidik sowie das Ende eingetragen. Die Positionen werden in der Einheit Pixel vermerkt, da es sich aufgrund von Rundungsfehlern empfiehlt eine Umrechnung in Millimeter erst als letzten Arbeitsschritt durchzuführen. Da aufgrund optischer Eigenschaften besonders wegen dem Überstand vom Fluidreservoir der Start der Fluidik sich nicht bei jedem Bild exakt bestimmt lässt, wird der Minimalwert aus der Spalte in der Exceltabelle bei der Bestimmung der Fluididistanz herangezogen. Aus der Tabelle lässt sich aus einer Subtraktion von Ende der Fluidik zum Fluidstart die Fluidstrecke im Kräftegleichgewicht bestimmen und diese sowie die jeweilige Winkelgeschwindigkeit entnehmen. Eine Umrechnung der Strecke von

---

Pixel in Meter erfolgt unter Heranziehen eines Referenzbildes in dem die bekannte reale Distanz von der sichtbaren Aussparung der Rotationsdisk unter Verwendung des Bildbearbeitungsprogramms *imageJ* in Pixel bestimmt wird. Die über den Dreisatz bestimmte Fluidistanz im Kräftegleichgewicht in Meter wird daraufhin gegen die Winkelgeschwindigkeit aufgetragen. Diese Datenpunkte werden unter der in Kapitel 4.1 bzw 4.2.5 hergeleiteten Gleichung 4-45 angenähert, wodurch der Porenradius sowie der Substratkoeffizient bestimmt werden.



---

## 9. Literaturverzeichnis

---

- [1.] J. Blechschmidt, *Taschenbuch der Papiertechnik*. 2010: Carl Hanser Verlag.
- [2.] H. Holik, *Handbook of Paper and Board*. 2006, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA.
- [3.] Europäisches Parlament und Rat, *Richtlinie 2019/904/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 über die Verringerung der Auswirkungen bestimmter Kunststoffprodukte auf die Umwelt* **2019**.
- [4.] M. Hubbe, P. Pruszynski, *Review: Greaseproof Paper Products: Emphasizing Ecofriendly Approaches*. *BioResources*, **2020**. 15: p. 1978.
- [5.] N. Lavoine, I. Desloges, B. Khelifi, J. Bras, *Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper*. *Journal of Materials Science*, **2014**. 49(7): p. 2879.
- [6.] P. Tyagi, K.S. Salem, M.A. Hubbe, L. Pal, *Advances in barrier coatings and film technologies for achieving sustainable packaging of food products – A review*. *Trends in Food Science & Technology*, **2021**. 115: p. 461.
- [7.] W. Wang, F. Gu, Z. Deng, Y. Zhu, J. Zhu, T. Guo, J. Song, H. Xiao, *Multilayer surface construction for enhancing barrier properties of cellulose-based packaging*. *Carbohydr Polym*, **2021**. 255: p. 117431.
- [8.] D.R. Hristov, A.J. Pimentel, G. Ujialele, K. Hamad-Schifferli, *The Immunoprobe Aggregation State is Central to Dipstick Immunoassay Performance*. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2020**. 12(31): p. 34620.
- [9.] N. Verma, D. Patel, A. Pandya, *Emerging diagnostic tools for detection of COVID-19 and perspective*. *Biomed Microdevices*, **2020**. 22(4): p. 83.
- [10.] C.S. Kosack, A.L. Page, P.R. Klatser, *A guide to aid the selection of diagnostic tests*. *Bull World Health Organ*, **2017**. 95(9): p. 639.
- [11.] H. Kettler, K. White, S. Hawkes, *Mapping the landscape of diagnostics for sexually transmitted infections*. World Health Organization on behalf of the Special Programme for Research and Training in Tropical Diseases, **2004**.
- [12.] A.K. Yetisen, M.S. Akram, C.R. Lowe, *Paper-based microfluidic point-of-care diagnostic devices*. *Lab Chip*, **2013**. 13(12): p. 2210.
- [13.] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff*. *Angewandte Chemie*, **2005**. 117(22): p. 3422.
- [14.] S.J. Eichhorn, R.J. Young, *Deformation micromechanics of natural cellulose fibre networks and composites*. *Composites Science and Technology*, **2003**. 63(9): p. 1225.
- [15.] Y.L. Hsieh, *Chemical structure and properties of cotton*, in *Cotton*. 2007. p. 3.
- [16.] J.M. Nassar, M.M. Hussain, *Impact of Physical Deformation on Electrical Performance of Paper-Based Sensors*. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **2017**. 64(5): p. 2022.
- [17.] C. Andersson, *New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment - a review*. *Packaging Technology and Science*, **2008**. 21(6): p. 339.
- [18.] Ç. Koşak Söz, S. Trosien, M. Biesalski, *Superhydrophobic Hybrid Paper Sheets with Janus-Type Wettability*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**. 10(43): p. 37478.
- [19.] T. Li, C. Chen, A.H. Brozena, J.Y. Zhu, L. Xu, C. Driemeier, J. Dai, O.J. Rojas, A. Isogai, L. Wagberg, L. Hu, *Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material*. *Nature*, **2021**. 590(7844): p. 47.
- [20.] M. Nau, N. Herzog, J. Schmidt, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, M. Biesalski, *Janus-Type Hybrid Paper Membranes*. *Advanced Materials Interfaces*, **2019**. 6(18).
- [21.] Ç.K. Söz, S. Trosien, M. Biesalski, *Janus Interface Materials: A Critical Review and Comparative Study*. *ACS Materials Letters*, **2020**. 2(4): p. 336.

- [22.] S. Chang, W. Kim, *Dynamics of water imbibition through paper with swelling*. Journal of Fluid Mechanics, **2020**. 892.
- [23.] U. Hirn, R. Schennach, *Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper*. Sci Rep, **2015**. 5: p. 10503.
- [24.] B.D. MacDonald, *Flow of liquids through paper*. Journal of Fluid Mechanics, **2018**. 852: p. 1.
- [25.] G. Urstöger, A. Kulachenko, R. Schennach, U. Hirn, *Microstructure and mechanical properties of free and restrained dried paper: a comprehensive investigation*. Cellulose, **2020**. 27(15): p. 8567.
- [26.] S. Zabler, O. Paris, I. Burgert, P. Fratzl, *Moisture changes in the plant cell wall force cellulose crystallites to deform*. J Struct Biol, **2010**. 171(2): p. 133.
- [27.] J. Belle, J. Odermatt, *Initial wet web strength of paper*. Cellulose, **2016**. 23(4): p. 2249.
- [28.] A. Böhm, M. Biesalski, *Paper-based microfluidic devices: A complex low-cost material in high-tech applications*. MRS Bulletin, **2017**. 42(05): p. 356.
- [29.] A. Böhm, F. Carstens, C. Trieb, S. Schabel, M. Biesalski, *Engineering microfluidic papers: effect of fiber source and paper sheet properties on capillary-driven fluid flow*. Microfluidics and Nanofluidics, **2014**. 16(5): p. 789.
- [30.] S. Bump, A. Böhm, L. Babel, S. Wendenburg, F. Carstens, S. Schabel, M. Biesalski, T. Meckel, *Spatial, spectral, radiometric, and temporal analysis of polymer-modified paper substrates using fluorescence microscopy*. Cellulose, **2014**. 22(1): p. 73.
- [31.] Die\_Papierindustrie\_e.V., *Leistungsbericht Papierindustrie 2022*. **2022**.
- [32.] Die\_Papierindustrie\_e.V., *Statistiken zum Leistungsbericht Papier 2022*. **2022**.
- [33.] Commissioned by\_CEFIC, *Chemical Recycling: Greenhouse gas emission reduction potential of an emerging waste management route*. Reviewed by Quant, **2020**.
- [34.] H. Bansa, G. Brannahl, C. Köttelwesch, O. Wächter, *Dauerhaftigkeit von Papier, Papierchemie: einige unentbehrliche Grundbegriff*. Vittorio Klostermann Frankfurt am Main, **1979**.
- [35.] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry Volume I*. Vol. 1. 1998: WILEY-VCH Verlag GmbH.
- [36.] D. Roy, M. Semsarilar, J.T. Guthrie, S. Perrier, *Cellulose modification by polymer grafting: a review*. Chem Soc Rev, **2009**. 38(7): p. 2046.
- [37.] J. Credou, T. Berthelot, *Cellulose: from biocompatible to bioactive material*. J Mater Chem B, **2014**. 2(30): p. 4767.
- [38.] R.M. O'Dea, J.A. Willie, T.H. Epps, *100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Polymers from Lignocellulosic Biomass. Current Challenges and Future Opportunities*. ACS Macro Letters, **2020**. 9(4): p. 476.
- [39.] D.M. Cate, J.A. Adkins, J. Mettakoonpitak, C.S. Henry, *Recent developments in paper-based microfluidic devices*. Anal Chem, **2015**. 87(1): p. 19.
- [40.] M.N. Costa, B. Veigas, J.M. Jacob, D.S. Santos, J. Gomes, P.V. Baptista, R. Martins, J. Inacio, E. Fortunato, *A low cost, safe, disposable, rapid and self-sustainable paper-based platform for diagnostic testing: lab-on-paper*. Nanotechnology, **2014**. 25(9): p. 094006.
- [41.] J.F. Lutz, *Copper-free azide-alkyne cycloadditions: new insights and perspectives*. Angew Chem Int Ed Engl, **2008**. 47(12): p. 2182.
- [42.] N.K. Devaraj, *The Future of Bioorthogonal Chemistry*. ACS Cent Sci, **2018**. 4(8): p. 952.
- [43.] R. Pelton, *Bioactive paper provides a low-cost platform for diagnostics*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, **2009**. 28(8): p. 925.
- [44.] E. Steen Redeker, D.T. Ta, D. Cortens, B. Billen, W. Guedens, P. Adriaensens, *Protein engineering for directed immobilization*. Bioconjug Chem, **2013**. 24(11): p. 1761.
- [45.] P. Ander, W. Bauer, S. Heinemann, P. Kallio, R. Passas, A. Treimanis, *Characterisation of the fine structure and properties of papermaking fibers using new technologies EU*. European Science Foundation COST, **2010**.

- [46.] A. Sczostak, *Cotton Linters: An Alternative Cellulosic Raw Material*. Macromolecular Symposia, **2009**. 280(1): p. 45.
- [47.] W.O.S. Doherty, P. Mousavioun, C.M. Fellows, *Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers*. Industrial Crops and Products, **2011**. 33(2): p. 259.
- [48.] M.T. Holtzapple, J.-H. Jun, G. Ashok, S.L. Patibandla, B.E. Dale, *The Ammonia Freeze Explosion (AFEX) Process*. Applied Biochemistry and Biotechnology, **1991**. 28/29.
- [49.] V.A. Lovikka, P. Khanjani, S. Väisänen, T. Vuorinen, T.C. Maloney, *Porosity of wood pulp fibers in the wet and highly open dry state*. Microporous and Mesoporous Materials, **2016**. 234: p. 326.
- [50.] K. Sato, N. Ozaki, K. Nakanishi, Y. Sugahara, Y. Oaki, C. Salinas, S. Herrera, D. Kisailus, H. Imai, *Effects of nanostructured biosilica on rice plant mechanics*. RSC Advances, **2017**. 7(22): p. 13065.
- [51.] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, **2015**. 87(9-10): p. 1051.
- [52.] J. Rouquerol, G. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A.V. Neimark, S. Rigby, R. Skudas, K. Sing, M. Thommes, K. Unger, *Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, **2011**. 84(1): p. 107.
- [53.] H. Giesche, *Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview*. Particle & Particle Systems Characterization, **2006**. 23(1): p. 9.
- [54.] M.J. Hertaeg, R.F. Tabor, J.D. Berry, G. Garnier, *Radial Wicking of Biological Fluids in Paper*. Langmuir, **2020**. 36(28): p. 8209.
- [55.] R. Masoodi, K.M. Pillai, *Darcy's law-based model for wicking in paper-like swelling porous media*. AIChE Journal, **2010**: p. NA.
- [56.] N. Ghillani, M. Heinz, T. Gambaryan-Roisman, *Capillary rise and evaporation of a liquid in a corner between a plane and a cylinder: A model of imbibition into a nanofiber mat coating*. The European Physical Journal Special Topics, **2020**. 229(10): p. 1799.
- [57.] K. Singh, M. Jung, M. Brinkmann, R. Seemann, *Capillary-Dominated Fluid Displacement in Porous Media*. Annual Review of Fluid Mechanics, **2019**. 51(1): p. 429.
- [58.] E. Hering, R. Matrtin, M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*. 2016: Springer Vieweg.
- [59.] F. Mugele, J. Heikenfeld, *Electrowetting: Fundamental Principles and Practical Applications*. 2019: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [60.] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2003: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- [61.] N.A. De Bruyne, R. Houwink, *Klebetchnik Die Adhasion in Theorie und Praxis*. 1957, Stuttgart: Berliner Union.
- [62.] S.S. Voyutskii, V.L. Vakula, *The Role of Diffusion Phenomena in Polymer to polymer adhesion*. Journal of Applied Polymer Science, **1963**. 7: p. 475.
- [63.] L. Bao, H. Fan, Y. Chen, J. Yan, T. Yang, Y. Guo, *Effect of surface free energy and wettability on the adhesion property of waterborne polyurethane adhesive*. RSC Advances, **2016**. 6(101): p. 99346.
- [64.] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*. Vol. 8. 2006, Great Britain: W. H. Freeman and Company.
- [65.] C.W. Extrand, *Origins of Wetting*. Langmuir, **2016**. 32(31): p. 7697.
- [66.] P.G. de Gennes, *Wetting: statics and dynamics*. Reviews of Modern Physics, **1985**. 57(3): p. 827.
- [67.] H.J. Butt, M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces*. 2010: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- [68.] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley, *Wetting and spreading*. *Reviews of Modern Physics*, **2009**. 81(2): p. 739.
- [69.] D.N. Rao, *Measurements of dynamic contact-angles in solid-liquid-liquid systems at elevated pressures and temperatures*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**. 206: p. 203.
- [70.] T.D. Blake, *The physics of moving wetting lines*. *J Colloid Interface Sci*, **2006**. 299(1): p. 1.
- [71.] Q. Wang, L. Li, J. Gu, N. Weng, *A dynamic model for the oscillatory regime of liquid rise in capillaries*. *Chemical Engineering Science*, **2019**. 209.
- [72.] G. Lu, X.D. Wang, Y.Y. Duan, *A Critical Review of Dynamic Wetting by Complex Fluids: From Newtonian Fluids to Non-Newtonian Fluids and Nanofluids*. *Adv Colloid Interface Sci*, **2016**. 236: p. 43.
- [73.] P. Papadopoulos, X. Deng, L. Mammen, D.M. Drotlef, G. Battagliarin, C. Li, K. Mullen, K. Landfester, A. del Campo, H.J. Butt, D. Vollmer, *Wetting on the microscale: shape of a liquid drop on a microstructured surface at different length scales*. *Langmuir*, **2012**. 28(22): p. 8392.
- [74.] M. Bracke, F.D. Voeght, P. Joos, *The kinetics of wetting: the dynamic contact angle*. *Progress in Colloid and Polymer Science*, **1989**. 79: p. 142.
- [75.] J. Berthier, K.A. Brakke, D. Gosselin, F. Navarro, N. Belgacem, D. Chaussy, *Spontaneous capillary flow in curved, open microchannels*. *Microfluidics and Nanofluidics*, **2016**. 20(7).
- [76.] J. Berthier, D. Gosselin, G.D. Lapierre, *Spontaneous Capillary Flow Should a Dynamic Contact angle be taken into Account*. *Sensors & Transducers*, **2015**. 191: p. 40.
- [77.] N. Fries, M. Dreyer, *The transition from inertial to viscous flow in capillary rise*. *J Colloid Interface Sci*, **2008**. 327(1): p. 125.
- [78.] P. Wu, A.D. Nikolov, D.T. Wasan, *Capillary Rise: Validity of the Dynamic Contact Angle Models*. *Langmuir*, **2017**. 33(32): p. 7862.
- [79.] S. Jill, B. John, *Dynamic Wetting in the low Capillary Number Regime*. *Chemical Engineering Science*, **1992**.
- [80.] A. Siebold, M. Nardin, J. Schultz, A. Walliser, M. Olliger, *Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**. 161: p. 81.
- [81.] T. Omori, T. Kajishima, *Apparent and microscopic dynamic contact angles in confined flows*. *J Chem Phys*, **2017**. 29: p. 112107
- [82.] J. Spurk, N. Aksel, *Strömungslehre*. Vol. 6. 2005: Springer.
- [83.] E.W. Washburn, *The Dynamics of Capillary Flow*. *Physical Review*, **1921**. 17(3): p. 273.
- [84.] T. Gambaryan-Roisman, *Liquids on porous layers: wetting, imbibition and transport processes*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2014**. 19(4): p. 320.
- [85.] C. Castro, C. Rosillo, H. Tsutsui, *Characterizing effects of humidity and channel size on imbibition in paper-based microfluidic channels*. *Microfluidics and Nanofluidics*, **2017**. 21(2).
- [86.] S. Hong, W. Kim, *Dynamics of water imbibition through paper channels with wax boundaries*. *Microfluidics and Nanofluidics*, **2015**. 19(4): p. 845.
- [87.] R. Masoodi, E. Languri, A. Ostadhossein, *Dynamics of liquid rise in a vertical capillary tube*. *J Colloid Interface Sci*, **2013**. 389(1): p. 268.
- [88.] T.S. Ramakrishnan, P. Wu, H. Zhang, D.T. Wasan, *Dynamics in closed and open capillaries*. *Journal of Fluid Mechanics*, **2019**. 872: p. 5.
- [89.] T. Akyazi, L. Basabe-Desmots, F. Benito-Lopez, *Review on microfluidic paper-based analytical devices towards commercialisation*. *Anal Chim Acta*, **2018**. 1001: p. 1.



- [90.] H. Asano, Y. Shiraishi, *Development of paper-based microfluidic analytical device for iron assay using photomask printed with 3D printer for fabrication of hydrophilic and hydrophobic zones on paper by photolithography*. *Anal Chim Acta*, **2015**. 883: p. 55.
- [91.] R.H. Lahr, G.C. Wallace, P.J. Vikesland, *Raman Characterization of Nanoparticle Transport in Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (muPADs)*. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2015**. 7(17): p. 9139.
- [92.] S. Liu, W. Su, X. Ding, *A Review on Microfluidic Paper-Based Analytical Devices for Glucose Detection*. *Sensors (Basel)*, **2016**. 16(12).
- [93.] M.M. Gong, D. Sinton, *Turning the Page: Advancing Paper-Based Microfluidics for Broad Diagnostic Application*. *Chem Rev*, **2017**. 117(12): p. 8447.
- [94.] X. Li, D.R. Ballerini, W. Shen, *A perspective on paper-based microfluidics: Current status and future trends*. *Biomicrofluidics*, **2012**. 6(1): p. 11301.
- [95.] J. Hu, S. Wang, L. Wang, F. Li, B. Pingguan-Murphy, T.J. Lu, F. Xu, *Advances in paper-based point-of-care diagnostics*. *Biosens Bioelectron*, **2014**. 54: p. 585.
- [96.] G.M. Whitesides, *The origins and the future of microfluidics*. *Nature*, **2006**. 442(7101): p. 368.
- [97.] Y. He, Y. Wu, J.-Z. Fu, W.-B. Wu, *Fabrication of paper-based microfluidic analysis devices: a review*. *RSC Advances*, **2015**. 5(95): p. 78109.
- [98.] X. Jiang, Z.H. Fan, *Fabrication and Operation of Paper-Based Analytical Devices*. *Annu Rev Anal Chem (Palo Alto Calif)*, **2016**. 9(1): p. 203.
- [99.] E.W. Nery, L.T. Kubota, *Sensing approaches on paper-based devices: a review*. *Anal Bioanal Chem*, **2013**. 405(24): p. 7573.
- [100.] A.W. Martinez, E. Carrilho, S.T. Phillips, G.M. Whitesides, *Diagnostics for the Developing World Microfluidic paper-based analytical devices*. *Analytical Chemistry* **2010**. 82: p. 3.
- [101.] K. Govindasamy, S. Potgieter, K.J. Land, E. Muzenda, *Fabrication of paper-based microfluidic devices*. *Proceedings of the World Congress on Engineering 2012 Vol III*, **2012**.
- [102.] P. Lisowski, P.K. Zarzycki, *Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (muPADs) and Micro Total Analysis Systems (muTAS): Development, Applications and Future Trends*. *Chromatographia*, **2013**. 76: p. 1201.
- [103.] N. Postulka, A. Striegel, M. Krausse, D. Mager, D. Spiehl, T. Meckel, M. Worgull, M. Biesalski, *Combining Wax Printing with Hot Embossing for the Design of Geometrically Well-Defined Microfluidic Papers*. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2019**. 11(4): p. 4578.
- [104.] G. Sriram, M.P. Bhat, P. Patil, U.T. Uthappa, H.-Y. Jung, T. Altalhi, T. Kumeria, T.M. Aminabhavi, R.K. Pai, Madhuprasad, M.D. Kurkuri, *Paper-based microfluidic analytical devices for colorimetric detection of toxic ions: A review*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2017**. 93: p. 212.
- [105.] M.M. Thuo, R.V. Martinez, W.-J. Lan, X. Liu, J. Barber, M.B.J. Atkinson, D. Bandarage, J.-F. Bloch, G.M. Whitesides, *Fabrication of Low-Cost Paper-Based Microfluidic Devices by Embossing or Cut-and-Stack Methods*. *Chemistry of Materials*, **2014**. 26(14): p. 4230.
- [106.] M. Tang, G. Wang, S.-K. Kong, H.-P. Ho, *A Review of Biomedical Centrifugal Microfluidic Platforms*. *Micromachines*, **2016**. 7(12).
- [107.] S. Smith, D. Mager, A. Perebikovskiy, E. Shamloo, D. Kinahan, R. Mishra, S. Torres Delgado, H. Kido, S. Saha, J. Ducrée, M. Madou, K. Land, J. Korvink, *CD-Based Microfluidics for Primary Care in Extreme Point-of-Care Settings*. *Micromachines*, **2016**. 7(12).
- [108.] S.M.T. Delgado, F.S. Sandoval, J.G. Korvink, D. Mager, *A universal and stand alone datalogger for lab-on-a-disc Applications*. *IEEE Wireless Power Transfer Conference (WPTC)*, **2016**: p. 1.
- [109.] M. Grumann, T. Brenner, C. Beer, R. Zengerle, J. Ducrée, *Visualization of flow patterning in high-speed centrifugal microfluidics*. *Review of Scientific Instruments*, **2005**. 76(2).

- [110.] J. Steigert, M. Grumann, T. Brenner, L. Riegger, J. Harter, R. Zengerle, J. Ducree, *Fully integrated whole blood testing by real-time absorption measurement on a centrifugal platform*. Lab Chip, **2006**. 6(8): p. 1040.
- [111.] J. Ducree, T. Brenner, S. Haeberle, T. Glatzel, R. Zengerle, *Multilamination of flows in planar networks of rotating microchannels*. Microfluidics and Nanofluidics, **2005**. 2(1): p. 78.
- [112.] O. Strohmeier, M. Keller, F. Schwemmer, S. Zehnle, D. Mark, F. von Stetten, R. Zengerle, N. Paust, *Centrifugal microfluidic platforms: advanced unit operations and applications*. Chem Soc Rev, **2015**. 44(17): p. 6187.
- [113.] J. Ducree, S. Haeberle, S. Lutz, S. Pausch, F.v. Stetten, R. Zengerle, *The centrifugal microfluidic Bio-Disk platform*. Journal of Micromechanics and Microengineering, **2007**. 17(7): p. S103.
- [114.] S. Park, R. Venditti, H. Jameel, J. Pawlak, *Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry*. Carbohydrate Polymers, **2006**. 66(1): p. 97.
- [115.] R.J. Roberts, *Liquid penetration into paper*. Dissertation, **2004**.
- [116.] M. Boodaghi, A. Shamloo, *A comparison of different geometrical elements to model fluid wicking in paper-based microfluidic devices*. AIChE Journal, **2019**. 66(1).
- [117.] E. Fu, C. Downs, *Progress in the development and integration of fluid flow control tools in paper microfluidics*. Lab Chip, **2017**. 17(4): p. 614.
- [118.] J.B. Rosenholm, *Liquid spreading on solid surfaces and penetration into porous matrices: Coated and uncoated papers*. Adv Colloid Interface Sci, **2015**. 220: p. 8.
- [119.] W. Shen, I.H. Parker, Y.J. Sheng, *The effects of surface extractives and lignin on the surface energy of eucalypt kraft pulp fibres*. Journal of Adhesion Science and Technology, **1998**. 12(2): p. 161.
- [120.] E. Fu, S.A. Ramsey, P. Kauffman, B. Lutz, P. Yager, *Transport in two-dimensional paper networks*. Microfluid Nanofluidics, **2011**. 10(1): p. 29.
- [121.] M. Hubbe, D. Gardner, W. Shen, *Contact Angles and Wettability of Cellulosic Surfaces; A Review of Proposed Mechanisms and Test Strategies*. BioResources, **2015**. 10: p. 8657.
- [122.] J. Cai, B. Yu, *A Discussion of the Effect of Tortuosity on the Capillary Imbibition in Porous Media*. Transport in Porous Media, **2011**. 89(2): p. 251.
- [123.] D. Feng, K. Wu, X. Wang, J. Li, J. Shi, Y. Zhang, P. Qi, X. Li, *Effects of Temperature and Pressure on Spontaneous Counter-Current Imbibition in Unsaturated Porous Media*. Energy & Fuels, **2019**. 33(9): p. 8544.
- [124.] S. Haeberle, T. Brenner, R. Zengerle, J. Ducree, *Centrifugal extraction of plasma from whole blood on a rotating disk*. Lab Chip, **2006**. 6(6): p. 776.
- [125.] D. Mark, G. Roth, R. Zengerle, F. von Stetten, *Die zentrifugal-mikrofluidische Plattform*. BIOSpektrum, **2011**. 17(6): p. 674.
- [126.] C.E. Nwankire, M. Czugala, R. Burger, K.J. Fraser, T.M. O'Connell, T. Glennon, B.E. Onwuliri, I.E. Nduaguibe, D. Diamond, J. Ducree, *A portable centrifugal analyser for liver function screening*. Biosens Bioelectron, **2014**. 56: p. 352.
- [127.] N. Godino, E. Vereshchagina, R. Gorkin, J. Ducree, *Centrifugal automation of a triglyceride bioassay on a low-cost hybrid paper-polymer device*. Microfluidics and Nanofluidics, **2013**. 16(5): p. 895.
- [128.] J.H. Jung, B.H. Park, S.J. Oh, G. Choi, T.S. Seo, *Integration of reverse transcriptase loop-mediated isothermal amplification with an immunochromatographic strip on a centrifugal microdevice for influenza A virus identification*. Lab Chip, **2015**. 15(3): p. 718.
- [129.] D.M. Kainz, S.M. Fruh, T. Hutzenlaub, R. Zengerle, N. Paust, *Flow control for lateral flow strips with centrifugal microfluidics*. Lab Chip, **2019**. 19(16): p. 2718.



- 
- [130.] D.J. Kinahan, S.M. Kearney, O.P. Faneuil, M.T. Glynn, N. Dimov, J. Ducreé, *Paper imbibition for timing of multi-step liquid handling protocols on event-triggered centrifugal microfluidic lab-on-a-disc platforms*. RSC Advances, **2015**. 5(3): p. 1818.
- [131.] M.S. Wiederoder, S. Smith, P. Madzivhandila, D. Mager, K. Moodley, D.L. DeVoe, K.J. Land, *Novel functionalities of hybrid paper-polymer centrifugal devices for assay performance enhancement*. Biomicrofluidics, **2017**. 11(5): p. 054101.
- [132.] J. Kouko, J. Lehto, T. Tuovinen, *Progress in Paper Physics Seminar: Abstract book of the PPPS2020 seminar September 1-3, 2020 in 2020*, Jyväskylä, Finland: VTT Technical Research Centre of Finland.
- [133.] T.H. Kim, J. Park, C.J. Kim, Y.K. Cho, *Fully integrated lab-on-a-disc for nucleic acid analysis of food-borne pathogens*. Anal Chem, **2014**. 86(8): p. 3841.
- [134.] M. Mirzajanzadeh, V.S. Deshpande, N.A. Fleck, *Water rise in a cellulose foam: By capillary or diffusional flow?* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **2019**. 124: p. 206.
- [135.] Baumer GmbH, *TDS VCXU-91M R31 v10e EN 20200210*. Datenblatt, **2018 heruntergeladen**.
- [136.] K. Takamura, H. Fischer, N.R. Morrow, *Physical properties of aqueous glycerol solutions*. Journal of Petroleum Science and Engineering, **2012**. 98-99: p. 50.
- [137.] Y.-m. Chen, J.-q. Wan, M.-z. Huang, Y.-w. Ma, Y. Wang, H.-l. Lv, J. Yang, *Influence of drying temperature and duration on fiber properties of unbleached wheat straw pulp*. Carbohydrate Polymers, **2011**. 85(4): p. 759.
- [138.] S. Cichosz, A. Masek, *Cellulose structure and property changes indicated via wetting-drying cycles*. Polymer Degradation and Stability, **2019**. 167: p. 33.
- [139.] O. Cherkas, T. Beuvier, S. Fall, A. Gibaud, *X-ray absorption and diffraction analysis for determination of the amount of calcium carbonate and porosity in paper sheets*. Cellulose, **2016**. 23(5): p. 2831.

---

## 10. Erklärung

---

### 10.1. Erklärung zur Dissertation

#### Erklärung zur Dissertation

##### **Nach §8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

##### **Nach §9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

##### **Nach §9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den .....

-----  
(Name und Unterschrift)

---

## 10.2. Erklärung der Übereinstimmung

### Erklärung der Übereinstimmung

#### **Nach §8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

Darmstadt, den .....

-----

(Name und Unterschrift)

### 10.3. Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Referent: Prof. Dr. Markus Biesalski

Korreferent: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt

Weder Referent (Prof. Dr. Markus Biesalski) noch Co-Referentin (Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

- (1) Autoren: Niels Postulka, Andreas Striegel, Marcel Krauß, Dario Mager, Dieter Spiehl, Tobias Meckel, Matthias Worgull, Markus Biesalski\*  
Titel: "Combining Wax Printing with Hot Embossing for the Design of Geometrically Well-Defined Microfluidic Papers"  
Journal: ACS Applied Materials & Interfaces, (2019) 4578-4587
- (2) Autoren: Niels Postulka und Beatrice Fickel, Maximilian Hartmann, Dirk M. Gründing, Maximilian Nau, Tobias Meckel, Markus Biesalski  
Titel: "Changes of meniscus shapes and capillary rise heights under hypergravity"  
Journal: Elsevier Colloids and Surfaces A 610 (2021) 125688
- (3) Autoren: Niels Postulka, Tobias Meckel, Markus Biesalski  
Titel: "Porosity Centrifuge: Determination of Pore Sizes of Swellable Porous Materials under Hypergravity"  
Journal: ACS Langmuir 2021, 37, 29, 8746-8752;

#### Eingereichtes und akzeptiertes Manuskript

- a) Autoren: Niels Postulka, Michelle Seibert, Andreas Geißler, Mathis Fricke, Dieter Bothe, Tobias Meckel, Markus Biesalski  
Titel: „Porosity Centrifuge: Analysis of the Porous Structure of Paper in Contact with Water under Hypergravity Conditions“  
Peer-Reviewed Full Paper for the FRC 17th Pulp and Paper Fundamental Research Symposia 2022 in Cambridge, Accepted, geplante Veröffentlichung in einer Sonderausgabe im open access Journal BioResources DOI: ausstehend

#### Veröffentlichungen als Co-Autor:

- (1) Autoren: Khalil, Adnan ; Schäfer, Felix ; Postulka, Niels ; Stanzel, Mathias ; Biesalski, Markus Andrieu-Brunsen, Annette  
Titel: „Wettability-defined droplet imbibition in ceramic mesopores“  
Journal: Royal Society of Chemistry Nanoscale, 12 (47), S. 24228-24236

Datum...4.8.2022



Referent  
(Prof. Dr. Markus Biesalski)



Co-Referentin  
(Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen)

---

## 10.4. Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war:  
Veröffentlichungen als Erstautor:

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 90%

- (5) Autoren: Niels Postulka, Andreas Striegel, Marcel Krauß, Dario Mager, Dieter Spiehl, Tobias Meckel, Matthias Worgull, Markus Biesalski\*  
Titel: "Combining Wax Printing with Hot Embossing for the Design of Geometrically Well-Defined Microfluidic Papers"  
Journal: ACS Applied Materials & Interfaces, (2019) 4578-4587

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 50%

- (6) Autoren: Niels Postulka und Beatrice Fickel, Maximilian Hartmann, Dirk M. Gründing, Maximilian Nau, Tobias Meckel, Markus Biesalski\*  
Titel: "Changes of meniscus shapes and capillary rise heights under hypergravity"  
Journal: Elsevier Colloids and Surfaces A 610 (2021) 125688

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 95%

- (7) Autoren: Niels Postulka, Tobias Meckel, Markus Biesalski\*  
Titel: "Porosity Centrifuge: Determination of Pore Sizes of Swellable Porous Materials under Hypergravity"  
Journal: ACS Langmuir 2021, 37, 29, 8746-8752;

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 90%

- (8) Autoren: Niels Postulka, Michelle Seibert, Andreas Geißler, Mathis Fricke, Dieter Bothe, Tobias Meckel, Markus Biesalski\*  
Titel: „Porosity Centrifuge: Analysis of the Porous Structure of Paper in Contact with Water und Hypergravity Conditions“  
17th Pulp & Paper Fundamental Research Symposia August 2022 in Cambridge UK, akzeptiertes Manuskript nach erfolgten Peer-Review Prozess im Juli 2022. Das Full Paper wird nach der Konferenz in einer Sonderausgabe des *open-access Journals BioResources* veröffentlicht.

Veröffentlichungen als Co-Autor:

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 15%

- (2) Autoren: Khalil, Adnan ; Schäfer, Felix ; Postulka, Niels ; Stanzel, Mathias ; Biesalski, Markus ; Andrieu-Brunsen, Annette\*  
Titel: „*Wettability-defined droplet imbibition in ceramic mesopores*“  
Journal: Royal Society of Chemistry Nanoscale, 12 (47), S. 24228-24236

(Niels Postulka)