

---

---

# Selektiv adressierbare Grenzflächen in Papier über Faserpräfunktionalisierung

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

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

**Dissertation**

von

**Joanna Judith Mikolei**

Erstgutachterin:

Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2023

---

---

**Tag der Einreichung:**

05. Oktober 2023

**Tag der mündlichen Prüfung:**

27. November 2023

Mikolei, Joanna Judith: Selektiv adressierbare Grenzflächen in Papier über Faserpräfunktionalisierung  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-263961

Tag der mündlichen Prüfung: 27.11.2023

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>







---

**Für alle, die mich auf meinem Weg begleitet haben**

---



---

## Danksagung

---

Nach vier Jahren voller Herausforderungen, Rückschlägen und Erfolgen möchte ich die Möglichkeit wahrnehmen und mich bei allen meinen Weggefährten für ihre unglaubliche Unterstützung bedanken. Ohne euch wären die Herausforderungen unbezwingbar, die Rückschläge um einiges herber und die Erfolge weniger schön zu genießen gewesen. Im Folgenden möchte ich mich detailliert bei euch bedanken und entschuldige mich jetzt schon bei all jenen, die ich vergessen habe.

An aller erste Stelle möchte ich mich bei meiner Doktormutter *Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen* bedanken. Vielen Dank, dass du mir die Möglichkeit gegeben hast meine Promotion unter deiner Anleitung anzufertigen. Danke für das Vertrauen, die Freitagnachmittagsexperimente, das Wiederfokussieren und Fördern. Du hast mich an meine Grenzen und darüber hinausgebracht. Viele Erfahrungen in den letzten vier Jahren, hätte ich ohne deine Unterstützung nicht machen können.

Ebenso möchte ich mich bei *Prof. Dr. Markus Biesalski* für seinen fachlichen Input, den überaus hilfreichen Kommentaren in meinen Manuskripten und die Übernahme des Koreferats bedanken. Danke für die Möglichkeit der Nutzung aller Geräte, den großartigen Weihnachtsfesten und Hirschegg Aufhaltenen, wie auch der schönen Arbeitsatmosphäre.

Ein weiterer Dank gebührt *Prof. Dr. Marcelo Ceolin* für die Möglichkeit ein Teil meiner Forschung am *Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)*, La Plata, Argentinien unter seiner Anleitung durchführen zu können. Neben der unglaublich vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von SAXS hast du mir beigebracht, wie Forschung auf argentinisch geht. *Muchas gracias por todo*. In diesem Zusammenhang möchte ich mich beim Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Finanzierung dieses Forschungsaufenthaltes bedanken.

Ein weiteres Dankeschön gilt allen ehemaligen und aktuellen *Smarties* und *MAPlern* für die gemeinsame Zeit. Dabei gilt insbesondere mein Dank *Laura Despot*, *Robert Lehn*, *Amelia Lösch-Zhang*, *Raheleh Pardehkhorrám* und *Lucy Zhao*. Ihr habt die Tiefs weniger tief erscheinen lassen und hattet immer einen Rat für mich, wenn es mal wieder nicht im Labor wie geplant funktioniert hat. Auch wurde durch euch die Mittags-, Kaffeepausen und Konferenzen zu einem Highlight während meiner Promotionszeit. *Muchas gracias también al Grupo de Soft Matter de La Plata. Gracias por recibirme tan calurosamente a pesar de mis nulos conocimientos de español. Me gustaría dar las gracias especialmente a Estaban Piccinini, Lucía Pizarro y Juan Allegretto. Gracias por compartir los descansos para tomar mate y las visitas a los bares por las tardes. Recordaré especialmente los intensos pero también divertidos días de laboratorio con Agustín en la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) con los Arctic Monkeys alemanes (Kraftklub). Fue un placer idear y poner en práctica nuevos proyectos con ustedes. Gracias a Juan por corregir esta sección.*

---

---

Ebenfalls möchte ich mich bei *Dominik Richter, Tobias Blum, Lukas Neuenfeld* und *Christin Pleitner* bedanken, welche von mir im Laufe meiner Promotion betreut wurden. Danke, dass ihr mich bei der Umsetzung aller Ideen unterstützt habt. Eure Arbeit hat einen großen Anteil an dem Gelingen dieser Dissertation.

Einen großen Anteil an der Dissertation haben ebenfalls *Martina Ewald, Marion Trautmann* so wie *Petra Krause* durch ihre Unterstützung bei dem gefühlt nie enden wollenden Kampf gegen die nicht immer funktionierende Laborinfrastruktur und Bürokratie. Auch möchte ich mich hier bei *Martin Schwarz* und dem Werkstatt-Team für die Umsetzung und Optimierung meiner Ideen bezüglich angepasster Laborgeräte bedanken. Vielen Dank dafür!

Danke *Daniel*. Du weißt genau wofür.

Einen großen Dank schulde ich meiner Familie für die ständige, bedingungslose Unterstützung und Förderung bei allen meinen Entscheidungen. Ihr habt immer hinter mir gestanden und an mich geglaubt, egal welche Ziele ich ins Auge gefasst habe. Vielen Dank für alles.

Insbesondere möchte ich mich auch bei meinem Bruder *Justin* bedanken. Du bist mein längster und treuester Weggefährte. Dein trockener Humor lässt jedes meiner Probleme klein und beherrschbar erscheinen.

Ganz zum Schluss möchte ich mich noch bei meinem Partner und jetzt Ehemann *Peter* bedanken. Du warst im wahrsten Sinne des Wortes während der Promotion mein Fels in der Brandung. Ohne deine unerschütterliche Ruhe und Gelassenheit, dem Talent mich zu beruhigen, so wie dem Wissen meine Ideen in *Solid Edge* zu realisieren, wäre so einiges in meiner Promotion anders verlaufen.

DANKE, DANKE, DANKE

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen in der Zeit von Juli 2019 bis Juli 2023 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits in Publikationen veröffentlicht oder wurden im Rahmen von Vorträgen vorgestellt:

**Wissenschaftliche Publikationen als Erstautorin:**

- [1] J. J. Mikolej, L. Neuenfeld, S. Paech, M. Langhans, M. Biesalski, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, Mechanistic Understanding and Three-Dimensional Tuning of Fluid Imbibition in Silica-Coated Cotton Linter Paper Sheets, *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, 9, 2200064
- [2] J. J. Mikolej, D. Richter, P. Pardehkhorrām, C. Helbrecht, S. Schabel, T. Meckel, M. Biesalski, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Nanoscale pores introduced into paper via mesoporous silica coatings using sol-gel chemistry, *Nanoscale*, 2023, 15, 9094
- [3] J. J. Mikolej, M. Stanzel, P. Pardehkhorrām, R. Lehn, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Fluid flow control in cotton threads with mesoporous silica coatings, *Adv. Mater. Interfaces*, 2023, 2300211
- [4] J. J. Mikolej, C. Helbrecht, J. C. Pleitner, M. Stanzel, R. Pardehkhorrām, M. Biesalski, S. Schabel, A. Andrieu-Brunsen, Single-fibre coating and additive manufacturing of multifunctional papers, *RSC Adv.*, 2024, 14, 14161
- [5] J. J. Mikolej, M. Biesalski, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Local water management in cotton linter papers with silica-based coatings, *Cellulose*, 2024

**Wissenschaftliche Publikationen als Co-Autorin:**

- [1] H. S. Varol, T. Herberger, M. Kirsch, J. Mikolej, L. Veith, V. Kannan-Sampathkumar, R. Brand, C. V. Synatschke, T. Weil, A. Andrieu-Brunsen, Electropolymerization of Polydopamine at Electrode-Supported Insulating Mesoporous Films, *Chemistry of Materials*, 2023, 35, 21, 9192
  - [2] L. Despot, C. Hinduja, R. Lehn, J. Mikolej, T. Richter, K. Köbschall, M. Stanzel, R. Berger, J. Hussong, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Molecular Transport and Water Condensation inside Mesopores with Wettability Step Gradients, *Nanoscale Adv.*, 2023, 5, 6123
  - [3] L. Zhao, J. J. Mikolej, M. Ceolin, R. Pardehkhorrām, L. Czerwenka, A. Andrieu-Brunsen, PEO-b-PNBA in-situ functionalized mesoporous silica films and their light- and pH-controlled ionic mesopore accessibility, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 112923
  - [4] L. Zhao, D. Spiehl, M. C. Kohnen, M. Ceolin, J. J. Mikolej, R. Pardehkhorrām, A. Andrieu-Brunsen, Printing of In Situ Functionalized Mesoporous Silica with Digital Light Processing for Combinatorial Sensing, *Small*, 2024
-

---

### Konferenzvorträge:

- [1] J. J. Mikolej, N. Rath, M. Biesalski, A. Andrieu-Brunsen, Tuning of wettability and fluid flow through sol-gel silica paper hybrid materials, *Sol-Gel Conference 2022 Lyon*, Lyon, Frankreich, 07/2022
- [2] J. J. Mikolej, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Introducing nanoscale pores into complex hierarchical materials by using sol-gel chemistry and evaporation induced self-assembly, *18<sup>th</sup> Zsigmondy Colloquium 2023*, Berlin, Deutschland, 04/2023

### Vorträge in Rahmen von Tagungen und Institutsbesuchen:

- [1] J. J. Mikolej, N. Herzog, A. Andrieu-Brunsen, Selectively designing interfaces in paper via fiber pre-functionalization and sol-gel chemistry, *FIBRE Tagung*, Darmstadt, Deutschland, 02/2020
- [2] J. J. Mikolej, A. Andrieu-Brunsen, Selectively designing interfaces in paper via fiber pre-functionalization and sol-gel chemistry, *FIBRE Tagung*, Darmstadt, Deutschland, 10/2020
- [3] J. J. Mikolej, A. Andrieu-Brunsen, Designing fluid imbibition in paper by using sol-gel chemistry, Universidad Nacional de San Martín, San Martín, Argentinien, 07/2022
- [4] J. J. Mikolej, A. Andrieu-Brunsen, Designing fluid imbibition in paper by using sol-gel chemistry, Soft Matter Laboratory, La Plata, Argentinien, 11/2022

### Posterbeiträge als Erstautorin:

- [1] J. J. Mikolej, L. Neuenfeld, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, Investigation and control of the fluid imbibition in three-dimensional silica-coated cotton linter paper sheets, *ACS 2022 Chicago*, Chicago, USA, 08/2022

### Posterbeiträge als Co-Autorin:

- [1] J. J. Mikolej, L. Neuenfeld, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, Investigation of fluid imbibition in silica-coated cotton linter paper sheets using fluorescence microscopy, *Zellcheming 2022 Wiesbaden*, Wiesbaden, Deutschland, 06/2022
  - [2] D. Richter, J. J. Mikolej, A. Andrieu-Brunsen, Integration of mesopores into paper materials using sol-gel chemistry, *MRS Spring Meeting 2023*, San Francisco, USA, 04/2023
-

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung	vii
Inhaltsverzeichnis	xi
1.....Einleitung und Motivation	1
2.....Stand der Forschung	5
3.....Ziel und Strategie	21
4.....Methoden	25
4.1. Struktureller Aufbau von Cellulosefasern	25
4.2. Herstellung von mesoporösen Silicafilmen über Sol-Gel Chemie EISA basierenden Beschichtungen	29
4.3. Verwendete Analysemethoden zur Bestimmung der Fasereigenschaften wie auch der Fasermodifikation	34
4.3.1. Konfokale Laserrastermikroskopie	35
4.3.1.1. Funktionsweise und Prinzip der Konfokalen Laserrastermikroskopie	35
4.3.1.2. Untersuchung der Silicabeschichtungsverteilung auf einzelnen Papierfaser und im Papier	36
4.3.1.3. Untersuchung der Fluidverteilung während des Imbibitionsprozesses in Baumwollpapieren	39
4.3.2. Gasadsorptionsmessungen	41
4.3.2.1. Theorie der Gasadsorptionsmessungen und die Unterscheidung der sechs unterschiedlichen Isothermen- wie auch der Hystereseschleifentypen	41
4.3.2.2. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller, des Porenvolumens, der Porengröße und Porengrößenverteilung	47
4.3.3. Kleinwinkel-Röntgenstreuung	51
5.....Ergebnisse und Diskussion	55
5.1. Herstellung dreidimensionaler Silicagradienten in Baumwollpapieren und deren Einfluss auf die Benetzungseigenschaften wie auch auf den Fluidtransport	57
5.2. Einzelfasermodifikation über <i>Stir</i> -Coating und anschließende additive Fertigung von multifunktionalen Papieren	73
5.3. Einfluss der Faserstruktur auf die Mesoporenbildung während des Beschichtungsprozesses basierend auf dem <i>Evaporation Induced Self-Assembly</i> (EISA) Prozess	85
5.4. Steuerung von Trocknungs- und Benetzungsprozessen in Baumwollpapieren über silicabasierte Beschichtungen	101
5.5. Kontrollierte Einstellung von Fluidtransport in Baumwollfäden über die Verwendung von silicabasierte Beschichtungen	119
6.....Zusammenfassung der Ergebnisse	131
7.....Anhang	I
Abkürzungsverzeichnis	I
Erklärungen laut Promotionsordnung	V
Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen	VII
Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen	IX
Literaturverzeichnis	XI

---



---

## 1. Einleitung und Motivation

---

Papier besitzt aufgrund seines strukturellen hierarchischen Aufbaus interessante Eigenschaften wie zum Beispiel eine hohe mechanische Stabilität oder den druckfrei auftretenden kapillargetriebenen Fluidtransport. Der Fluidtransport in Papier, welcher sich durch Modifikation der Papierfasern steuern lässt, wird der papiereigenen Porosität mit Poren im Mikro-, Meso- und Makrogrößenbereich zugeschrieben.<sup>1-3</sup> Diese Eigenschaften von Papier eröffnen Möglichkeiten zur Spezialanwendung in unterschiedlichsten Bereichen wie zum Beispiel Sensorik und Diagnostik, oder auch als Substitut von Einwegplastikprodukten wie Verpackungen.<sup>4-7</sup> Bei der Verwendung des Rohstoffs Papier stellen diese möglichen Anwendungen bisher hauptsächlich Nischenprodukte dar. Dahingehend im Jahr 2018 weltweit 419,72 Millionen Tonnen Papier, Karton und Pappe produziert wurden.<sup>8</sup> Deutschland hatte im Jahr 2018 an der weltweiten Produktion mit 22,681 Tausend Tonnen einen Anteil von 0,05 %, womit ein Umsatz von 39,33 Milliarden Euro erwirtschaftet wurde.<sup>9,10</sup> Von der gesamten Produktion entfallen 53 %, und damit der größte Teil der Papierproduktion, auf die Herstellung von Papier, Karton und Pappe für Verpackungen als Verwendungszweck.<sup>9</sup> Darauf folgt mit 34 % die Produktion von grafischen Papieren, zu denen ebenfalls Druckerzeugnisse wie zum Beispiel Zeitungspapiere zählen.<sup>9</sup> Nur 7 % des gesamten Produktionsvolumens entfällt auf Hygienepapiere wie Haushalts- oder Toilettenpapiere und 6 % finden Anwendung im technischen Bereich mit speziellen Anforderungen.<sup>9</sup> Die Verteilung in der Produktion spiegelt sich in dem Papier- und Pappeverbrauch wider. Europaweit entfallen 86 % des Papier- und Pappeverbrauchs auf Pack- sowie Grafikpapiere.<sup>11</sup> Nur 5 % des gesamten Papierverbrauchs werden im Bereich von Spezialanwendungen verwendet (siehe Abbildung 1).<sup>11</sup>

Verteilung des Papier- und Pappeverbrauchs in Europa

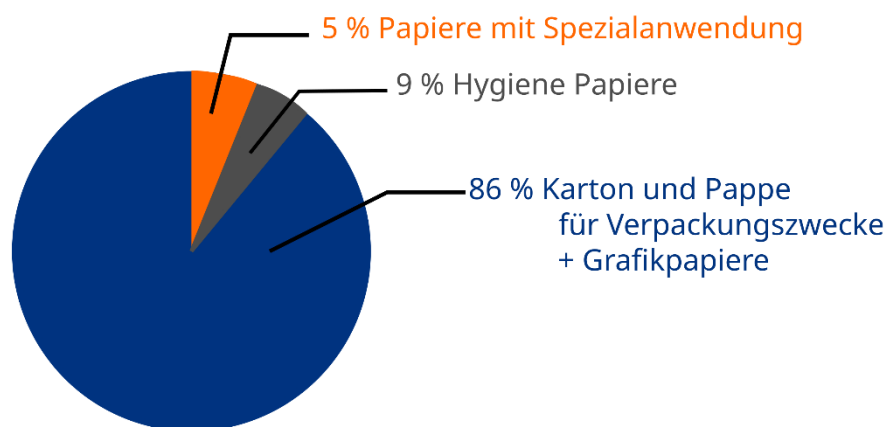


Abbildung 1: Papier- und Pappeverbrauch in Europa aufgeteilt in die Anwendungsbereiche Verpackungen, Grafikpapiere, Hygiene und Papiere mit Spezialanwendung im Jahr 2018.<sup>11</sup>

Diese Zahlen spiegeln ein aktuell sehr eingeschränktes Anwendungsgebiet für das Material Papier in Hightech-Anwendungen wider, obwohl Papier aus nachwachsenden Rohstoffen weltweit produziert werden kann. Dabei

---

besitzen papierbasierte Produkte die Möglichkeit recycelt oder biologisch abgebaut zu werden, wodurch Papier ein großes Potenzial im Bereich Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit aufweist.

Grund für das geringe Produktionsvolumen von Papieren mit Spezialanforderungen ist, dass Papiere als Hightech-Material mit Anwendungen im Bereich Sensorik, Diagnostik oder als Substitutionsmaterial für Einwegplastikverpackungen, zum Beispiel von Lebensmitteln, funktional gestaltet werden müssen. Eine mögliche Funktionalität kann in den wasser-, öl-, und fettabweisenden Eigenschaften beruhen, ohne dass die Stabilität wie auch die Funktionalität der Papierprodukte beeinträchtigt werden, was zum Beispiel für Einweggeschirr aus Papier entscheidend ist. Die selektive Durchlässigkeit von Strahlung wie auch von Gasen und ein gerichteter Feuchtigkeitstransport stellen weitere wichtige Funktionalitäten dar, welche insbesondere bei Verpackungen von Lebensmitteln oder bei der Verwendung als Fassadenverkleidung für nachhaltiges Bauen eine entscheidende Rolle spielen.<sup>6,12-14</sup> Ein weiteres großes Anwendungspotenzial besitzt Papier im Bereich der Entwicklung von schnellen und kostengünstigen Diagnosegeräten, welche auf dem Prinzip der *Point-of-Care* Diagnose (PoC) beruhen und somit eine patientennahe und gesundheitssystemferne Testung ermöglichen.<sup>15-17</sup> Das Konzept papierbasierter PoC Diagnostiktests ist in Form von sogenannten *Lateral Flow Assays* wie zum Beispiel bei Schwangerschaftstests oder Coronaschnelltest schon in die Realität überführt worden und stellt einen vielversprechenden Ansatz zur Entwicklung nach den sogenannten „ASSURED“ Kriterien dar.<sup>18-20</sup> Die „ASSURED“ Kriterien wurden von der WHO formuliert. Darunter werden folgende Anforderungen an Diagnostiktests verstanden: sie müssen kostengünstig (*affordable*), sensitiv (*sensitive*), spezifisch (*specific*), benutzerfreundlich (*user-friendly*), schnell wie auch robust (*rapid and robust*), ohne große Infrastruktur anwendbar (*equipment free*) und kommerziell erhältlich sein (*delivered*).<sup>15,18,21,22</sup> Für die Verwendung von Papier in *Lateral Flow Assays* ist die Kontrolle der Funktionalität in Form des papiereigenen Fluidtransportes ein wichtiger Faktor, da diese die Sensitivität, Selektivität wie auch Schnelligkeit beeinflusst.<sup>23</sup> Aktuell ist die meist verbreitete Variante zur Kontrolle des Fluidtransportes das Einbringen von hydrophoben Barrieren über Wachse oder Polymere. Diese werden durch Bedrucken auf Papier aufgebracht und formen Kanäle, deren Breite variiert werden kann.<sup>7,24,25</sup> Dabei ist der Fluidfluss in schmalen Kanälen schneller als in breiten, solange die treibende Kraft identisch ist. Eine weitere Möglichkeit stellt die Variation der Papierbenetzbarkeit dar, welche über die Modifikation der Papieroberfläche durch zum Beispiel polymerbasierte Beschichtungen erfolgen kann. Nicht nur für papierbasierte Diagnostiktests, sondern für alle beschriebenen potenziellen Anwendungsbereiche von komplex funktionalen Hightech-Papieren wird ein rationales Design der Funktionalität wie der Benetzbarkeit, des Fluidflusses oder der Gaspermeabilität vorausgesetzt. Zur Einstellung der Benetzbarkeit und des Fluidflusses wurden in den bisherigen Arbeiten, auch über *Lateral Flow Assays* hinaus, die Oberflächenchemie wie auch die Oberflächenstruktur der Cellulosefasern gezielt modifiziert. Die papierintrinsische Porosität auf nanoskaliger Ebene wurde dabei in der Regel nicht beachtet. Dabei haben die bisherigen Arbeiten gezeigt, dass sowohl Fluidfluss wie auch die Permeabilität von Gasen in Materialien von deren Porosität abhängen.<sup>26,27</sup> Dies gilt insbesondere, wenn der Analyse des Fluidflusses und der Gaspermeabilität das Lucas-Washburn Modell

---

zugrunde gelegt wird. Die Vernachlässigung der nanoskaligen Papierporosität ist sehr verwunderlich, da Jayme et al. schon 1944 eine Veränderung der Benetzungseigenschaften und der Faserstruktur aufgezeigt und dies als Faserverhornung bezeichnet haben.<sup>28,29</sup> Die Verhornung der Faser geht mit einem irreversiblen Verlust der in der Faser enthaltenen Mesoporen (IUPAC Definition: Durchmesser von 2-50 nm)<sup>30</sup> einher und wirkt sich in einer Reduktion der spezifischen Faseroberfläche aus.<sup>31</sup> Dementsprechend werden zur Realisierung und Integrierung von Funktionalitäten mit Bezug auf Benetzungs- wie auch Permeabilitätskontrolle in Papier intelligente Beschichtungen und Beschichtungsstrategien benötigt, ohne den nachhaltigen Gedanken des Recyclings und biologischer Abbaubarkeit zu vernachlässigen.

Zusammengefasst besitzt Papier ein großes Potenzial zur Verwendung für Spezialanwendungen wie zum Beispiel als Material zur Substitution von Einwegplastik oder im Bereich der Diagnostik sowie Sensorik. Zur Realisierung solcher Anwendungen ist eine gezielte Kontrolle der Benetzbarkeit und der papierintrinsischen Fluidynamik zusammen mit einem tiefgreifenden Verständnis der Interaktion des Papiers und des Fluids, so wie der Papier- und Cellulosefaserporosität essenziell. Vorangegangene Arbeiten unserer Arbeitsgruppe zeigten, dass mit Silicabeschichtungen Mesoporen in Papieren eingefügt und die Benetzbarkeit von Papieren beeinflusst werden können.<sup>32,33</sup> Dabei kann Wasser in Papiere mit einer mesoporösen Silicabeschichtung und uneingeschränkter Porenzugänglichkeit ungehindert eindringen. Wird die Zugänglichkeit durch eine Funktionalisierung der Poren mit Hilfe von Polymeren eingeschränkt, so verändert sich die Benetzungseigenschaft des Papiers und Wasser kann nicht mehr in das Papier imbibieren. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Modifikationen von Papieren über silicabasierte Beschichtungen durchgeführt und deren Bildung in Papier wie auch auf Cellulosefasern sowie deren Einfluss auf die Benetzbarkeit und den Fluidfluss untersucht. Basierend auf den neu gewonnen Erkenntnissen soll eine rationale Weiterentwicklung von Papier zu einem Hightech-Material mit Spezialanwendungen vorangebracht werden.





---

## 2. Stand der Forschung

---

Papier als nachwachsender, wie auch biologisch abbaubarer Rohstoff, der weltweit technisch in großem Maßstab produziert wird, stellt ein günstiges Ausgangsmaterial für eine breite Produktpalette dar. Dabei beschränken sich die aktuell auf dem Markt zu findenden papierbasierten Produkte hauptsächlich auf die Verwendung als einfache Verpackungen oder graphische Papiere, obwohl Papier sich durch eine hohe chemische wie auch mechanische Stabilität auszeichnet. Zusätzlich ist ein kapillar getriebener Fluidtransport aufgrund der stark hierarchisch aufgebauten porösen Struktur des Papiers möglich. Diese Eigenschaften eröffnen dem Rohstoff Papier die Verwendung als Hightech-Material zur Substitution von Einwegplastik, Diagnostik oder Sensorik. In allen potenziellen Anwendungsbereichen, für die komplex funktionale Papiere rational designt werden müssen, ist unter anderem eine gezielt einstellbare Interaktion mit Fluiden essenziell. So können Anwendungen einen kompletten Ausschluss des Fluids, unidirektionale oder unterschiedlich schnelle Fluidflüsse erfordern. Diese Anforderungen können über die lokale Einstellung der Papierbenetzbarkeit realisiert werden. Hier stellt insbesondere die Integration von gegensätzlichen Benetzungseigenschaften (engl.: *Wettability Integration*) in einem Papier in sogenannten Benetzungsmustern (engl.: *Wettability Pattern*) eine große Herausforderung dar (Abbildung 2).<sup>34</sup>

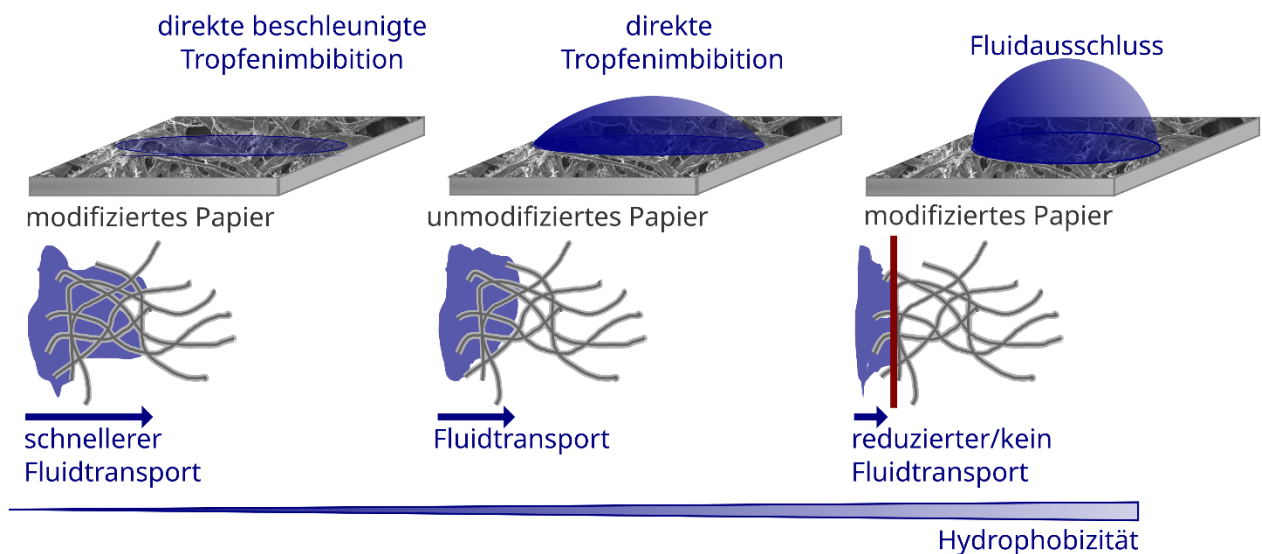


Abbildung 2: Beeinflussung der Benetzbarkeit von Papieren zur beschleunigten, verlangsamten Fluidimbibition wie auch der komplette Wasserausschluss.

Für die gezielte Benetzungskontrolle in Papieren wurden in vorangegangenen Arbeiten unterschiedliche Papiermodifikationsmethoden entwickelt, welche im Folgenden zusammengefasst und näher erläutert werden. Hierbei erfolgt eine Unterteilung in vollumfängliche und lokal aufgelöste Benetzungskontrolle, die dafür verwendeten Methoden, sowie deren Limitierungen zur Herstellung von komplexen und multifunktionalen Papieren.

## Beschichtungsstrategien zur Benetzungskontrolle in Papieren

Die Benetzbarkeit von Papieren wird über zwei Strategien kontrolliert;<sup>35,36</sup> erstens über eine gezielte Änderung der Oberflächenchemie und zweitens über eine Beeinflussung der Oberflächenstruktur auf nanoskaliger Ebene (siehe Abbildung 3). In den meisten Arbeiten zur Benetzungskontrolle von Papieren werden sowohl die Oberflächenchemie wie auch die Oberflächenstruktur modifiziert.<sup>35,36</sup> Die Oberflächenchemie wird dabei durch eine gezielte Minimierung der Oberflächenenergie über das Aufbringen von Beschichtungen in Form von hydrophoben Polymernetzwerken, Wachsen, Fetten, Silanen oder fluorierten Verbindungen beeinflusst.<sup>12,37–39</sup> Dahingegen wird eine Veränderung der Oberflächenstruktur durch die Erhöhung der Rauigkeit<sup>40</sup> erhalten, indem die Oberfläche verätzt<sup>41</sup>, Nanopartikel abgeschieden,<sup>36</sup> oder strukturierte Beschichtungen aufgebracht werden und somit eine hydrophobe Oberfläche erreicht wird.<sup>42</sup> Die Beschichtungen, welche entweder zur Veränderung der Oberflächenchemie oder -struktur führen, können über unterschiedlichste Techniken appliziert werden, auf die ebenfalls an späterer Stelle näher eingegangen wird. Neben der aktiven Funktionalisierung über die Beeinflussung der Oberflächenchemie und -struktur können die Benetzungseigenschaften von Papieren auch durch die Veränderung der Faserstruktur, der sogenannten Verhornung, beeinflusst werden.<sup>29</sup> Verhornung tritt bei dem Trocknungsprozess der Faser auf. Der aktuell postulierte Mechanismus der Verhornung wird in Kapitel 4.1 näher erläutert.

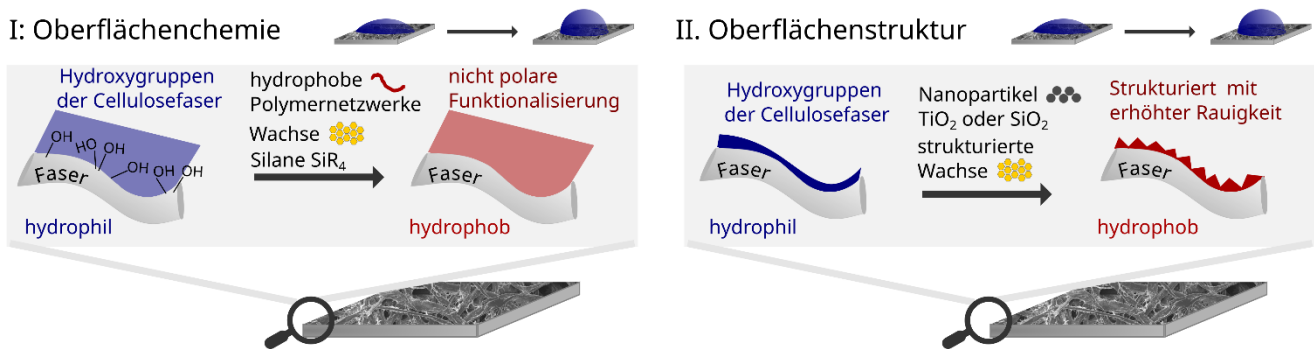


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Benetzbarkeitskontrolle von Papieren über die Veränderung der Papieroberflächenchemie oder -struktur.

Ausgangspunkt vieler Oberflächenmodifikationen stellen die Hydroxylgruppen auf der Faseroberfläche dar (Abbildung 3 links). Mit dem Einbringen von zum Beispiel Trifluormethylgruppen kann die Oberflächenenergie effizient minimiert und somit hydrophobe Benetzungseigenschaften im Papier erzeugt werden. Eine sehr effiziente Methode stellt dabei die Veresterung der auf der Faseroberfläche befindlichen Hydroxylgruppen mit perfluorierten Verbindungen dar.<sup>43–46</sup> Sehr häufig werden dafür fluorhaltige Alkoxysilane wie zum Beispiel Perfluorooctyltriethoxysilan (PFOS) verwendet.<sup>47</sup> Die Funktionalisierung der Papiere kann zum Beispiel über das kurze Eintauchen in eine entsprechende Lösung (siehe Zheng et al.)<sup>48</sup> oder durch das Abscheiden aus der Gasphase erfolgen.<sup>32</sup> Durch die Funktionalisierung der Papieroberfläche mit PFOS konnten Ly et al. deren Oberflächenenergie auf nahezu null reduzieren und somit ein stark hydrophobes Papier mit einem

---

Kontaktwinkel von  $140^\circ$  erzeugen.<sup>47</sup> Die Methode der Hydrophobierung von Papieren mit fluorhaltigen Alkoxysilanen wurde ebenfalls in vorangegangenen Arbeiten dieser Arbeitsgruppe verwendet. Dabei konnte eine Abhängigkeit der Hydrophobierung von der Funktionalisierungszeit festgestellt werden. Erst ab einer Funktionalisierungszeit von 1,5 min kann mit 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyldimethylchlorsilan (PFOMS) ein Kontaktwinkel von über  $80^\circ$  erzeugt werden. Dieser steigt auf über  $100^\circ$  an, wenn 2 min als Funktionalisierungszeit gewählt wird. Neben den hydrophoben Eigenschaften kann mit einer fluorierten Beschichtung sogar eine sogenannte *slippery* Papieroberfläche generiert werden, wie von Glavan et al. gezeigt wurde.<sup>49</sup> Durch das Anwinkeln des funktionalisierten Papiers um  $30^\circ$  perlt ein Fluidropfen leicht von der Oberfläche ab. Aufgrund der sehr guten Hydrophobierungseigenschaften wurden lange Zeit organische Fluorverbindungen wie PFOS oder PFOMS für die Imprägnierung von Papieren oder auch Textilien verwendet. Neuere Erkenntnisse legen nahe, dass diese Fluorverbindungen gesundheitsgefährdend sind und eine Freisetzung dieser in die Umwelt und somit die Verwendung vermieden werden sollen, womit die Fluorierung von Papieren zukünftig voraussichtlich keine adäquate Funktionalisierungsmethode zur Benetzungskontrolle darstellt.<sup>50</sup>

Neben den Fluoralkylsilanen können durch die Beschichtung mit Silica, Silanen oder Polydimethylsiloxanen die Benetzungseigenschaften von Papieren ebenfalls kontrolliert werden.<sup>50</sup> Shenghai et al. erzielten durch eine Polydimethylsiloxanbeschichtung nach einer Beschichtungszeit von einer Minute Kontaktwinkel von bis zu  $124^\circ$ .<sup>51</sup> Mit zunehmender Beschichtungszeit von 5 min wurden hydrophobe Oberflächen mit einem Kontaktwinkel größer  $140^\circ$  und eine Beschichtungsstärke von 165 nm mit transparenten Eigenschaften erzielt.<sup>51</sup> Diese Eigenschaften konnten auch Eduok et al. mit einer Beschichtung aus Siloxan und Polydimethylsiloxan oder Guan et al. mit einer reinen Polydimethylsiloxanbeschichtung erreichen.<sup>52,53</sup> Mit dichten Silicabeschichtungen konnten in vorangegangenen Arbeiten aus unserer Arbeitsgruppe hydrophobe Papiere mit von der Beschichtungsstärke abhängigen Kontaktwinkeln realisiert werden.<sup>32,33</sup> Dabei befindet sich die Beschichtungsstärke jeweils im einstelligen Gewichtsprozentbereich, was im Vergleich zu anderen Beschichtungsmethoden sehr gering ist und sich dementsprechend positiv auf die Wiederverwendung derart beschichteter Papiere auswirken kann. Das Besondere an silicabasierten Beschichtungen ist neben der geringen Beschichtungsstärke, dass der hydrophobe Charakter des Papiers nicht durch die Minimierung der Oberflächenenergie erzeugt wird. Stattdessen nimmt durch die Silicabeschichtung die Oberflächenenergie von nicht beschichtetem Papier nur minimal von  $63.8 \text{ mNm}^{-1}$  auf  $59.2 \text{ mNm}^{-1}$  ab.<sup>33</sup> Aus diesem Grund wird die Änderung in den Benetzungseigenschaften bisher dem sogenannten „Pinning“-Effekt zugeschrieben, welcher zuerst von Hensel et al. erläutert wurde und eine Unterdrückung der Faserquellung wie auch eine Maskierung von Faserbereichen beinhaltet.<sup>54</sup> Eine vollständige mechanistische Erklärung steht noch aus.

Eine weitere Oberflächenmodifizierung zur Benetzungskontrolle in Papieren stellt die Funktionalisierung mit Polymeren dar. Polymere können über elektrostatische Wechselwirkung an der Faseroberfläche anlagern, direkt

---

an die an der Faseroberfläche befindlichen Hydroxylgruppen gebunden werden (engl: *grafting to*), oder Monomere reagieren von den Hydroxylgruppen aus zu Polymeren (engl: *grafting from*). Bei der Oberflächenfunktionalisierung ausgehend von der Faser werden freie radikalische oder kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden wie zum Beispiel die Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT) sowie Atomtransferpolymerisation (ATRP) verwendet. So konnten hydrophobe Papiere über die Funktionalisierung mittels der klassischen Polymere wie Polystyrol oder Polyacrylate erzeugt werden.<sup>37,55,56</sup> Takács et al. verlangsamten die Wasseraufnahme von Papier durch die Polymerisation von Acrylaten auf der Faseroberfläche und erzielten somit einen hydrophoberen Charakter. Dabei konnten Takács et al. zeigen, dass die Polymermenge einen direkten Einfluss auf die Benetzbarkeit des Papiers nimmt, da mit zunehmender Beschichtungsmenge die Imbibitions-geschwindigkeit des Wassertropfens weiter sinkt und somit der hydrophobe Charakter des Papiers zunimmt.<sup>55</sup> Song et al. wiederum konnten über eine Plasma-induzierte Polymerisation von Acrylaten hydrophobe Papiere mit einem statischen Kontaktwinkel größer als 130 ° erzielen und somit einen kompletten Wasserausschluss erreichen.<sup>57</sup> Dabei ist der statische Kontaktwinkel abhängig von der Menge an zur Polymerisation zur Verfügung stehendem Monomer und somit von der Beschichtungsmenge. Die direkte Funktionalisierung der Hydroxylgruppen auf der Faseroberfläche mit Polymeren ist technisch sehr anspruchsvoll. So erfordern einige Polymerisationen inerte Bedingungen, welche zum einen sehr zeitintensiv sind und zum anderen spezielle Laborinfrastruktur benötigen. Dadurch lassen sich Polymerisationen unter inerten Bedingungen teilweise nicht in einen großtechnischen Maßstab überführen.<sup>58</sup> Neben der direkten Funktionalisierung der Hydroxylgruppen können Papierfasern auch über die Anlagerung von Polyelektrolyten funktionalisiert werden. Dies erlaubt die Verwendung von fertig synthetisierten Polymeren und gestaltet die Oberflächenfunktionalisierung weniger technisch anspruchsvoll. Ou et al. haben gezeigt, dass durch eine lagenweise, alternierende Funktionalisierung (engl.: *Layer-by-Layer*) mit dem Polyelektrolyten Poly(allylamin-hydrochlorid) (PAH) und China Clay die Benetzbarkeit von Papieren gezielt eingestellt werden kann.<sup>59</sup> Mit zunehmender Anzahl an Bi-Lagen, eine Bi-Lage besteht aus jeweils einer Lage PHA und China Clay, nimmt die Benetzbarkeit ab. Ab 10-Bi-Lagen weist das Papier einen hydrophoben Charakter auf. Nachteil der lagenweisen Funktionalisierung ist die Notwendigkeit von großen Beschichtungsmengen um einen Effekt im Bezug auf die Benetzbarkeit zu erreichen, was sich wiederum negativ auf die Rezyklierbarkeit des Papiers auswirkt.<sup>60</sup> Eine Reduktion in der Beschichtungsmenge bei der lagenweisen Funktionalisierung mit Polyelektrolyten konnten Yang et al. mit dem Abscheiden einer Bi-Lage bestehend aus kationischer Stärke und anionischem Natriumalginat mit anschließender Trichlormethylsilan Funktionalisierung erzielen.<sup>61</sup> Durch die Funktionalisierung mit Trichlormethylsilan wird die Oberflächenenergie des beschichteten Papiers reduziert, wodurch ein Kontaktwinkel von 156 ° erreicht wird. Mit dem Abscheiden von 5 Bi-Lagen steigt der Kontaktwinkel auf über 160 °. Neben den „klassischen“ Polymeren, welche über die Polymerisation von aus Erdöl gewonnenen Monomeren erzeugt werden, stellen nachhaltige Beschichtungen aus Polysacchariden oder Lipiden ebenfalls eine Möglichkeit zur Benetzungskontrolle dar.<sup>12,60,62</sup> Zum Beispiel verwendeten Ganicz et al. eine auf dem

---

Biopolymer Stärke und Silan basierende Beschichtung zur Herstellung von Papieren mit einem statischen Kontaktwinkel von über 100 °.<sup>63</sup> Mit dieser auf dem Biopolymer Stärke basierenden Beschichtung konnte eine gleichbleibende Benetzbarkeit auch nach mehreren Recyclingzyklen erzeugt werden, welche die Zerkleinerung, Papierherstellung wie auch Beschichtung umfassen. Jandura et al. konnten zeigen, dass über die Veresterung der Hydroxylgruppen auf der Faseroberfläche mit den Fettsäuren Undecylensäure, Undecansäure, Ölsäure und Stearinsäure die Benetzbarkeit von Papieren ebenfalls beeinflusst werden kann.<sup>64</sup> Grund dafür sind die langen unpolaren Kohlenstoffketten der Fettsäuren, welche die Oberflächenenergie des Papiers reduzieren. Dementsprechend ist die Oberflächenenergie und somit die Benetzbarkeit des Papiers von der Kohlenstoffkettenlänge der Fettsäure abhängig. So erzeugt die Veresterung mit Ölsäure, deren Kohlenstoffkette 18 Kohlenstoffatome umfasst, ein stärker wasserabweisendes Papier als die Veresterung mit Undecylensäure, welche im Vergleich nur zehn Kohlenstoffatome lang ist. Vorteil dieser bio-basierten Beschichtungen ist nicht nur der nachhaltige und Ressourcen schonende Ursprung, sondern auch ihre biologische Abbaubarkeit.<sup>[61]</sup>

Mit den oben beschriebenen Beschichtungsmethoden wird die Oberflächenenergie reduziert und somit werden Papiere mit unterschiedlich stark ausgeprägten hydrophoben Eigenschaften erzeugt ( $CA \geq 90^\circ$ ). Bezeichnend ist, dass nur mit der Verwendung von fluoridierten Verbindungen oder großen Beschichtungsmengen annähernd superhydrophobe Benetzungszustände erzielt werden können ( $CA \geq 150^\circ$ ). Dabei sind superhydrophobe Oberflächen von großem Interesse, wenn komplette Wasserbeständigkeit oder selbstreinigende Eigenschaften erzielt werden sollen.<sup>65</sup> Auch kann mit superhydrophoben Beschichtungen das Beschlagen wie auch das Vereisen verhindert werden.<sup>66-68</sup> Aus diesem Grund wird zur Herstellung von superhydrophoben Papieren die Oberflächentextur der Fasern verändert, um die nanoskalige Rauigkeit zu erhöhen (Abbildung 3 rechts). Dies gelingt über das Abscheiden von Nanopartikeln wie zum Beispiel  $SiO_2$  oder  $TiO_2$ , sowie der Applikation von sich selbst strukturierenden (engl.: *self-assembly*) Beschichtungen.<sup>69-72</sup> Ogihara et al. wie auch Zhang et al. konnten über die Abscheidung von hydrophoben  $SiO_2$  Nanopartikeln superhydrophobe Papiere mit Kontaktwinkeln größer als  $150^\circ$  erzeugen.<sup>71,73</sup> Die Funktionalisierung der  $SiO_2$  Partikel erfolgte bei Ogihara mit Dodecyltrichloridgruppen und bei Zhang mit Chlorotrimethylsilan. Ogihara et al. konnten über die Verwendung der mit Dodecyltrichloridgruppen funktionalisierten, hydrophoben  $SiO_2$  Partikel die Benetzbarkeit von hydrophob zu superhydrophob über die Beschichtungsmenge variieren.<sup>71</sup> Zusätzlich zeigten Zhang et al., dass die Beschichtung in einer Temperaturspanne von  $-2^\circ C$  bis  $+80^\circ C$  wärmestabil wie auch unter mechanischer Belastung robust ist.<sup>73</sup> Wang et al. verwendeten im Gegensatz zu Ogihara und Zhang Hexadecyltrimethoxysilan für die Funktionalisierung der  $SiO_2$  Nanopartikel.<sup>72</sup> Durch die lange, unpolare Kohlenstoffkette des Hexadecyltrimethoxysilans wird ebenfalls die Oberflächenenergie reduziert, wodurch Papiere mit superhydrophoben Benetzungen und selbstreinigenden Eigenschaften erhalten werden. Zur Fixierung der Nanopartikel auf der Papieroberfläche, für eine stabile Immobilisierung, wurde in der Arbeit von Yang et al. vor dem Aufbringen der  $SiO_2$  Partikel das Papier mit dem kationischen Polyelektrolyten Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PolyDADMAC) beschichtet.<sup>74</sup> Durch die positive Ladung der

---

Polymerbeschichtung und der negativen Ladung der SiO<sub>2</sub> Nanopartikel werden diese auf der Papieroberfläche immobilisiert. Die Funktionalisierung mit PolyDADMAC und den SiO<sub>2</sub> Nanopartikeln resultiert in einem hydrophoben Papier mit einem Kontaktwinkel von 110 °. Im nächsten Schritt werden die SiO<sub>2</sub> Partikel fluoriert, wodurch der Kontaktwinkel auf 155 ° weiter ansteigt und ein Papier mit superhydrophober Benetzbarkeit erhalten wird. Neben der auf elektrostatischen Wechselwirkungen basierenden Vernetzung durch Polyelektrolyte können Nanopartikel auch mit vernetzenden Gruppen auf der Papierfaser immobilisiert werden. In der Arbeit von Jiang et al. erfolgte die Beschichtung mit dem hydrophoben Block-co-Polymer Hexafluorobutylmetacrylat-3-trimethoxymethylsilylpropylmethacrylat (PHFMA-co-TSPM).<sup>70</sup> Die Polymerbeschichtung führt erstens zur Reduzierung der Oberflächenenergie und stellt zweitens eine Verbindung zwischen der Papierfaser und den SiO<sub>2</sub> Partikeln dar, wobei mit dieser Funktionalisierungsstrategie erst durch die Funktionalisierung mit SiO<sub>2</sub> Partikeln und der dadurch erhöhten Oberflächenrauigkeit superhydrophobe Benetzungseigenschaften erzeugt werden. Zusätzlich besitzt diese Beschichtung eine hohe mechanische Stabilität, wie auch eine gute Transparenz und selbstreinigende Eigenschaften. Gashti et al. haben für die Verbindung zwischen der Papierfaser und den SiO<sub>2</sub> Partikeln die vernetzende 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure verwendet und abhängig von der Menge abgeschiedener SiO<sub>2</sub> Partikel Papiere mit Kontaktwinkeln von 127 ° oder 132 ° erhalten.<sup>75</sup> Als vernetzende Verbindungen können ebenfalls Polydimethylsiloxane oder Stärke verwendet werden, wie es in den Arbeiten von Söz et al. oder Chen et al. gezeigt wurde.<sup>69,76</sup> Dabei stellt insbesondere das Biopolymer Stärke einen interessanten Ansatz zur Fixierung von Nanopartikeln auf Papierfasern im Hinblick auf Nachhaltigkeit und Bioabbaubarkeit dar.<sup>69,77,78</sup>

Im Vergleich zur Verwendung von Nanopartikeln zur Erhöhung der Oberflächenrauigkeit sind Oberflächenmodifikationen mit sich strukturierenden Verbindungen wie Wachsen weniger geläufig.<sup>79,80</sup> Ein Beispiel für die Verwendung von Wachsen zur Herstellung von hydrophoben Papieren ist die Arbeit von Zhang et al.<sup>42</sup> Für die Veränderung der Papieroberflächentextur wird eine Mischung aus Bienen- und Carnaubawachs aufgebracht. Durch das anschließende Tempern formen sich Strukturen im submikrometer Bereich. Durch die Variation der Verhältnisse zwischen den zwei Wachssorten, wie auch der Temperaturen während des Temperns konnten die sich ausbildenden Strukturen beeinflusst und somit Benetzungszustände von hydrophob über superhydrophob bis hin zu Lotusblüten-Eigenschaften eingestellt werden.

### **Beschichtungsapplikation mit dem Ziel der Integration von gegensätzlichen Benetzungseigenschaften**

Für die Applizierung der Beschichtungen zur Veränderung der Oberflächenchemie oder der Oberflächenstruktur werden Techniken wie das Tauch (engl.: *Dip*)<sup>33-</sup>, Sprüh (engl.: *Spray*)<sup>81-</sup>, Dreh (engl.: *Spin*)<sup>81-</sup> oder Rollbeschichten (engl.: *Roll-Coating*)<sup>82</sup> verwendet. Mit diesen Beschichtungstechniken wird eine umfassende Modifizierung des Papiers erhalten, indem die Beschichtung die Papieroberfläche komplett bedeckt und somit eine einheitliche Benetzbarkeit erzeugt wird. Gegensätzliche, lokal aufgelöste Benetzbarkeiten in Benetzungsmustern lassen sich

---

dementsprechend mit diesen Beschichtungstechniken schwer oder überhaupt nicht realisieren und können somit nicht für die Herstellung von Hightech-Papieren verwendet werden. Aktuell werden einseitige Beschichtungen zur Herstellung von Barrieren zum Beispiel durch das Aufbringen von Polypropylen- oder Polyethylenfolien erzeugt.<sup>35,83</sup> Diese Kompositmaterialien weisen hervorragende Barriereigenschaften auf, sind aber schwierig zu recyceln. Eine weitere Methode zur einseitigen Modifizierung und somit zur Erzeugung von Papieren mit gegensätzlicher Benetzungseigenschaft in Form von Janus-Membranen entwickelten Xu et al.<sup>84</sup> Diese Methode besteht aus einem zweistufigen Vorgehen, bei dem im ersten Schritt das Papier mit hydrophoben SiO<sub>2</sub> Partikeln beschichtet wird. Im zweiten Schritt wird eine hydrophile Papierseite durch eine seitenspezifische Plasmabehandlung hergestellt. Söz et al. konnten ebenfalls Papiere mit Janus-artiger Benetzbarkeit durch das einseitige Aufbringen einer dünnen und vernetzten Polydimethylsiloxanbeschichtung mit anorganischen Partikeln realisieren.<sup>76</sup> Weiterhin wurden in Vorarbeiten unserer Gruppe Papiere mit hydrophiler und hydrophober Seite durch die Migration der silicabasierten Beschichtung während der Nachbehandlung erhalten.<sup>85</sup> Erste Arbeiten zur Herstellung von Papieren mit lokal begrenzter Funktionalisierung mit einfachen Benetzungsmustern wurden durch das Drucken von festen Wachsen auf Papier realisiert. Nach dem Abscheiden auf der Papieroberfläche wird im nächsten Schritt das Wachs durch Erhitzen geschmolzen, wodurch das flüssige Wachs in den kompletten Querschnitt des Papiers infiltrieren kann.<sup>33</sup> Mit der Wachsbeschichtung können hydrophobe Bereiche, wie zum Beispiel Barrieren oder Pfeiler, im Papier erzeugt werden.<sup>87-91</sup> Diese Technik erlaubte Rattanarat et al. die Herstellung eines papierbasierten Sensors, welcher kolorimetrisch wie auch elektrochemisch quantitativ Metalle detektieren kann.<sup>92</sup> Chen et al. hingegen realisierten durch das Aufdrucken von Wachsbarrieren ein auf papierbasierendes Immunassay zur Detektion eines Biomarkers für *Staphylococcus aureus*,<sup>93</sup> ein Bakterium, welches Infektionen wie beispielsweise Lungenentzündungen verursacht. Im Gegensatz dazu verwendeten Rivas et al. mit Wachs aufgedruckte hydrophobe Pfeiler, um den Fluidfluss im Papier zu reduzieren und um zusätzlich Strömungsturbulenzen zu erzeugen, wodurch eine bessere Durchmischung und Verteilung des Fluids erreicht wurde.<sup>94</sup> Ein großer Nachteil des Wachsdruckers, insbesondere bei der Herstellung von papierbasierten Detektions- und Sensorsystemen, ist die limitierte Auflösung aufgrund des Schmelz- und Infiltrationsprozesses. Durch die Verwendung von Siliconen zur Herstellung von lokal aufgelösten hydrophoben Bereichen wird der Schmelz- und Imbibitionsprozess umgangen. So konnten Bruzewicz et al. durch die Verwendung von Polydimethylsiloxan als Tinte und einem einfachen Plotter, bestehend aus einer an einer Glaspipette befestigten Nadel, hydrophobe Barrieren mit einer Auflösung von 1 mm erzeugen und somit ein einfaches Glucose Assay herstellen.<sup>50</sup> Durch die Verwendung von simplen Tintenstrahldruckern und siloxanbasierter Tinte konnten Rajendra et al. hydrophobe Strukturen auf Papieren erzeugen, welche eine verbesserte Auflösung besitzen.<sup>95</sup> Die Auflösung mit dem Tintenstrahldrucker stellt nicht nur eine Verbesserung zu dem einfachen Plotter da, sondern übertrifft die der herkömmlichen Wachsdrucker. Abbildung 4 stellt die Wachsdrucker-Technik der Tintenstrahldrucker-Technik gegenüber und zeigt die einzelnen Schritte der Beschichtung zusammen mit dem Druckergebnis.

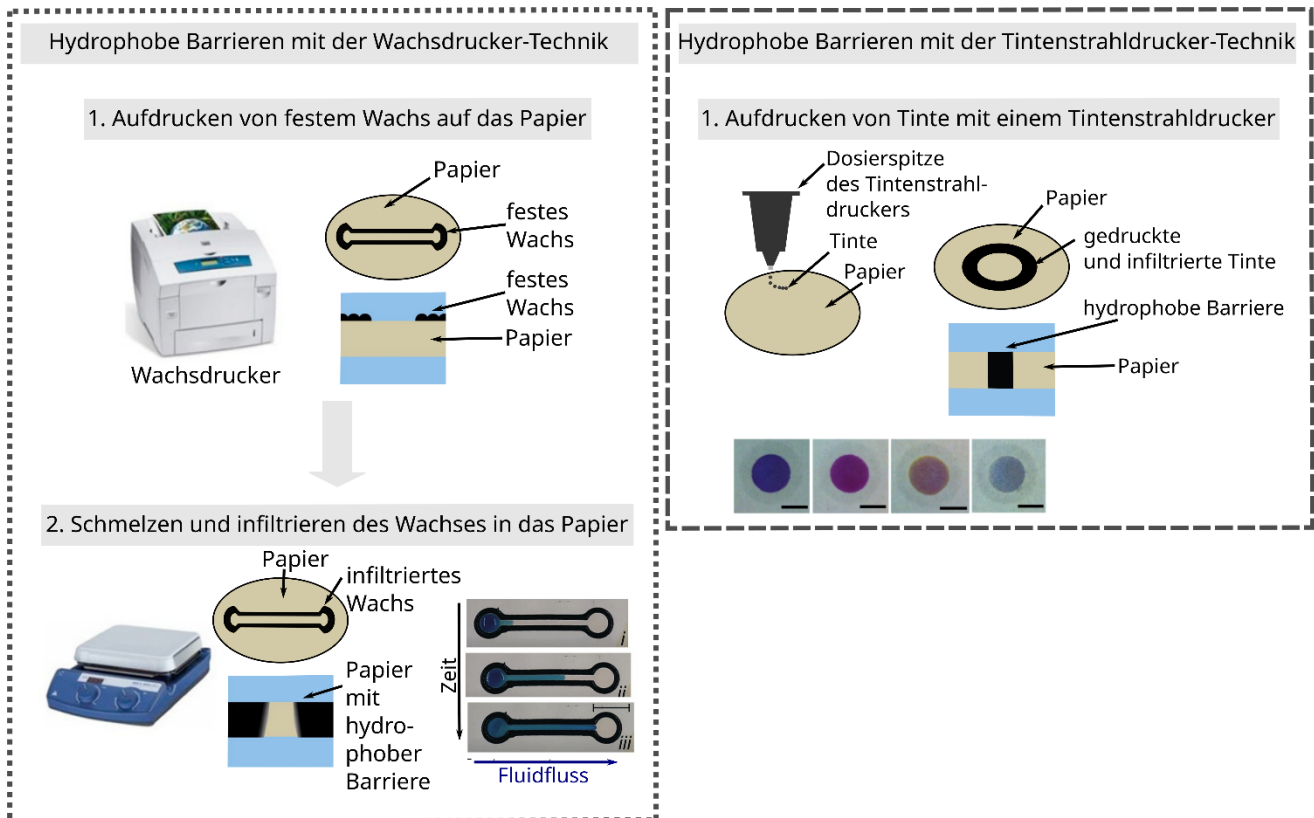


Abbildung 4 links: Herstellung von hydrophoben Barrieren in Papier über die Wachsdrucker-Technik. Bei dieser Technik wird im ersten Schritt festes Wachs mit einem Drucker auf das Papier aufgebracht, das im nächsten Schritt auf einer heißen Platte geschmolzen wird. Durch das Schmelzen kann das Wachs in das Papier eindringen und so eine Barriere ausbilden. rechts: Vorgehensweise der Tintenstrahldrucker-Technik. Dafür wird über eine Dosierspitze eine flüssige, hydrophobe Tinte auf das Papier aufgetragen. Die Tinte dringt direkt in das Papier ein und bildet eine hydrophobe Beschichtung aus.<sup>1,86,96</sup> [Adapted with permission from *Analytical Chemistry*, 2015, 87, 19, 9094; Copyright 2015; American Chemical Society. *Analyst*, 2014, 139, 6361; Copyright 2014, Royal Society of Chemistry. *Langmuir*, 2014, 30, 7030; Copyright 2014; American Chemical Society This is an unofficial adaptation and ACS/RCS has not endorsed the content as well as the context of its use]

Neben der Verwendung von siloxanbasierter Tinten können mittels Tintendrucker auch Tinten aus  $\text{SiO}_2$  Nanopartikeln abgeschieden werden. Durch das Drucken von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel Tinte konnten Zhang et al. hydrophobe Strukturen mit einer Auflösung von  $600 \mu\text{m}$  erzeugen, indem die Oberflächenrauheit lokal begrenzt erhöht wurde.<sup>96</sup> Neben dem Bedrucken mit Wachsen oder  $\text{SiO}_2$  Partikeln lassen sich über Lithographie Benetzungsmuster erzeugen. Bretel et al. haben zur Herstellung von Benetzungsmustern Lithographie in Kombination mit UV-vermittelter Schwefel-X-Ligation verwendet.<sup>97</sup> Nargang et al. hingegen realisierten hydrophobe Benetzungsmuster in Papieren durch eine lokal begrenzte Aushärtung der Silanbeschichtung.<sup>98</sup> Mittels vollständiger Hydrophobierung und anschließender lokal begrenzter UV/Ozon Behandlung konnten Zhang et al. hydrophile Bereiche im Papier gestalten.<sup>99</sup> Diese unterschiedlichen Methoden zur Gestaltung von gegensätzlichen wie auch lokal aufgelösten Benetzbarkeiten in rational designten Benetzungsmustern ermöglichen jedoch keine Benetzungskontrolle in allen drei Papierdimensionen, welche für komplexe Analysefragestellungen benötigt werden. Aktuell werden für mehrstufige papierbasierte Immuntests zum Beispiel sogenannte Origami- oder Sudoku-papierbasierte-Tests verwendet. Solche Origami- oder Sudoku-Tests



---

besitzen ein komplexes Design von unterschiedlichen Applikations- und Detektionsbereichen und erfordern ein sehr präzises Falten, um die entsprechenden Bereiche des Sensors in Kontakt zu bringen.

Die gängigen Strategien zur Kontrolle der Benetzungseigenschaften von Papieren über die gezielte Modifizierung der Oberflächenchemie oder Oberflächenstruktur werden auf vorab hergestellte Papiere angewendet. Dies führt zu einer Limitierung in den zu realisierenden Benetzungsmustern und insbesondere in der Herstellung von Benetzungsgradienten innerhalb aller Papierdimensionen. Grund dafür ist eine Wissenslücke im Hinblick auf die Beschichtungsverteilung innerhalb des Papiers und wie diese aktiv beeinflusst werden kann. Erst in neueren Arbeiten wird die Beschichtungsverteilung in Papieren mit hochauflösenden Mikroskopietechniken näher untersucht. So konnten Janko et al. durch die Verwendung von Konfokaler Laserrastermikroskopie (engl.: *Confocal Laser Scanning Microscopy*; CLSM) die Verteilung von fluorophormarkierten Co-Polymeren in Papieren untersuchen, welche über *Dip-Coating* aufgebracht wurden.<sup>100</sup> Dabei konnte eine überwiegende Agglomeration des Polymers an den Faser-Faser Kontaktpunkten festgestellt werden, was die verbesserten mechanischen Eigenschaften des beschichteten Papiers nach dem Kontakt mit Wasser erklären kann. Nau und Herzog et al. haben ebenfalls mit CLSM die Verteilung der mit Rhodamine B markierten Silicabeschichtung in Papier untersucht, welche über *Dip-Coating* appliziert wurde. Eine graduelle Beschichtungsverteilung entlang der Papierdicke konnte dabei festgestellt werden, womit die Janus-artigen Benetzungseigenschaften erklärt wurden.

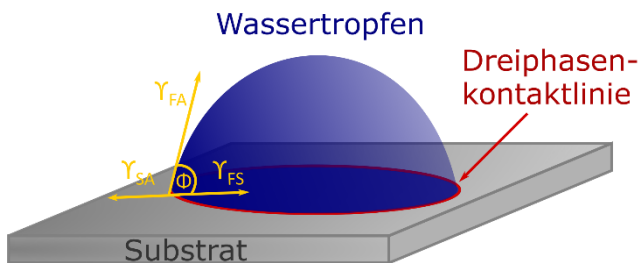
Für die Weiterentwicklung von Papier hin zu einem Hightech-Material mit Verwendung als Substitutionsmaterial für Einwegplastik oder im Bereich der Diagnostik wie auch der Sensorik erfordert es eine gezielte Kontrolle der Benetzbarkeit in allen Papierdimensionen. Die aktuell verwendeten Strategien basieren auf der Veränderung der Oberflächenchemie und Oberflächenstruktur durch das Aufbringen von Beschichtungen über verschiedene Techniken, welche alle in der Kontrolle über die Beschichtungsverteilung limitiert sind. Dabei sind genaue Kenntnisse über die Beschichtung innerhalb des Papiers essenziell für das gezielte Design und die Integration von unterschiedlichen Benetzungseigenschaften. Daraus ergibt sich die erste Forschungsfrage dieser Dissertation, welche lautet:

**Wie lassen sich die Beschichtungsverteilung und somit die Benetzungseigenschaften innerhalb aller Papierdimensionen kontrollieren und somit rational designen?**

### **Benetzungsmodelle zur Charakterisierung der Papierbenetzbarkeit**

Wie bereits beschrieben ist ein übergeordnetes Ziel bei der Anwendung der verschiedenen Beschichtungsmethoden die Kontrolle über die Interaktion von Flüssigkeiten mit Papier. Dies kann über den Erhalt des hydrophilen Charakters bis hin zum kompletten Ausschluss von Wasser führen und wird über die Veränderung der intrinsischen Benetzungseigenschaften von Papier erreicht. Auf makroskopischer Ebene wird das Maß der Benetzbarkeit von Oberflächen mit einer Flüssigkeit über den sogenannten Kontaktwinkel

definiert.<sup>101,102</sup> Dabei lässt sich der Kontaktwinkel über die drei Oberflächenspannungen (flüssig-gas ( $\gamma_{FA}$ ), fest-gas ( $\gamma_{SA}$ ) und fest-flüssig ( $\gamma_{FS}$ )) herleiten, welche sich an der Dreiphasenkontaktlinie von einem Wassertropfen auf einer reinen, festen, chemisch homogenen sowie unstrukturierten Oberfläche treffen und im Kräftegleichgewicht stehen (Abbildung 5). Dieser Zusammenhang spiegelt sich in der Young-Gleichung wider (siehe Gleichung 1). Dementsprechend wird auch vom Young-Kontaktwinkel gesprochen.<sup>103</sup>



$$\cos \Phi_Y = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{FS}}{\gamma_{FA}} \quad (1)$$

Abbildung 5: Ein Tropfen, der eine reine, feste, chemisch homogene so wie unstrukturierte Oberfläche benetzt und dadurch eine Dreiphasenkontaktlinie (rot) ausbildet.

mit:

$\Phi_Y$	Young Kontaktwinkel	°
$\gamma_{FA}$	Oberflächenspannung an der Flüssigkeits-/Luftgrenzfläche	Nm <sup>-2</sup>
$\gamma_{SA}$	Oberflächenspannung an der Feststoff-/Luftgrenzfläche	Nm <sup>-2</sup>
$\gamma_{FS}$	Oberflächenspannung an der Feststoff-/Flüssigkeitsgrenzfläche	Nm <sup>-2</sup>

Basierend auf dem Kontaktwinkel lassen sich Benetzungseigenschaften in folgende vier Kategorien unterteilen:

- |    |                |                         |
|----|----------------|-------------------------|
| 1. | superhydrophil | $\Phi_Y < 10^\circ$     |
| 2. | hydrophil      | $\Phi_Y < 90^\circ$     |
| 3. | hydrophob      | $\Phi_Y \geq 90^\circ$  |
| 4. | superhydrophob | $\Phi_Y \geq 150^\circ$ |

Die meisten, auf ihre Benetzbarkeit hin zu untersuchenden Materialien, sind nicht glatt und ideal homogen. Dies führt zu unterschiedlichen Werten für den fortschreitenden (engl.: *advancing*) und rückschreitenden (engl.: *receding*) Kontaktwinkel. Dabei handelt es sich um sogenannte dynamische Kontaktwinkel, welche durch das Vergrößern (fortschreitender Kontaktwinkel,  $\Phi_{Adv}$ ) und das Verkleinern (rückschreitender Kontaktwinkel,  $\Phi_{Rec}$ ) der Kontaktfläche zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper entstehen.<sup>104</sup> Dies kann erreicht werden, indem das Tropfenvolumen für den fortschreitenden Kontaktwinkel konstant langsam erhöht wird. Dadurch nimmt das Tropfenvolumen zu und somit auch die Kontaktfläche zwischen dem Tropfen und der zu untersuchenden Oberfläche, wodurch eine Verschiebung der Dreiphasenkontaktlinie erzeugt wird. Für den rückschreitenden

Kontaktwinkel wird das Tropfenvolumen konstant reduziert, wodurch sich der Kontaktwinkel ebenfalls minimiert (Abbildung 6). Bei dem fortschreitenden Kontaktwinkel wird die Benetzungsdynamik auf einem trockenen wie auch noch nicht benetzten Substrat untersucht, wohingegen dies bei dem rückschreitenden Kontaktwinkel auf einer bereits benetzten Oberfläche erfolgt. Bei beiden Prozessen werden der fortschreitende und rückschreitende Kontaktwinkel bestimmt, was als Kontaktwinkelhysterese  $\Delta\Phi$  bezeichnet wird und durch Oberflächenrauheit- wie auch -heterogenität verursacht wird.<sup>105,106</sup>

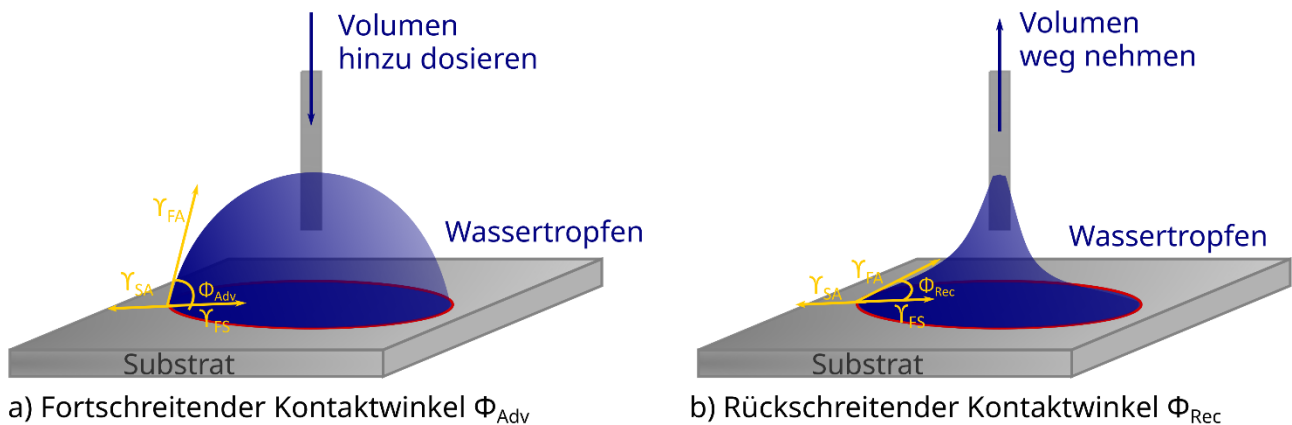


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Vorgangs zur dynamischen Kontaktwinkelbestimmung, in dem für den fortschreitenden Kontaktwinkel ( $\phi_{Adv}$ ) das Tropfenvolumen erhöht und für den rückschreitenden Kontaktwinkel ( $\phi_{Rec}$ ) das Tropfenvolumen reduziert wird. Durch die Vergrößerung des Tropfenvolumens nimmt die Kontaktfläche zwischen dem Tropfen und dem Substrat zu, wohingegen die Kontaktfläche bei der Reduzierung des Tropfenvolumens abnimmt.

Die Benetzbarkeit von strukturierten, wie auch chemisch heterogenen Oberflächen wird mit den Modellen nach Wenzel und Cassie-Baxter beschrieben. Benetzt der Tropfen die Oberfläche vollumfänglich, befindet sich der Tropfen im Wenzel Zustand. Liegt der Tropfen hingegen nur auf den Spitzen der strukturierten Oberfläche auf, sodass Luft unter dem Tropfen eingeschlossen wird, wird vom Cassie-Baxter Zustand gesprochen. Dabei ist sowohl im Wenzel- als auch im Cassie-Baxter-Zustand der Kontaktwinkel von Tropfenform und -volumen wie auch von äußeren Kräften unabhängig. Die Benetzung der Oberfläche durch einen Tropfen kann in einer Mischung aus dem Wenzel und Cassie-Baxter-Zustand erfolgen. Dabei wird unter dem Tropfen ebenfalls Luft eingeschlossen, während die Oberfläche partiell benetzt ist.<sup>107,108</sup>

Bei Papieren handelt es sich weder um glatte noch um chemisch homogene Materialien. Vielmehr stellt Papier bestehend aus einem Fasernetzwerk ein chemisch heterogenes wie auch auf unterschiedlichen Längenskalen poröses und quellbares Material dar.<sup>109</sup> Dies führt nicht nur zu einer schnellen Imbibition von Wassertropfen, wenn diese auf der Oberfläche des Papieres abgesetzt werden, sondern auch zu einem pumpfreien Transport von Flüssigkeiten aufgrund von Kapillarkräften. Diese basieren auf der hierarchischen Struktur und der intrinsischen Porosität des Papieres. Der kapillar getriebene Fluidtransport, wie auch dessen Beeinflussung durch zum Beispiel Beschichtungen zur Benetzungskontrolle, werden in der Literatur überwiegend mit der Lucas-Washburn Beziehung (Gleichung 2) beschrieben.<sup>110</sup> Für die Herleitung der Lucas-Washburn Gleichung wird angenommen, dass das poröse System aus gebündelten zylindrischen, unveränderlichen Rohren mit einem

konstanten Zylinderdurchmesser besteht. Es liegen glatte Oberflächen ohne Mikro- oder Nanostrukturen vor, welche einen konstanten statischen Kontaktwinkel besitzen. Die Zylinder werden mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit durchströmt ohne Turbulenzen, welche zu Durchmischungen der laminar fließenden Fluidschichten führen können. Ebenfalls setzt die Lucas-Washburn Gleichung voraus, dass keine etwaigen Verdampfungseffekte auftreten.<sup>111-115</sup>

$$L(t) = \sqrt{\frac{\gamma \cdot D \cdot t \cdot \cos \phi}{2 \cdot \eta}} \quad (2)$$

mit:

$L$	Laufstrecke des Fluids	cm
$\gamma$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit	Nm <sup>-2</sup>
$D$	durchschnittlicher Porendurchmesser	m
$t$	Zeit	s
$\phi$	Kontaktwinkel	°
$\eta$	Viskosität	Nsm <sup>-2</sup>

Eine gängige experimentelle Untersuchung des Fluidtransportes in Papieren stellt die makroskopische Verfolgung der Fluidfront in einem Papierstreifen mit anschließender Auftragung der Laufstrecke gegen die Wurzel der Zeit dar. Die experimentellen Ergebnisse spiegeln größtenteils das Lucas-Washburn Modell wider.<sup>116,117</sup> Doch dies ist nicht immer gegeben, weswegen die Gültigkeit der Lucas-Washburn Gleichung insbesondere in Zusammenhang mit porösen und quellbaren Materialien wie Papier infrage gestellt wird.<sup>89</sup> Grund dafür ist, dass die intrinsische Papierporosität die initiale Benetzung beeinflussen kann. Zusätzlich tritt in Papieren Faserquellung auf, was eine Vorhersage des Fluidflusses in modifizierten Papieren erschwert und somit ein gezieltes Design von Papieren im Hinblick auf Benetzung und Fluidfluss verkompliziert.<sup>89</sup> Aus diesem Grund ist es essenziell, nähere Informationen über die Fluid-Faser Interaktion, das Auftreten von Faserquellung wie auch die Fluidverteilung während des Fluidtransportes durch das Papier zu erhalten. Dies wird insbesondere wichtig, wenn aktiv die Oberflächenchemie und -struktur durch Beschichtungen modifiziert wurde. Daraus ergibt sich die zweite Forschungsfrage dieser Dissertation, welche lautet:

**Wie sieht die Fluid-Faser-Beschichtungs-Interaktion aus und wie lässt sich die Fluidverteilung im Papier durch Beschichtungen steuern?**

### **Design der nanoskaligen Porosität von Papier und deren Funktionalisierung**

Nach der Lucas-Washburn Gleichung ist neben der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, dem Kontaktwinkel und der Viskosität, der durchschnittliche Porendurchmesser entscheidend für die Beschreibung der kapillaren Strömung in mesoporösen Materialien.<sup>111,112</sup> Aus diesem Grund ist für die Einstellung des Fluidtransports in

---

Papieren, neben der Kontrolle der Benetzbarkeit über die unterschiedlichen Beschichtungsstrategien, der durchschnittliche Porendurchmesser eine Stellschraube. Insbesondere der papierintrinsic Porosität und der Beeinflussung dieser durch den Papierherstellungsprozess oder der Modifizierung mittels Beschichtungen wird aktuell wenig Beachtung geschenkt. Dabei haben Jayme et al. schon 1963 einen Zusammenhang zwischen der Veränderung des Faserfeinbaus mit der Fasertrocknung aufgezeigt und dies auf den von ihm 1944 beschriebenen Prozess der Verhornung zurückgeführt.<sup>28,29</sup> Die Verhornung und somit das Trocknen der Faser führt zu einem verringerten Wasserrückhaltevermögen (WRV) und zu einer Veränderung der Faserbenetzbarkeit. Nähere Erläuterungen zu dem Prozess der Vorhornung folgen im Kapitel 4.1. Die Veränderung der Faserbenetzbarkeit durch Trocknungsprozesse, welche auf die Verhornung der Faserstruktur zurückgeführt wird, wurde von Lovikka et al. mittels dynamischer Wasserdampfsorption näher untersucht.<sup>118</sup> Dafür wurden die Fasern einer von 0 % auf 90 % zunehmender, wie auch umgekehrt abnehmender relativer Luftfeuchtigkeit in mehreren Zyklen ausgesetzt und dabei die adsorbierte Wassermenge detektiert. Mit zunehmender Anzahl der Luftfeuchtigkeitszyklen nahm die Menge an adsorbiertem Wasserdampf ab, was für eine Zunahme des hydrophoben Charakters der Faser und der voranschreitenden Verhornung spricht.<sup>118</sup> Der Einfluss der Trocknung auf die Faserstruktur wurde ebenfalls von Lovikka et al. mit Fokus auf die spezifische Oberfläche sowie auf die Porengröße und Porengrößenverteilung untersucht.<sup>31</sup> Dabei haben Lovikka et al. festgestellt, dass die spezifische Oberfläche von noch nie getrocknetem Faserstoff (engl.: *Never dried pulp*) durch Trocknungsvorgänge irreversibel reduziert wird. Mit Stickstoff-Gasadsorptionsmessung konnten Lovikka et al. die Reduktion der spezifischen Papieroberfläche auf den Kollaps von Mesoporen während der Dehydrierung und Trocknung zurückführen, welcher nach Cichosz et al. auf eine Kombination von Kapillarkräften und der Oberflächenspannung von Wasser zurückzuführen ist.<sup>31,119</sup> Die strukturelle Änderung der Faser mit Fokus auf der fasereigenen Porosität und Strategien zum Erhalt der intrinsic Papierporosität werden ebenfalls nähergehend im Kapitel 4.1 erläutert. In aktuellen Arbeiten mit Fokus auf Porenraumgestaltung in Papieren werden Poren im Nanometergrößenbereich durch das Einführen von metallorganischen Gerüstverbindungen (engl.: *Metal-organic frameworks*, MOFs) oder porösen Nanopartikeln, zum Beispiel SiO<sub>2</sub> Partikeln wie SBA-15, in Papieren erzeugt.<sup>120,121</sup> Diese rational eingeführten Porenräume dienen zur gezielten Detektion oder Bindung von Metallionen oder Biomolekülen. So konnten Abdelhamid et al. wie auch Wang et al. durch das Einbringen von MOFs ZIF-8 oder Zn-BTC Schwermetalle wie Blei, Arsen oder Kupfer in Wasser detektieren,<sup>122–125</sup> wohingegen mit einer Kombination aus Kupferionen koordinierenden MOFs und Goldnanopartikeln eine Detektion von Biomolekülen wie zum Beispiel mikro-RNAs möglich wurde.<sup>126</sup> Ebenfalls lassen sich mit in Papier integrierten MOFs organische Verbindungen wie zum Beispiel Toluol, Benzotriazol oder Aspirin aus Wasser entfernen.<sup>127–129</sup> Mit der Einführung von SBA-15 und einer gezielten Funktionalisierung dieser Porenräume realisierten Ghosh et al. die Detektion von Chromionen und Razavi et al. den Nachweis von Histidin wie auch Cystein in menschlichem Urin.<sup>130,131</sup> Moreira et al. hingegen immobilisierten die Meerrettichperoxidase (engl.: *horseradish peroxidase*, HRP) und detektierten über eine enzymatisch katalysierte Reaktion Ascorbinsäure.<sup>120</sup>

---

Ebenfalls mit einer enzymatisch katalysierten Reaktion konnten Scala-Benuzzi et al. das zur Empfängnisverhütung verwendete Ethinylestradiol mit einem Papier-SBA-15 Komposit-Material quantitativ detektieren.<sup>132</sup> Sowohl mit dem Einführen von MOFs als auch SBA-15 wird die Porosität des Papiers, aber nicht die der Papierfaser selbst, modifiziert. Zusätzlich wird eine gezielte Steuerung der Papierbenetzbarkeit beziehungsweise des Fluidflusses im Papier nicht adressiert. Die direkte Einstellung der Faserporosität und der Einfluss der Porenzugänglichkeit auf die Papierbenetzbarkeit wurden in vorangegangenen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe näher untersucht.<sup>32</sup> Dabei wurde mittels Sol-Gel Chemie und dem für glatte sowie nicht quellbare Materialien gut untersuchten Verdampfungsinduzierten Selbstanordnungs-Prozess (engl.: *Evaporation Induced Self-Assmbly*, EISA) eine mesoporöse Silicabeschichtung auf Baumwollpapierfasern aufgebracht.<sup>133</sup> Anschließend wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Markus Gallei die über die mesoporöse Silicabeschichtung eingebrachten Mesoporen mit dem eisenhaltigen stimulus-responsiven Polymer Poly2-(methacryloyloxy)ethyl-ferrocencarboxylat (PFcMA) funktionalisiert.<sup>32</sup> Die Konformation des Polymers PFcMA und somit die Porenzugänglichkeit lässt sich über Reduktions- und Oxidationsprozesse am koordinierten Eisen kontrollieren. Im reduzierten Zustand liegen die PFcMA Ketten in einer kollabierten Konformation vor, wohingegen durch die Oxidation eine gestreckte Konformation erzielt wird.<sup>133</sup> Dadurch konnte ein Papier erzeugt werden, dessen Benetzbarkeit zwischen Wasserausschluss und Imbibition schaltbar ist.<sup>32</sup> In diesem ersten Konzept wurden der Mechanismus der Porenbildung mittels Sol-Gel Chemie und dem EISA-Prozess in Papier nicht weitergehend untersucht. Das Zusammenspiel der einzelnen Faktoren zur Porenbildung muss näher untersucht werden, damit mögliche Stellschrauben zur Optimierung des Prozesses identifiziert werden und somit die gezielte Einstellung der nanoskaligen Porosität ermöglicht wird. Daraus ergeben sich die dritte und vierte Forschungsfrage dieser Dissertation, welche lauten:

**Wie kann die nanoskalige Porosität in Papieren mit keramischen Beschichtungen gezielt eingestellt und kontrolliert werden, um so die Benetzbarkeit und somit den kapillargetriebenen Fluidfluss zu steuern?**

**Wie beeinflussen die Papiereigenschaften die Silicabeschichtung sowie die Porenbildung innerhalb der Silicabeschichtung während des EISA-Prozesses?**

### **Benetzungskontrolle und Fluidtransport in cellulosebasierten Fäden**

Die Kontrolle der Benetzungseigenschaften ist nicht nur in Papieren von großer Bedeutung, um diese zum Beispiel zur Substitution von Einwegplastik, oder im Bereich von Diagnostik oder Sensorik verwenden zu können. Neben Papieren werden Cellulosefasern häufig zu Fäden versponnen und als Textilien verwendet. Insbesondere Funktionstextilien mit Anwendungen im Outdoor-Bereich haben höchste Ansprüche an ihre Benetzbarkeit wie auch Flüssigkeitstransport und Flüssigkeitsbarrieren, um dem Träger den bestmöglichen Tragekomfort bei Wind, Regen, Schnee oder extremer Hitze bieten zu können.<sup>134–137</sup> Doch cellulosebasierte Fäden werden nicht nur zu Textilien versponnen; in den letzten Jahren haben fädenbasierte diagnostische und sensorische Systeme ein

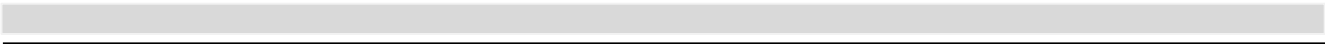
immer größeres Interesse geweckt.<sup>138</sup> Grund dafür ist der einfache Aufbau von dreidimensionalen diagnostischen und sensorischen Systemen, welche für komplexe biomedizinische Tests notwendig sind.<sup>139,140</sup> So konnten schon 2010 Reches et al. das Potenzial von cellulosebasierten Fäden als Matrix für biomedizinische Tests zeigen.<sup>141</sup> Erste auf Fäden basierende Tests können typische Infektionsmarker wie Immunglobulin G, das Bakterium *Helicobacter Pylori* oder Hepatitis A detektieren.<sup>142</sup> Wie auch bei papierbasierten Testsystemen ist für die Selektivität und Sensitivität die genaue Kontrolle über den Fluidfluss und somit über die Benetzungseigenschaften der Fäden notwendig. Dementsprechend besteht nicht nur Bedarf an einem gezielten Design der Benetzungseigenschaften von Hightech-Papieren, sondern auch von cellulosebasierten Fäden beziehungsweise Textilien. Hieraus ergibt sich die fünfte Forschungsfrage dieser Dissertation, welche lautet:

**Lassen sich die erarbeiteten Konzepte und Strategien zur Kontrolle der Benetzbarkeit und des Fluidtransportes auf andere cellulosebasierte Materialien mit kapillargetriebenem Fluidtransport übertragen?**

Die aus dem aktuellen Stand der Forschung begründeten und in dieser Dissertation bearbeiteten Forschungsfragen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Tabelle 1 können neben den Forschungsfragen auch die Kapitel entnommen werden, in denen diese bearbeitet sind.

Tabelle 1: Zusammenfassung der in dieser Dissertation bearbeiteten Forschungsfragen und den dazugehörigen Kapiteln.

(1)	Wie lassen sich die Beschichtungsverteilung und somit die Benetzungseigenschaften innerhalb aller Papierdimensionen kontrollieren und somit rational designen?	Kapitel 5.1 und Kapitel 5.2
(2)	Wie sieht die Fluid-Faser-Beschichtungs-Interaktion aus und wie lässt sich die Fluidverteilung im Papier durch Beschichtungen steuern?	Kapitel 5.1 und Kapitel 5.4
(3)	Wie kann die nanoskalige Porosität in Papieren mit keramischen Beschichtungen gezielt eingestellt und kontrolliert werden, um so die Benetzbarkeit und somit den kapillargetriebenen Fluidfluss zu steuern?	Kapitel 5.3
(4)	Wie beeinflussen die Papiereigenschaften die Silicabeschichtung sowie die Porenbildung innerhalb der Silicabeschichtung während des EISA-Prozesses?	Kapitel 5.4
(5)	Lassen sich die erarbeiteten Konzepte und Strategien zur Kontrolle der Benetzbarkeit und des Fluidtransportes auf andere cellulosebasierte Materialien mit kapillargetriebenem Fluidtransport übertragen?	Kapitel 5.5





### 3. Ziel und Strategie

Die Anwendung von Papieren als Hightech-Material zur Substitution von Einwegplastik oder im Bereich der Diagnostik wie auch der Sensorik erfordert eine gezielte Kontrolle des Fluidflusses. Diese kann, wenn die Lucas-Washburn Theorie zugrunde gelegt wird, durch die Benetzbarkeit wie auch die Porosität des Papiers erfolgen. Aktuelle Strategien zur Benetzungskontrolle haben den Fokus auf der Veränderung der Oberflächenchemie und -struktur. Dabei wird die papierintrinsische Porosität vernachlässigt, obwohl Jayme et al. schon 1944 die Veränderung der Faserstruktur, die sogenannte Faserverhornung, mit einer Verringerung des Wasserrückhaltevermögens in Verbindung gebracht haben.<sup>28</sup> Lovikka et al. konnten zeigen, dass die Verhornung der Faser mit einer Reduktion der spezifischen Faseroberfläche und somit verringerten Porosität einhergeht.<sup>31,118</sup> Eine gezielte Einstellung der Benetzbarkeit sowie der Papierporosität zur Fluidflusskontrolle erfordert dementsprechend eine neuartige Beschichtungsstrategie wie auch Informationen über den Einfluss der Faser auf den Beschichtungsprozess, insbesondere im Hinblick auf die gezielte Einführung von nanoskaligen Poren. Zusätzlich wird ein tiefgreifendes Verständnis über die Interaktion des Fluides mit der Papierfaser benötigt, um diese durch Beschichtungen gezielt steuern zu können. Im Rahmen dieser Dissertation sollen Strategien entwickelt werden, welche diese offenen Forschungsfragen (siehe Tabelle 1) adressieren. In diesem Kapitel werden die verwendeten Ansätze kurz zusammengefasst und zur einfacheren Strukturierung in Papierfunktionalisierung (Abschnitt 1), Porenformationsprozess (Abschnitt 2) wie auch Benetzung und Transport (Abschnitt 3) unterteilt (Abbildung 7).

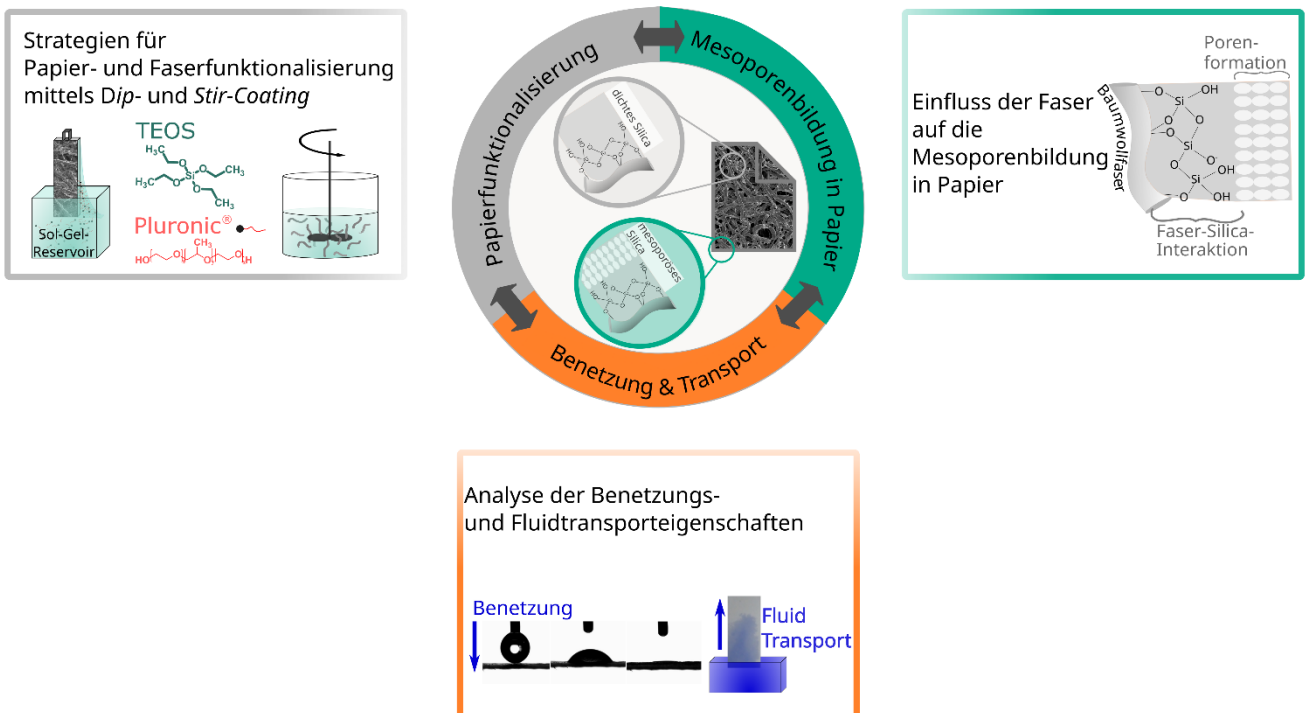


Abbildung 7: Schematische Darstellung der verwendeten Strategien zur Herstellung von Papieren mit einer graduellen Benetzbarkeit mittels silicabasierter Beschichtungen.

---

## 1. Papierfunktionalisierung

Zur Einstellung von Benetzbarkeit und nanoskaliger Porosität sind mesoporöse wie auch dichte Silica Beschichtungen von Papieren, welche mittels Sol-Gel Chemie hergestellt werden, Ausgangspunkt dieser Arbeit. Basierend auf vorangegangenen Arbeiten<sup>32,33</sup> ist bekannt, dass Baumwoll- oder Eukalyptus Sulfat Papiere mittels *Dip-Coating* sowohl mit dichtem als auch mit mesoporösem Silica beschichtet werden können. Über eine dichte Silica Beschichtung werden hydrophobe Papiere erhalten.<sup>32,33</sup> Mit einer mesoporösen Beschichtung wird der hydrophile Charakter des Papiers beibehalten<sup>32</sup> und durch eine nachfolgende Polymerfunktionalisierung der Silica Mesoporen kann zwischen hydrophober und hydrophiler Benetzbarkeit geschaltet werden.<sup>32</sup> Dies erlaubt einen räumlich wie auch zeitlich kontrollierbaren Fluidtransport, welcher für Hightech-Papiere essenziell ist, insbesondere im Bereich der Detektion und Sensorik. Dabei sind aktuelle Strategien zur dreidimensionalen graduellen Einstellung der Benetzbarkeit genauso wenig bekannt, wie der Mechanismus der Porenbildung in Papier und das mechanistische Verständnis der Steuerung der Fluidimbibition in derartig funktionalisierten Silica-Papier Hybridmaterialien. Aus diesem Grund wird im ersten Teil dieser Arbeit der Prozess des *Dip-Coatings* hinsichtlich dessen Beschichtungsparametern und deren Einfluss auf die Silica Verteilung analysiert (Kapitel 5.1). Dabei wird der Einfluss der Anzahl der *Dip-Coating* Schritte, die Zusammensetzung der Sol-Gel Lösung, der Papierausrichtung, wie auch unterschiedlicher Temperaturen während der thermischen Nachbehandlung untersucht. Neben einer direkten Papierfunktionalisierung und „in-situ“ Verteilungskontrolle durch die gezielte Veränderung von Beschichtungsparametern soll eine weitere Papierfunktionalisierungs-Strategie entwickelt werden, bei der die Modifikation über die Beschichtung von einzelnen Fasern mittels *Stir-Coating* erfolgen soll (Kapitel 5.2). Dies soll dazu dienen, Papiere anschließend sowohl mit einem miniaturisierten Blattbildungsprozess oder einem Faserdrucker modular zusammensetzen zu können, wodurch die Beschichtungsverteilung in allen Papierdimension einstellbar und so zum Beispiel janusartige Papiere oder Benetzungsmuster zugänglich gemacht werden sollen. Diese zeichnen sich z.B. durch eine seitenselektive Öl-/Wassertrennung aus, sind aber bisher meist durch nachträgliche Beschichtung und relativ große Beschichtungsmengen zugänglich.<sup>34</sup>

Ein weiterer entscheidender Punkt in der Analyse der Beschichtung ist der Einfluss auf die Struktur der Faser, insbesondere auf die Faseroberfläche. Aus diesem Grund werden die modifizierten Papiere im Hinblick auf die spezifische Oberfläche, Porengröße und Porengrößenverteilung sowohl mit Krypton als auch mit Argon Gasadsorption analysiert. Diese Technik wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Arbeitsgruppe aufgebaut und insbesondere für Papiere aber auch für mesoporöse Filme etabliert.

## 2. Mesoporenbildung in Papier

Die Papiermodifikationsstrategien beruhen auf Sol-Gel Chemie, wobei eine wichtige Komponente der EISA-Prozess für die Beschichtung von Papieren mit mesoporösen Silica mittels *Dip-Coating* ist. Dabei gelingt die

---

Kontrolle der Schichtdicke, der Porengröße und Porenanordnung im EISA-Prozess an planaren Oberflächen durch die Ziehgeschwindigkeit, die Templatkonzentration, wie auch die Verdampfungsgeschwindigkeit des organischen Lösemittels.<sup>133,143,144</sup> Im Gegensatz zu planaren Substraten besitzen Papiere eine inhomogene und strukturierte sowie quellbare Oberfläche. Je nach verwendetem Fasertyp kann sich das zu beschichtende Papier in seinen Eigenschaften wie der Oberfläche und der intrinsischen Fluidtransportgeschwindigkeit unterscheiden (siehe Kapitel 5.3). Um den Einfluss von Papieren auf die Porenbildung während des EISA-Prozesses zu analysieren und daraus kritische Parameter ableiten zu können, sollen in dieser Arbeit sowohl Baumwoll- als auch Eukalyptus Sulfat Papiere mit unterschiedlichen templathaltigen Sol-Gel Lösungen mittels Dip-Coating beschichtet werden. In Kombination mit systematischer Charakterisierung der beschichteten Papiere im Hinblick auf Porenbildung und Porenanordnung u.a. mittels Argon Adsorptions-, SAXS und TEM Messungen soll ein Verständnis über die nanoskaligen Porenbildung und deren Beeinflussung durch das Papier selbst abgeleitet werden.

### **3. Benetzung und Transport**

Zum Verständnis des Einflusses der Beschichtung und des Zusammenspiels von Papier und Beschichtung auf die Benetzbarkeit wie auch auf den Fluidtransport entlang unterschiedlicher Längenskalen, sollen statische Kontaktwinkel- und Fluidtransport-Messungen im CLSM in Kooperation mit PD Dr. Tobias Meckel durchgeführt werden. Dabei soll insbesondere die Fluid-Faser Interaktion im Fokus stehen. Die neuartige Anwendung des CLSM zur Analyse des Fluidtransportes in Papieren wurde von PD Dr. Tobias Meckel (AG Biesalski, Chemie TU Darmstadt) entwickelt und an den silicabeschichteten Papieren durchgeführt. Dadurch kann die Interaktion des Fluids mit der Faser auf Faserebene in unterschiedlichen Bereichen des Papiers untersucht werden. Ziel ist es, ein mechanistisches Verständnis bezüglich Benetzbarkeit, Fluidtransport und Steuerung des Fluidtransportes mittels Silicabeschichtungen in unterschiedlichen Papieren abzuleiten (Kapitel 5.1, 5.2).

Die Erkenntnisse zu Silicabeschichtungen in Papieren lassen noch die Frage der Übertragbarkeit auf weitere faserbasierte Materialien offen. Um diese zu adressieren, sollen die Erkenntnisse zur Einstellung der Benetzbarkeit wie auch des Fluidflusses von Papieren auf einfache Baumwollfäden übertragen werden (Kapitel 5.5). Baumwollfäden besitzen wie Papiere einen intrinsischen mikrofluidischen Fluidtransport und können aufgrund ihres strukturellen Aufbaus leicht zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft werden. Dabei soll die Verknüpfung zu dreidimensionalen Netzwerken eine Realisierung von verknüpften Fluid- sowie Separationsprozessen ermöglichen. Aktuell wird der Fluidfluss in Fäden durch das Einführen von Knoten oder einfache Oberflächenmodifikationen wie zum Beispiel chitosanbasierten Beschichtungen oder Plasmabehandlungen gesteuert. Eine Steuerung der Benetzbarkeit soll über dichte Silicabeschichtungen oder das gezielte Einführen von Poren über mesoporöse Silicabeschichtungen mit oder ohne Funktionalisierung durch polare Methylgruppen erfolgen, wie es auf planaren Substraten schon gezeigt wurde.<sup>134</sup> Funktionalisierte Fäden

---

mit unterschiedlicher Benetzbarkeit sollen zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft werden, um den Einfluss der Beschichtung auf die Fluidverteilung im Netzwerk zu untersuchen und um somit gezielt den Fluidfluss steuern zu können.

---

## 4. Methoden

---

Ziel dieser Arbeit ist die gezielte Einstellung der nanoskaligen Porosität in Papieren über silicabasierte Beschichtungen. So soll eine graduell, wie auch asymmetrisch einstellbare Benetzbarkeit und eine damit verbundene Kontrolle des Fluidflusses im Papier erreicht werden. Dafür werden neuartige Beschichtungsmethoden, ein tiefgreifenderes Verständnis über die Beschichtungsverteilung wie auch über die Interaktion zwischen Fluid, Beschichtung und Faser benötigt. Über ein für Papier adaptiertes auf dem EISA-Prozess beruhendes *Dip-Coating* oder *Stir-Coating* Verfahren soll die Silicabeschichtung auf Papiere und Einzelfasern aufgebracht werden.<sup>133</sup> Für eine erfolgreiche Papier- oder Einzelfasermodifizierung sind zum einen Informationen zum strukturellen Faseraufbau und zum anderen der mechanistische Ablauf des Beschichtungsprozesses basierend auf Sol-Gel Chemie und dem EISA-Prozess notwendig. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel der strukturelle Aufbau von Cellulosefasern (Kapitel 4.1) wie auch das bisher bekannte Wissen zum Einfluss von Trocknungs- und Rehydrationsprozessen (Kapitel 4.1) auf diese beschrieben. Zusätzlich erfolgt eine genaue Erläuterung des aktuellen Forschungsstandes zur Herstellung von mesoporösen Filmen auf planare Substrate über den auf Sol-Gel Chemie EISA basierenden *Dip-Coating* Prozess (Kapitel 4.2).

### 4.1. Struktureller Aufbau von Cellulosefasern

Papier besteht aus Cellulosefasern, die sich während des klassischen Blattbildungsprozesses zu einem Faservlies zusammenlegen, entwässert und anschließend getrocknet werden. Als Faserquelle können zum Beispiel Baumwollpflanzen, Nadelbäume (Weichhölzer), Laubbäume (Harthölzer) oder auch Zuckerrohrbagasse dienen. Je nach Faserquelle unterscheiden sich die Fasern in ihrer Länge, Breite, Kristallinität, Fasermorphologie, Porosität wie auch in ihrer Oberflächenrauheit.<sup>145</sup> Die Fasereigenschaften beeinflussen die Papierporosität, das Flächengewicht, die Papierdicke, Oberflächenrauheit und die papierintrinsische Fluidtransportgeschwindigkeit.<sup>146,147</sup> Dabei haben alle Fasern einen strukturell ähnlichen Aufbau gemein, wobei D-Anhydroglucose die kleinste molekulare Einheit jeder Faser darstellt (Abbildung 8).<sup>145</sup>

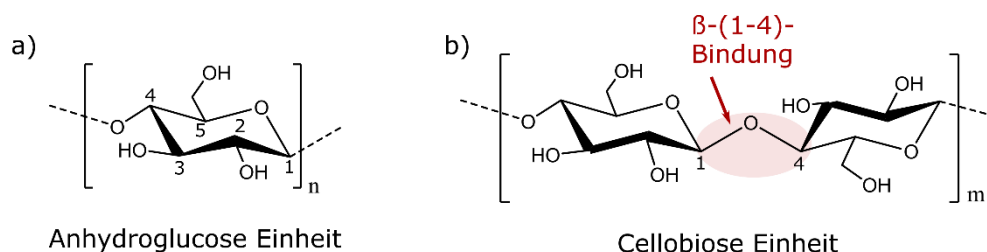


Abbildung 8: a) Chemische Struktur einer D-Anhydroglucose welche über eine  $\beta$ -(1-4)-Bindung mit einer weiteren D-Anhydroglucose eine Cellobiose Einheit (b) bildet.<sup>145</sup>

Zwei über eine  $\beta$ -(1,4) Bindung (Acetalbindung) miteinander kovalent verknüpfte Anhydroglycose Einheiten bilden eine Cellobiose Einheit, welche auch als Monomer der Cellulose bezeichnet wird. Aufgrund der

Acetalbindung zwischen der äquatorialen OH-Gruppe an dem C-1 und dem C-4 Kohlenstoff liegt die Cellulosekette größtenteils in einer gestreckten Konformation vor (Abbildung 8 b und Abbildung 9).<sup>145</sup> Je nach Holzstoff oder Pflanzensorte kann eine Cellulosekette aus 300 bis 10.000 Monomerwiederholungseinheiten bestehen.<sup>145</sup> Innerhalb wie auch zwischen den Celluloseketten treten zwischen den Wasserstoffatomen und den Sauerstoffatomen in den Glycoseringen und in den Hydroxylgruppen starke Wasserstoffbrückenbindungen auf. Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Cellulosekette (**intramolekular**) führen zu einer Versteifung, wohingegen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Celluloseketten (**intermolekular**) zu einer Verknüpfung zwischen den Ketten führen (siehe Abbildung 9).<sup>145</sup>

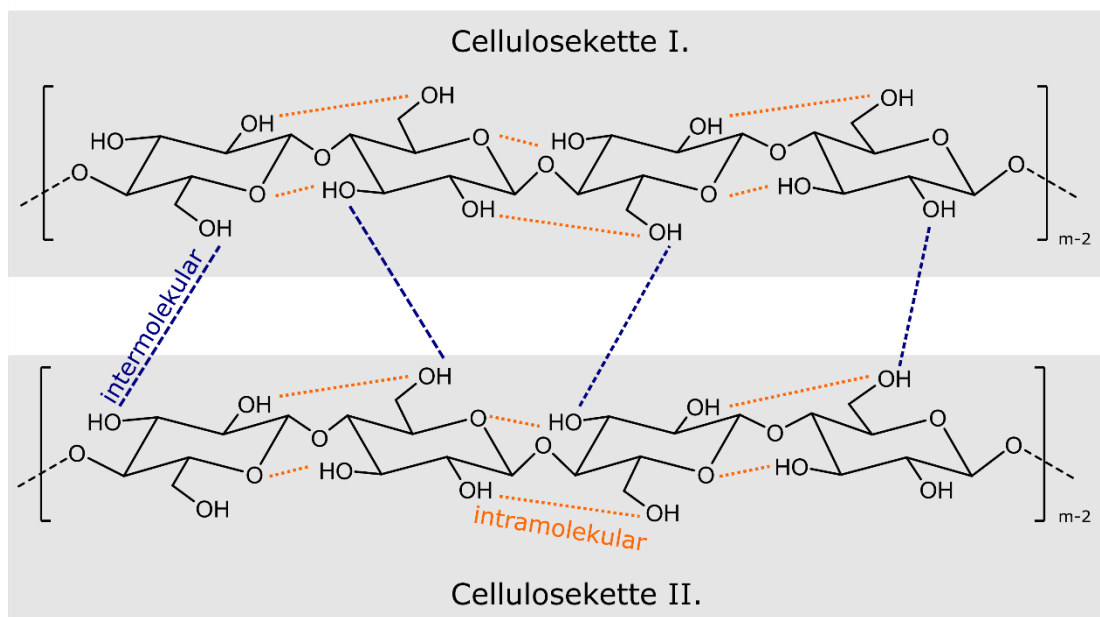


Abbildung 9: Schematische Darstellung von zwei Cellulosekettenausschnitten, die über inter- (blau) und intramolekulare (orange) Wasserstoffbrückenbindungen miteinander wechselwirken.<sup>148</sup>

Durch die Kettenlänge wie auch der Ausbildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen treten innerhalb der Cellulose kristalline, amorphe und semi-amorphe Bereiche auf (siehe Abbildung 10).<sup>145</sup> Die Festkörperstruktur von Cellulose mit den kristallinen und amorphen Bereichen beeinflusst zum einen die mechanischen Eigenschaften wie zum Beispiel die Steifigkeit oder Flexibilität wie auch die Möglichkeit zur weiteren Modifikation über Veresterungen, Ether- wie auch Acetalbildungen oder Oxidationen an den vorhandenen Hydroxylgruppen.<sup>145</sup> Kristalline Bereiche in der Cellulosefaser erhöhen die Reißfestigkeit wie auch die Steifigkeit des Materials, wohingegen amorphe Abschnitte sich positiv auf die Elastizität und Flexibilität auswirken. Zusätzlich sind die Hydroxylgruppen in den amorphen Bereichen für Modifikationen leichter zugänglich – auch durch die stärkere Quellbarkeit der amorphen Faserabschnitte.<sup>145</sup> Der Anteil von kristallinen und amorphen Bereichen ist charakteristisch für die Faser und von Fasertyp zu Fasertyp unterschiedlich. Zum Beispiel haben unbehandelte Baumwollfasern einen hohen kristallinen Anteil als Eukalyptus Sulfat Fasern. Eine

Erhöhung des amorphen Anteils kann durch das Mahlen der Fasern oder durch Natronlaugenbehandlungen erreicht werden.<sup>145</sup> Behandlungen zur Erhöhung des kristallinen Anteils sind in der Literatur nicht bekannt.<sup>145</sup>

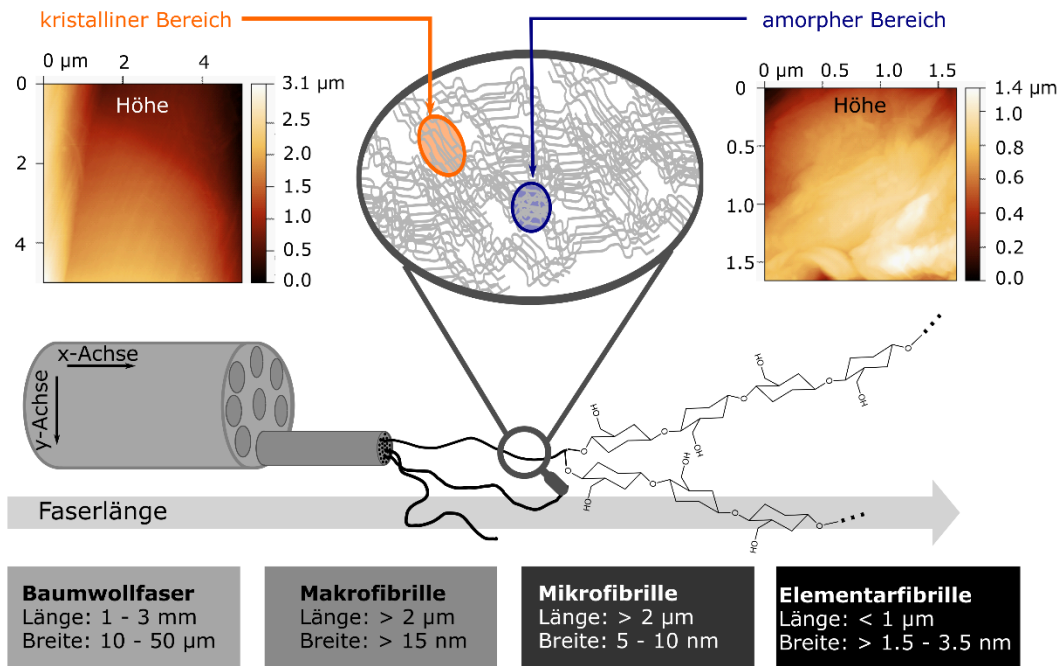


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Cellulosefaser bestehend aus Makro-, Mikrofibrillen und Cellulosepolymeren, welche kristalline und amorphe Bereiche aufweisen.<sup>149-151</sup> Die amorphen wie auch kristallinen Bereiche, welche mittels Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscope (AFM)) untersucht werden können, sind in der Abbildung dargestellt. [Adapted with permission from *Nanoscale*, 2023, 15, 9094; Copyright 2023; Royal Society of Chemistry. This is an unofficial adaptation and RSC has not endorsed the content as well as the context of its use]

Wie im oberen Abschnitt beschrieben bestehen Cellulosefasern auf molekularer Ebene aus Cellulose, welche über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu sogenannten Mikrofibrillen verknüpft sind. Die dadurch entstehenden sogenannten Mikrofibrillen bündeln sich wiederum zur nächstgrößeren Struktureinheit zusammen, den sogenannten Makrofibrillen, welche sich wiederum zur Cellulosefaser zusammen lagern (Abbildung 10).<sup>149-151</sup> Aufgrund des hierarchischen Aufbaus von Cellulose besitzen unbehandelte und nicht getrocknete Fasern, auch als *never dried pulp* bekannt, eine intrinsische Porosität mit Mikro-, Meso-, und Makroporen. Die intrinsische Porosität von nicht getrockneten Fasern geht mit einer großen spezifischen Oberfläche von bis zu  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  einher.<sup>31,152-154</sup> Dabei können Mikro- wie auch Mesoporen, welche nach IUPAC in einer Größenordnung von kleiner 2 nm (Mikroporen) oder zwischen 2 – 50 nm (Mesoporen) liegen, mittels Gasadsorptionsmessungen analysiert werden.<sup>30,152,153</sup> Die Untersuchung von Makroporen mit einem Durchmesser größer 50 nm muss hingegen mittels Quecksilber Porosimetrie erfolgen.<sup>30,152,153</sup> Durch Dehydration oder Trocknung der Fasern nimmt die spezifische Oberfläche und damit die Porosität der Fasern drastisch und irreversibel ab.<sup>31,118,155</sup> Die Reduktion der spezifischen Oberfläche der Fasern lässt sich über das Kollabieren hauptsächlich der Mesoporen in der Zellwand erklären. Das Kollabieren der Mesoporen wird durch eine Kombination aus Kapillarkräften und der Oberflächenspannung des von den Zellwänden verdampfenden

---

Wassers hervorgerufen.<sup>31,119,152,153</sup> Der Anteil an Makro- und Mikroporen in der Faser bleibt während des Trocknungsprozesses erhalten und trägt dementsprechend nicht maßgeblich an der hohen spezifischen Faseroberfläche und der Faserporosität bei. Zusätzlich nimmt durch das Trocknen die Flexibilität der Cellulose durch Rekrystallisation ab, was sich in der Zunahme des Kristallinitätsindex widerspiegelt.<sup>31, 157-159</sup> Auch wird das Wasserrückhaltevermögen (WRV) des Zellstoffs im Vergleich zu unbehandelten und nicht getrockneten Fasern verringert.<sup>31, 157</sup> Die spezifische Oberfläche, Faserporosität, -flexibilität und das WRV des Zellstoffs wird durch Wiederbenetzung nicht vollständig zurückerhalten. Die strukturellen Veränderungen der Faser, welche durch Dehydration hervorgerufen werden, sind dementsprechend irreversibel. Dieser Prozess, der während der Dehydrierung von nicht getrockneten Fasern auftritt, ist auch als Verhornung bekannt und wurde als erstes von Jayme et al. 1944 im Zusammenhang mit der Änderung im WRV-Wert beschrieben.<sup>28, 157</sup> Als mögliche strukturelle Änderung, welche der Verhornung zugrunde liegt, wurden Vernetzungen zwischen den Fasermikrostrukturen von Jayme et al. postuliert.<sup>28</sup> Eine weitere Hypothese zum Verhornungsmechanismus lag in der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen in den Fasermikrostrukturen, welche durch Wiederbenetzung nicht geöffnet werden können.<sup>31</sup> Die Co-Kristallisation zusammen mit der Ausbildung von Vernetzungen zwischen der kristallinen Cellulose und der damit einhergehende Anstieg in der Kristallinität der Cellulose durch das Trocknen wurde von Newman als Mechanismus postuliert und ist weitestgehend anerkannt.<sup>160</sup> Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass am Anfang des Trocknungsprozesses und am Ende hauptsächlich die Kristallisation der Cellulose stattfindet. Inmitten des Prozesses bei einem Wassergehalt von 70 – 30 % tritt hingegen vermehrt Co-Kristallisation auf. Aus diesem Grund wurde der Verhornungsmechanismus von Mo et al. in vier Schritte aufgeteilt.<sup>157</sup> Der erste Schritt besteht aus der Kristallisationsperiode, gefolgt von der ersten Co-Kristallisationsperiode, darauf findet die durch Hemicellulose kontrollierte Periode statt und zum Schluss die zweite Co-Kristallisationsperiode.<sup>157</sup>

Zur Konservierung der Porenstruktur wie auch der großen spezifische Oberfläche von unbehandelten und nicht getrockneten Fasern werden aktuell zwei Techniken verwendet. Zum einen das Gefriertrocknen (oder auch Lyophilisation) und zum anderen das Trocknen unter überkritischen Bedingungen.<sup>31,155</sup> Dabei werden für das Gefriertrocknen die Fasern eingefroren und im gefrorenen Zustand einem Unterdruck von weniger als 6 mbar ausgesetzt. Dadurch sublimiert das gefrorene Wasser, ohne vorher in den flüssigen Aggregatzustand überzugehen. Dies verhindert das Auftreten von Kapillarkräften und Oberflächenspannung an den Zellwänden durch das Verdampfen des flüssigen Wassers, wodurch das Kollabieren der Mesoporen verursacht wird.<sup>120</sup> Für das Trocknen unter überkritischen Bedingungen muss im ersten Schritt ein Lösemittelaustausch durchgeführt werden. Dabei wird das in den Fasern befindliche Wasser gegen ein organisches Lösemittel wie zum Beispiel Ethanol ausgetauscht. Im nächsten Schritt erfolgt der Austausch des organischen Lösemittels mit flüssigem Kohlenstoffdioxid. Das flüssige Kohlenstoffdioxid wird durch die Reduktion des Druckes über dessen kritischen Punkt gebracht. Oberhalb des kritischen Punktes tritt keine Oberflächenspannung während der Verdampfung

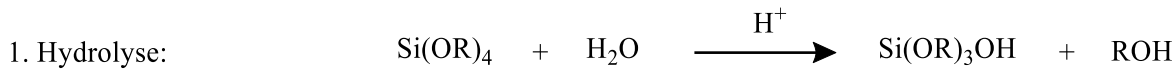


---

von flüssigem Kohlenstoffdioxid auf, wodurch das Kollabieren der Mesoporen verhindert wird.<sup>31,155</sup> Stickstoffgasadsorptionsmessungen von gefriergetrockneten und unter überkritischen Bedingungen getrockneten Fasern haben gezeigt, dass durch das Gefriertrocknen die Cellulosefaser wie auch die spezifische Oberfläche schrumpfen, Porengröße und Porengrößenverteilung im Vergleich zu unter überkritischen Bedingungen getrockneten Fasern abnehmen.<sup>31,155</sup> Davon sind insbesondere Mikro- wie auch Mesoporen betroffen und der Kristallinitätsindex von gefriergetrockneten Fasern ist größer als für Fasern, welche unter superkritischen Bedingungen getrocknet wurden.<sup>31,155</sup> Im Vergleich zum Gefriertrocknen ist das Trocknen unter überkritischen Bedingungen komplexer, beinhaltet mehrere Prozessschritte und erfordert eine teurere Infrastruktur als das Gefriertrocknen, weswegen Fasern zwecks Erhalt der Porenstruktur und der hohen spezifischen Oberfläche hauptsächlich mittels Gefriertrocknen getrocknet werden. Durch die im oberen Abschnitt beschriebenen Trocknungsprozesse kann die Porosität der Fasern beibehalten werden, jedoch sind diese Techniken weder mit dem Papierherstellungsprozess im Labor noch mit dem im industriellen Maßstab kompatibel. Grund dafür sind die thermischen Dehydrierungsschritte des Faserfließ während der Papierherstellung.<sup>160</sup> Um eine Kontrolle über die Porosität des Papiers zu erlangen und damit den Fluidtransport im Papier steuern zu können, soll aus diesem Grund in dieser Arbeit gezielt die spezifische Oberfläche und Porosität des Papiers über dichte wie auch mesoporöse Silicabeschichtungen eingestellt werden. Vorteil der Einführung von Mesoporen über eine mesoporöse Silicabeschichtung ist deren Temperaturunabhängigkeit, wodurch das Papier weitere Trocknungsschritte ohne Verlust der gezielt eingestellten Porosität durchlaufen kann. Zusätzlich bieten die künstlich eingeführten Mesoporen die Option einer Porenfunktionalisierung und damit einer weiteren Möglichkeit den Fluidfluss gezielt einzustellen und beeinflussen zu können.

#### **4.2. Herstellung von mesoporösen Silicafilmen über Sol-Gel Chemie EISA basierenden Beschichtungen**

Sol-Gel Chemie zusammen mit amphiphilen molekularen oder polymerbasierten Templaten stellt aufgrund der guten Kontrollierbarkeit der einzelnen Prozessschritte eine weitverbreitete Methode zur Herstellung von hochgeordneten, nanoskalig porösen Materialien dar.<sup>161</sup> Diese Materialien mit kontrollierter Morphologie sind von großem Interesse in der Nanotechnologie wie zum Beispiel für optische Beschichtungen, Membrane zur Ionentrennung, oder der Katalyse.<sup>162,163</sup> Die ersten Arbeiten zur Herstellung von mesoporösen Materialien über die Kombination von Sol-Gel Chemie mit templatierenden Molekülen wurden in der *Mobil*-Gruppe<sup>164</sup> und von Yanagisawa et al.<sup>165,166</sup> angefertigt und insbesondere von Brinker<sup>133,167</sup>, wie auch Sanchez<sup>143</sup> weiterentwickelt. Der Feststoff wird über eine auf der Sol-Gel Chemie basierenden Syntheseroute hergestellt, welche auf einer anorganischen Polymerisationsreaktion von sogenannten Präkursoren wie zum Beispiel Tetraethylorthosilicat (TEOS) basiert. Die Präkursoren bilden über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zuerst eine kolloidale Lösung, die Sole, und mit fortschreitender Polymerisationsgrad das sogenannte Gel (siehe Schema 1).<sup>168</sup>



Schema 1: Darstellung der säure katalysierten Silica-Präkursor Hydrolyse (1) mit anschließender Kondensation zum Silicanetzwerk (2) (R=Alkylrest).

Zur Erzeugung der Morphologie des Materials werden supramolekulare Template verwendet. Diese Template weisen zum Beispiel amphiphile Strukturen auf, wodurch eine Selbstanordnung über nicht kovalente Wechselwirkungen wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals- oder elektrostatische Kräfte ermöglicht wird.<sup>134</sup> Während der Polymerisation der Präkursoren bildet sich ein anorganisches Netzwerk um die Templatmoleküle aus, dadurch entsteht in weiteren Prozessschritten ein Feststoff mit einer hoch geordneten mesoporösen Struktur. Zur Herstellung von mesoporösen Materialien über Sol-Gel Chemie und Template gibt es vier etablierte Prozesse. Es handelt sich dabei um die direkte Abscheidung<sup>165</sup>, *True Liquide Crystal Templating* (TLCT), *Exotemplating* und *Evaporation Induced Self-Assembly* (EISA).<sup>134</sup> Zur Herstellung von mesoporösen dünnen Beschichtungen eignet sich von diesen vier Methoden insbesondere der EISA Prozess,<sup>134,170</sup> bei dem das zu beschichtende Substrat in die Sol-Gel Lösung getaucht (*Dip-Coating*)<sup>171</sup>, die Lösung auf das Substrate gesprüht (*Spray-Coating*), durch Rotation (*Spin-Coating*) oder durch Drucken<sup>172</sup> aufgebracht werden kann. Dafür wird eine Sol-Gel-Lösung benötigt, welche aus einem leicht flüchtigen organischen Lösungsmittel (z.B. Ethanol), einem Templat (z.B. Pluronic® F127), einem anorganischen Präkursor (z.B. TEOS) und einem Katalysator für die Hydrolyse des Präkursors (z.B. Säure oder Base) besteht.<sup>144</sup> Während der auf dem EISA-Prozess basierenden Beschichtung finden zwei Prozesse zur Ausbildung des mesoporösen Materials simultan statt. Zum einen erfolgt die katalysierte Hydrolyse und Kondensation des Präkursors zum anorganischen Netzwerk und zum anderen wird das Templat in der Sol-Gel Lösung aufgrund der Lösemittelverdunstung aufkonzentriert. Dadurch wird die kritische Mizellbildungskonzentration (engl.: Critical Mizellar Concentration; CMC) erreicht und es bilden sich Mizellen (sogenannte Mesophase).<sup>134</sup> Bei einer zu hohen Kondensationsgeschwindigkeit des Präkursors kann sich das starre anorganische Netzwerk vor dem Erreichen der CMC oder der Selbstanordnung der Mizellen ausbilden. Aus diesem Grund muss die Kondensationsgeschwindigkeit mit der Mizellenbildung und -anordnung abgestimmt werden. Bei einem nicht vollständig auskondensierten anorganischen Netzwerk können sich die Mizellen noch in andere Strukturen umwandeln.<sup>145</sup> Dieser Abschnitt wird auch als *Modulable Steady State* bezeichnet und das System verhält sich wie in einer Flüssigkristallinen Phase. Dabei werden in der Literatur zwei Mechanismen diskutiert. Zum einen der *Liquid Crystal Template*-(LCT)-Mechanismus und zum anderen der *Cooperative Self-Assembly*-(CSA)-Mechanismus.<sup>144</sup> Im LCT-Mechanismus werden die Mizellen als in ihrer Anordnung stabilisiert beschrieben, während der Präkursor durch Polykondensation das anorganische Netzwerk um die Mizellen herum ausbildet.<sup>134,144</sup> Im Gegensatz zu dem LCT-Mechanismus bildet das Templat im CSA-Mechanismus mit dem Präkursor eine unabhängige hybride Zwischenstufe, welche eine geordnete hybride

Struktur bildet.<sup>144</sup> Es ist sehr wahrscheinlich, dass für die Herstellung von mesoporösen Filmen eine Kombination von beiden Mechanismen in Abhängigkeit von den experimentellen Rahmenparametern vorliegt.<sup>144</sup> In beiden diskutierten Mechanismen sind sowohl die Geschwindigkeit der Polykondensation wie auch das Erreichen der CMC für die Strukturbildung entscheidende Parameter. Die Geschwindigkeit der Polykondensation kann über den pH-Wert der Sol-Gel Lösung und damit die Menge des Katalysators geregelt werden. Das Erreichen der CMC kann hingegen über die Verdampfungsgeschwindigkeit des organischen Lösungsmittels durch die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit reguliert werden, wie auch durch die Anfangskonzentration des Mizellenformenden Templats in der Sol-Gel Lösung.<sup>144</sup> Daneben ist für das gezielte Herstellen von geordneten mesoporösen Strukturen die Luftfeuchtigkeit während der EISA basierten Beschichtung von außerordentlicher Bedeutung.<sup>144</sup> Nach dem Filmherstellungsprozess wird über eine thermische Nachbehandlung das anorganische Netzwerk stabilisiert und die Porosität durch die Entfernung des Templats erhöht.<sup>144</sup> In Abbildung 11 ist der EISA basierte *Dip-Coating* Prozess dargestellt. Bei dem EISA basierten *Dip-Coating* Prozess bildet sich der mesoporöse Silicafilm durch das Eintauchen und dem Herausziehen des Trägersubstrates. Durch die Variation der Herausziehgeschwindigkeit kann die Dicke des Films kontrolliert werden. Während des Herausziehens wird ein Sol-Gel Flüssigkeitsfilm auf dem Trägersubstrat abgeschieden und das Lösungsmittel verdampft an der Luft/Film-Grenzfläche, dabei wird die CMC erreicht und die Mizellenbildung induziert. Mit zunehmender Verdampfung des Lösungsmittels ordnen sich die Mizellen in dem Film zu wurmartigen Strukturen an. Gleichzeitig polymerisiert der Präkursor in einer Polykondensationsreaktion.<sup>145</sup>

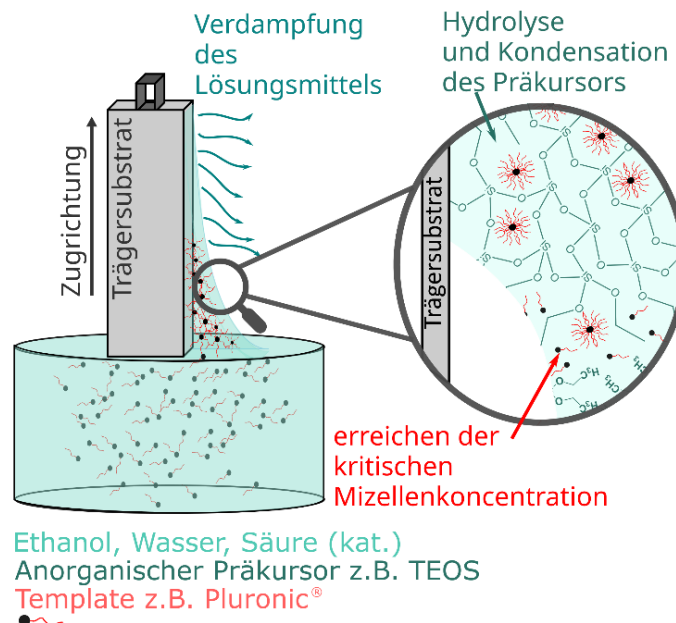


Abbildung 11: Schematische Darstellung des EISA-Prozesses zur Herstellung von mesoporösen Silicafilmen auf Trägersubstraten mittels *Dip-Coating*.

Die Kombination von Sol-Gel Chemie mit cellulosebasierten Materialien wie zum Beispiel Cellulosefasern oder Cellulosenanokristallen ist grundsätzlich in der Literatur bekannt. Mit der Kombination von Sol-Gel Chemie und

---

Cellulosefasern wurden Faserabdrücke erzeugt,<sup>173</sup> oder Cellulose diente als Templat zur Herstellung von optischen mesoporösen Filmen.<sup>174,175</sup> In der Arbeit von Persson et al. wird Sol-Gel Chemie verwendet um ein Negativabdruck von der Holzfaser und somit genauere Informationen über den Faseraufbau, Zellwanddicke, Porengröße wie auch Porenzugänglichkeit zu erhalten sowie darüber, wie diese durch chemische Behandlungen zur Entfernung von Lignin beeinflusst wird.<sup>173</sup> Standard-Analysemethoden zur strukturellen Aufklärung sind Elektronenmikroskopie oder auch Gasadsorptionsmessungen. Für die Verwendung dieser Analysemethoden müssen die Faserproben vollständig dehydriert sein. Wie im vorangegangenen Kapitel 4.1 erläutert, führt eine vollständige Dehydrierung zum Kollaps der Faserporen<sup>120</sup> und der Kristallisation der Cellulose.<sup>157</sup> Eine Analyse der naturbelassenen Faserstruktur ist auf diese Weise nicht möglich, da durch die Probenvorbereitung sämtliche Informationen über die Porenstruktur verloren gehen. Silicabasierte Materialien sind temperatur- und dehydrierungsunempfindlicher. Aus diesem Grund haben Persson et al. Silicaabdrücke von hydrierten Holzfasern hergestellt, indem die Holzfasern mit einer Sol-Gel Lösung bestehend aus dem Präkursor TEOS, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC), Ethanol und Salzsäure imprägniert wurden.<sup>173</sup> Durch die Hydrolyse und Kondensation des verwendeten Präkursors TEOS bildet sich ein Silicanetzwerk in den für die Sol-Gel Lösung zugänglichen Faserbereichen aus, es wird ein Negativ von der Holzfaser erzeugt. Zur Vervollständigung der Kondensation und der Entfernung des organischen Materials wurden die mit der Sol-Gel Lösung imprägnierten Holzfasern einer Temperaturbehandlung bei 575 °C für 6 Stunden ausgesetzt. Von dem negativen Abdruck der Faser im Silica konnten dessen Struktureigenschaften mittels Elektronenmikroskopie wie auch Stickstoff Gasadsorptionsanalyse ohne den Strukturverlust durch Dehydratation bestimmt werden.<sup>173</sup> Neben der Templatierung von Cellulosefasern zur besseren Strukturaufklärung wurde Sol-Gel Chemie zusammen mit nanokristalliner Cellulose zur Herstellung von mesoporösen Materialien verwendet.<sup>174</sup> Dabei dient die nanokristalline Cellulose als biogenes Templat, womit unterschiedlichste Morphologien erzeugt werden können. Grund dafür ist, dass sich nanokristalline Cellulose wie Flüssigkristalle verhält und sich mit einer weitreichenden Fernordnung selbst anordnen kann.<sup>174</sup> Dadurch lässt sich mit nanokristalliner Cellulose als biogenem Templat die Morphologie von mesoporösen Silicafilmen maßschneidern, was zum Beispiel für Anwendungen im Bereich der Katalyse entwickelt wurde.<sup>176-178</sup> Eine besondere Selbstanordnung von nanokristalliner Cellulose ist die in der helicoidal chiral nematischen Struktur, welche bei der Filmherstellung basierend auf Sol-Gel Chemie und dem EISA-Prozess beibehalten und in den Film übertragen wird.<sup>179</sup> Eine besondere Eigenschaft von chiral nematischen Strukturen ist die selektive Reflektion von zirkular polarisiertem Licht nach der Einstrahlung von einem nicht polarisierten Lichtstrahl oder die Möglichkeit der Anwendung im Bereich von photonischen Kristallen.<sup>174</sup>

Die Einstellung der Papierporosität durch das gezielte Einführen von Mesoporen über Sol-Gel Chemie und dem auf den EISA-Prozess basierenden *Dip-Coating* wurde in der bisherigen Literatur nicht beschrieben. In den Vorarbeiten von Christelle Dubois und Nicole Rath (geb. Herzog) aus unserer Arbeitsgruppe wurde gezeigt, dass mesoporöse Silicabeschichtungen in Papier über Sol-Gel Chemie und auf dem EISA-Prozess basierenden *Dip-*

---

*Coating* realisiert werden können.<sup>32</sup> Eine genaue Analyse des für planare Substrate gut etablierten und erforschten EISA-Prozess wurde jedoch noch nicht für poröse Substrate wie Papier durchgeführt. Zur gezielten Steuerung der Papierporosität und dem Design von Porenräumen in Papier ist dies unabdingbar und soll im Rahmen dieser Arbeit erfolgen.

### 4.3. Verwendete Analysemethoden zur Bestimmung der Fasereigenschaften wie auch der Fasermodifikation

Die Einstellung der Papierbenetzbarkeit und dem daraus resultierenden Fluidtransport im Papier soll in dieser Arbeit über die Oberflächenmodifikation durch dichte und mesoporöse Silicabeschichtungen erfolgen (siehe Kapitel 3 Ziel und Strategie). Fundamental für eine gezielte Einstellung der Fluidodynamik in Papier ist ein tiefgreifendes Verständnis über die Papieroberflächenmodifikation durch die Silicabeschichtung. Dies beinhaltet die Silicamenge und -verteilung auf der Papierfaser (durch Konfokal Mikroskopie, Unterkapitel 4.3.1), die Änderung der papierspezifischen Oberfläche (über Gasadsorption, Unterkapitel 4.3.2), sowie die Papierporosität und Porenanordnung (mittels Gasadsorption, Unterkapitel 4.3.2 und Kleinwinkel Röntgenstreuung, Unterkapitel 4.3.3). Zur Beurteilung der Papiermodifikationen und zur Evaluierung des Einflusses auf die Benetzbarkeit wie auch auf den Fluidtransport sollen diese Parameter näher analysiert werden. Die dafür verwendeten Methoden werden in diesem Kapitel näher erläutert. Zusätzlich soll ein Zusammenhang zwischen den veränderten Papierparametern und den dadurch erhaltenen Fluidodynamiken wie auch Trocknungsprozessen erstellt werden. Dafür ist eine Adaption der Konfokal Laserrastermikroskopie für die Untersuchung der Fluidynamiken (Unterkapitel 4.3.1) und der Kleinwinkel Röntgenstreuung (Unterkapitel 4.3.3) auf das Material Papier notwendig, auf welche in den entsprechenden Kapiteln näher eingegangen wird. In Abbildung 12 ist die Struktur einer Baumwollfaser dargestellt mit den Analytikmethoden, welche die Analyse der einzelnen Struktureinheiten der Faser ermöglichen.

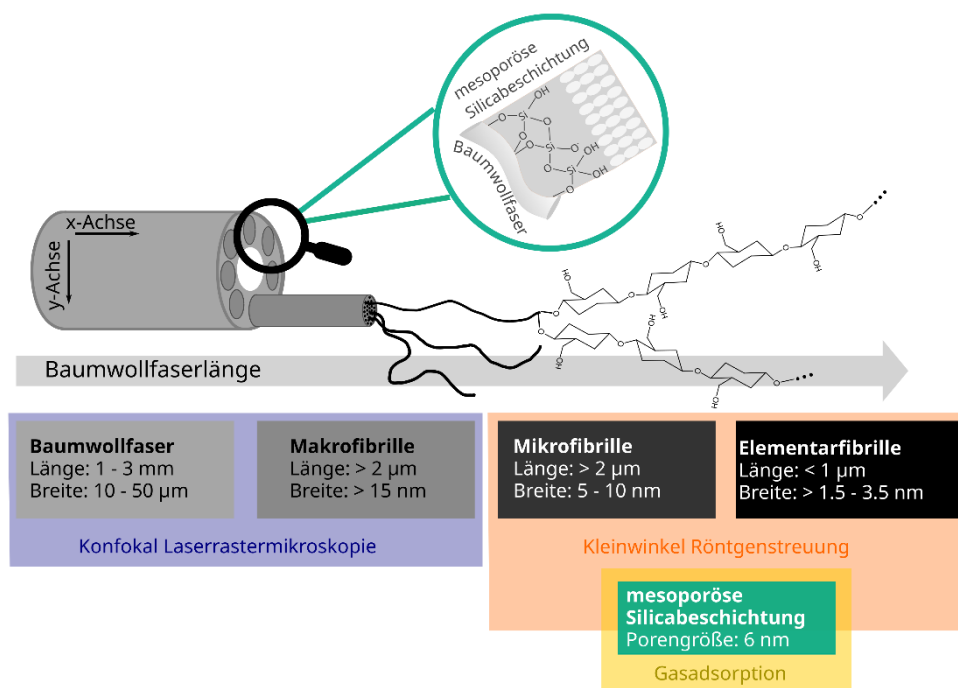


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Aufbaues einer Baumwollfaser mit den Struktureinheiten des Cellulosepolymers, Mikro- wie auch Makrofibrille mit mesoporöser Silicabeschichtung. Die verwendeten Analysemethoden und deren Auflösung in Bezug zu den einzelnen Strukturelementen sind in dieser Darstellung aufgeführt. [Adapted with permission from *Nanoscale*, 2023, 15, 9094; Copyright 2023; Royal Society of Chemistry. This is an unofficial adaptation and RSC has not endorsed the content as well as the context of its use]

---

### 4.3.1. Konfokale Laserrastermikroskopie

#### 4.3.1.1. Funktionsweise und Prinzip der Konfokalen Laserrastermikroskopie

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit ist die Korrelation zwischen der Silicabeschichtung und dem Benetzungsverhalten des Papiers. Dafür ist das Wissen über die Beschichtungsverteilung auf der Papier- wie auch auf der Faserebene und die Fluidverteilung während des Imbibitionsprozesses unabdingbar. Zur Analyse der Verteilung der Silicabeschichtung wie auch zur Analyse der Fluidverteilung während des Imbibitionsprozesses eignet sich die konfokale Laserrastermikroskopie (engl: *Confocal Laser Scanning Microscopy*; CLSM). Dabei handelt es sich um eine Kombination von Fluoreszenz- und Konfokalmikroskopie, wodurch hochaufgelöste Abbildungen von fluoreszenzmarkierten Proben in der x- und y-Richtung mit einer sehr guten Tiefenschärfe (z-Richtung) erzeugt werden können.<sup>180,181</sup> Durch die Aufnahme von Bildern mit unterschiedlichen Fokusebenen (sogenannte *z-stacks*), können dreidimensionale Rekonstruktionen zusammengesetzt und somit ein dreidimensionaler Eindruck des Objektes erhalten werden.<sup>180,181</sup> Die sehr gute Auflösung mit der ausgezeichneten Tiefenschärfe wird aufgrund des Mikroskopaufbaus und der Strahlenführung im Mikroskope erhalten. Im CLSM wird der Laserstrahl (siehe Abbildung 13 schwarz gestrichelter Strahlengang) mit der entsprechenden Anregungswellenlänge des Fluorophors durch Linsen auf einen dichroitischen Spiegel geführt. Von dem dichroitischen Spiegel wird der Laserstrahl reflektiert und durch die Objektivlinse auf die Probe geleitet, wo dieser mit den Fluorophoren interagiert und diese anregt (Abbildung 13).<sup>180,181</sup> Dabei wechselt der Fluorophor durch die Absorption eines Photons vom elektronischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand. Der Fluorophore kann durch die Emission eines Photons, welche im Vergleich zu der anregenden Wellenlänge in den langwelligen Bereich des Lichtspektrums verschoben ist, vom elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand zurückfallen. Dieser Prozess wird als Fluoreszenz bezeichnet.<sup>182</sup> Nur die emittierten Photonen aus der Fokusebene, welche über eine Linse genau in die Ebene der Lochblende fokussiert werden (Abbildung 13 roter Strahl), erzeugt ein Signal im Detektor. Dies ist nicht der Fall für Photonen, die nicht aus der Fokusebene des Objektivs kommen und werden von der Lochblende in großen Teilen blockiert (siehe Abbildung 13 gelber und blauer Strahlengang).<sup>180,181,183</sup> Somit wird ein wohl definierter Bereich aus der Probe, ein Schnitt (mit x, y, und z-Richtung), detektiert und damit verbildlicht. Die Dicke des optischen Schnittes in der Probe ist abhängig von dem Durchmesser der Öffnung der Lochblende. Bei Verkleinerung des Öffnungsdurchmessers werden die emittierten Photonen von einem dünneren optischen Schnitt (kleiner z-Wert) zu dem Detektor hin durchgelassen. Je dünner der optische Schnitt, desto schärfer die optische Auflösung. Der Durchmesser der Lochblendenöffnung kann für die Optimierung der Auflösung nicht beliebig minimiert werden, da Licht mit einer gewissen Intensität auf den Detektor treffen muss, da bei zu geringer Intensität das Signal-Rausch-Verhältnis sehr schlecht wird.<sup>184</sup> Durch die Verkleinerung des Durchmessers der Lochblendenöffnung wird die auf den Detektor treffende Lichtintensität reduziert. Durch die Verwendung von einer kleinen Lochblende treten starke Beugungseffekte auf, was zu einer Limitierung der Auflösungsverbesserung führt.

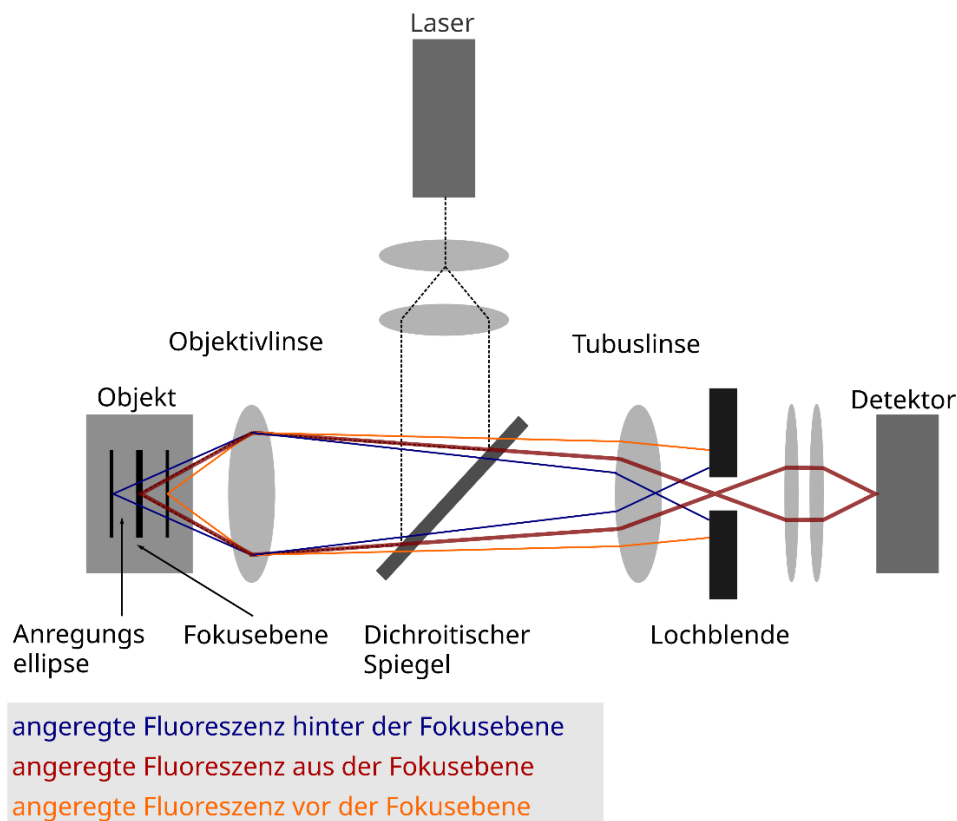


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Strahlengänge des Anregungslasers sowie die emittierte Fluoreszenz zum Detektor im CLSM.<sup>183</sup>

#### 4.3.1.2. Untersuchung der Silicabeschichtungsverteilung auf einzelnen Papierfaser und im Papier

Um eine Korrelation zwischen der Silicabeschichtung, insbesondere der Silicaverteilung mit der Benetzbarkeit und dem Fluidfluss im Papier feststellen zu können, muss die Beschichtung im Papier wie auch auf der Faser lokalisiert werden. Dies soll in dieser Arbeit mittels CLSM erfolgen, da konfokale Laserrastermikroskopie eine hohe Auflösung im Mikrometerbereich sowie sehr gute Tiefenschärfe besitzt.<sup>180, 181, 184</sup> Dadurch können die vollständige Faseroberfläche wie auch der Faserquerschnitt untersucht werden (siehe Abbildung 14 links). Zusätzlich ist eine dreidimensionale Aufnahme des zu untersuchenden Objektes mittels CLSM möglich (*z-stacks*), wodurch ein Eindruck von der Beschichtungsverteilung im Papier in allen drei Dimensionen ermöglicht wird.<sup>185-187</sup> Hierbei ist zu betonen, dass es sich bei den zu untersuchenden Papieren mit einer Papierlänge von 6 cm und einer Papierbreite von 2 cm um vergleichsweise große Objekte handelt. Aus diesem Grund werden mit dem CLSM Ausschnitte mit einer definierten Größe von 465  $\mu\text{m}$  auf 465  $\mu\text{m}$  (siehe Abbildung 14 rechts) abgerastert und im Anschluss digital zusammengesetzt. Neben der großen Objektausdehnung in der x- und y-Richtung weist Papier, je nach Grammat, eine Papierdicke (z-Richtung) von mehreren Mikrometern auf. Trotz der Möglichkeit zur Verschiebung der Fokusebene in z-Richtung und damit das Aufnehmen von Schnitten an unterschiedlichen Positionen entlang der Papierdicke, kann kein *z-stack* durch das komplette Papier aufgenommen werden. Grund dafür ist die Abnahme der Bildqualität durch Lichtstreuung und Signalabschwächung mit zunehmender



Eindringtiefe des Laserstrahls entlang der z-Achse. Um trotzdem vollständige Informationen über die Silicaverteilung entlang der Papierdicke zu erhalten, müssen Dünnschnitte von den Papieren, welche in Harz eingebettet sind, angefertigt werden. In den Dünnschnitten befindet sich die Papierdicke in der x- und y-Ebene.

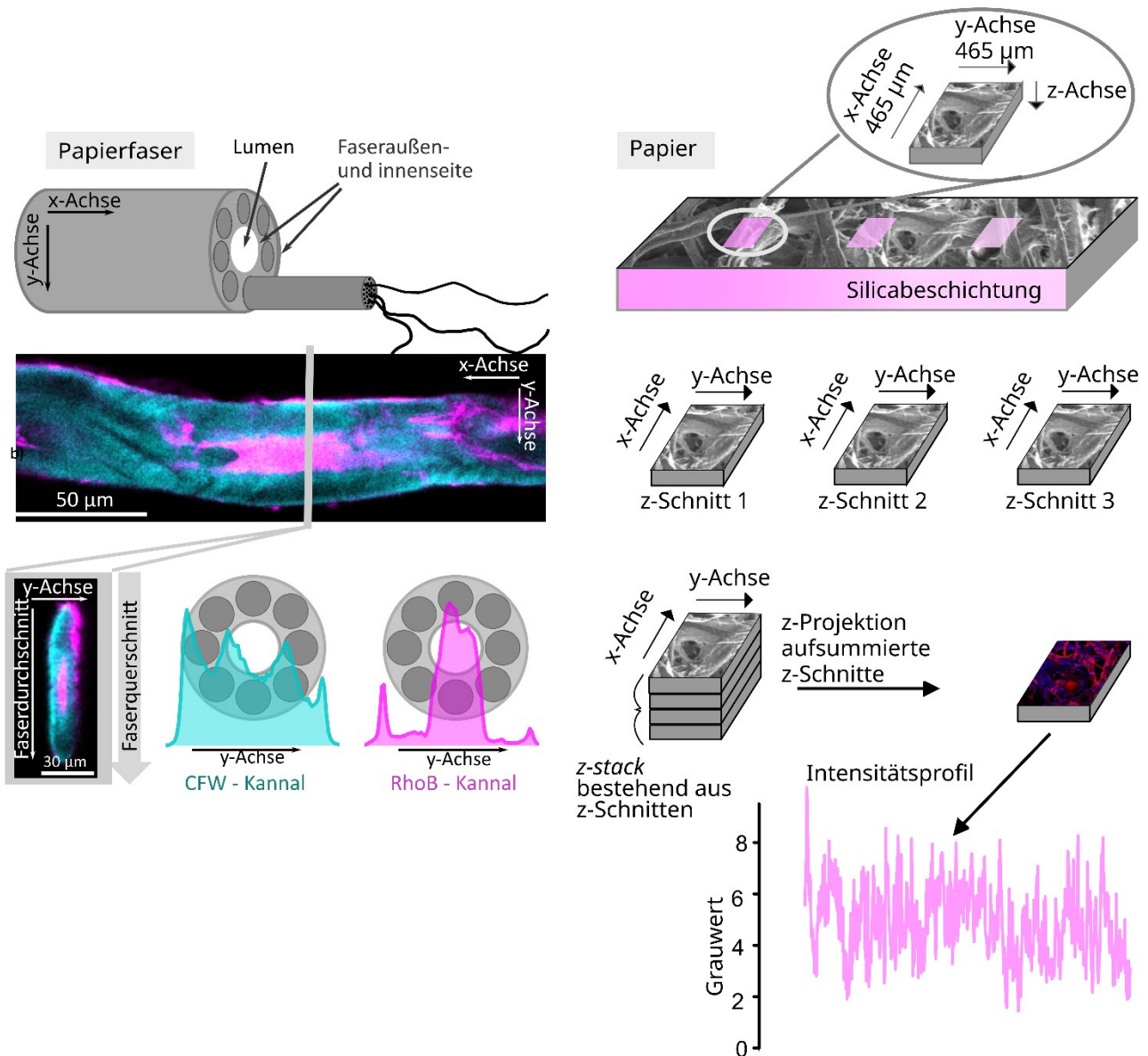


Abbildung 14: **links:** Schematische Darstellung der Prozessierung zur Analyse der Silicaverteilung auf einzelnen Fasern mittels CLSM. [Reprinted with permission from *Nanoscale*, 2023, 15, 9094; Copyright 2023; Royal Society of Chemistry] **rechts:** Schematische Darstellung der Aufnahme des Papierquerschnitts (z-Richtung) mit CLSM und anschließende Analyse der Silicaverteilung in den erhaltenen CLSM-Bildern mittels ImageJ. [Reprinted with permission from *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, 9, 2200064; Copyright 2022; Wiley]

Damit die Silicabeschichtung im Papier mittels CLSM lokalisiert werden kann und eine Differenzierung zwischen Faser und Beschichtung möglich ist, müssen sowohl die Papierfaser als auch die Silicabeschichtung mit zwei unterschiedlichen Fluorophoren selektiv markiert sein. Bei der Wahl der Fluorophore für die Markierung der Beschichtung wie auch der Papierfaser ist es entscheidend, dass kein sogenanntes Durchbluten (engl.: *bleedthrough*) auftritt. Dies würde zur Fehldetektion von Fluorophorsignal führen, wodurch eine Differenzierung

---

zwischen Faser und Silicabeschichtung unmöglich wird. Dies kann zum Beispiel auftreten, wenn die Emissionsspektren der Fluorophore sich überschneiden. Ein Durchbluten tritt bei der Kombination aus *Calcofluor White* (CFW), zur Markierung der Papierfaser aufgrund der Bindeaffinität zu Cellulose,<sup>188</sup> und Rhodamin B (RhoB), zur Markierung der Silicabeschichtung durch Einkapselung in das Silicanetzwerk,<sup>189, 190, 191</sup> nicht auf. Grund dafür ist, dass sowohl die Anregungswellenlänge von CFW und RhoB (CFW = 405 nm<sup>188</sup> und RhoB = 552 nm<sup>189</sup>) unterschiedlich sind und sich die Emissionsspektren (RhoB = 570 – 707 nm,<sup>189</sup> CFW = 410 – 483 nm<sup>188</sup>) nicht überschneiden. Dadurch ist eine Differenzierung zwischen der Papierfaser und der Silicabeschichtung in den Mikroskopiebildern möglich und somit die Lokalisierung der Beschichtung auf der Faser sowie im Papier. In einzelnen Papierfasern lässt sich die Faser mit der Silicabeschichtung der Faserlänge (x- und y-Richtung) entlang oder im Faserquerschnitt (y- und z-Richtung) abbilden (siehe Abbildung 14 links). In der Abbildung 14 ist die mit CFW markierte Faser in Cyan und die Silicabeschichtung in Magenta visualisiert. Durch die Markierung der Faser mit CFW lässt sich über ein Linienprofil durch den Faserquerschnitt (y- und z-Richtung) die Faseraußen- und -innenseite detektieren und somit die potenziellen mit Silica beschichteten Faserbereiche darstellen. Linienprofile geben die Signalintensität des jeweiligen Fluorophors in Form ihrer Pixelgrauwerten wieder. Die Silicabeschichtung entlang des Faserquerschnitts (y- und z-Richtung) lässt sich ebenfalls über ein Linienprofil analysieren, in dem die Signalintensität von RhoB aufgetragen wird. Durch das Überlagern der Linienprofile für CFW (Papierfaser) und RhoB (Silicabeschichtung) lassen sich Aussagen über die Silicaverteilung auf Faserebene treffen. Neben der Silicaverteilung auf Faserebene lässt sich mit Hilfe von Linienprofilen von CFW und RhoB die Beschichtung im Papier lokalisieren. Aufgrund der Papierdimension sowohl in der Länge (y-Richtung), Breite (x-Richtung) und im Querschnitt (z-Richtung) können Papiere nicht in einem einzigen Bildausschnitt dargestellt werden. Die Ausdehnung in x- und y-Richtung erfordert die Aufnahme von mehreren Bildausschnitten, welche im Anschluss zum Erhalt einer umfassenden Darstellung zusammengesetzt werden können. Ebenfalls besitzt der Papierquerschnitt (z-Richtung) eine Ausdehnung, welche, wie im Vorangegangenen beschrieben, durch Lichtstreuung und Signalschwächung eine vollständige Analyse mittels *z-stacks* nicht zulässt und mit Querschnitten umgangen werden kann. Für die Analyse der Silicabeschichtung in allen Papierdimensionen empfiehlt es sich *z-stacks* in unterschiedlichen Bereichen der Papiere von der Papierober-, Unterseite wie auch vom Querschnitt aufzunehmen. Die Bildinformationen in den *z-stacks* lassen sich über eine Maximalprojektion aufsummieren, sodass die Informationen über die Beschichtungsverteilung verdichtet werden und mittels Grauwertanalyse in einem Linienprofil ausgewertet werden können. Dabei weist ein großer Grauwert auf eine hohe Signalintensität und somit auf einen hohen Anteil an Silicabeschichtung hin (Abbildung 14 rechts). Die Bildanalyse bezüglich der Beschichtungsverteilung sowohl auf den einzelnen Papierfasern als auch im Papier basierend auf den Grauwerten für CFW und RhoB kann mit der Software Fiji erfolgen.<sup>192</sup>

---

#### 4.3.1.3. Untersuchung der Fluidverteilung während des Imbibitionsprozesses in Baumwollpapieren

Zur Beurteilung der Silicabeschichtung im Hinblick auf die Benetzbarkeit sowie insbesondere auf die Fluidimbibition von Papier ist es essenziell die Interaktion zwischen dem Fluid, und der Papierfaser sowohl mit als auch ohne Silicabeschichtung zu verstehen. Die Beurteilung der Benetzbarkeit und der Imbibition erfolgt auf makroskopischer Größenskala über den sogenannte Steigttest, bei dem die zurückgelegte Distanz der Fluidfront in Abhängigkeit der Zeit untersucht wird. Die zeitabhängig zurückgelegten Distanzen des Fluids werden gegen die Wurzel der Zeit aufgetragen, wodurch nach Lucas-Washburn ein linearer Kurvenverlauf erwartet wird. Zur Bestimmung der Benetzbarkeit mit Hilfe solcher Steigttest wird in der Literatur in der Regel auf die Lucas-Washburn Gleichung zurückgegriffen (siehe Kapitel 2 Stand der Forschung; Gleichung 2).<sup>115,192</sup> Unter der Voraussetzung, dass die Oberflächenspannung ( $\gamma$ ) wie auch die Viskosität ( $\eta$ ) der Flüssigkeit und der durchschnittliche Porendurchmesser ( $D$ ) bekannt sind, kann mit Hilfe der Lucas-Washburn Gleichung der gemittelte Kontaktwinkel ( $\phi$ ) bestimmt werden.<sup>112,113</sup> Diese Analysemethode unter anderem vernachlässigt die nähere Untersuchung der Fluidverteilung im Papier während des Imbibitionsprozesses, da nur die Fluidfront makroskopisch verfolgt wird. Die Lokalisierung des Fluids im Papier auf Faserebene erfordert einen Experimentalaufbau, in dem ein Mikroskop sowohl die Fluidfront im Papier als auch die Papierfasern auflösen und den Verlauf der Fluidfront verfolgen kann. In der Gruppe von PD Dr. Tobias Meckel wurde solch ein Experimentalaufbau zur Verfolgung der Fluidfront auf Faserebene mit einem CLSM realisiert.<sup>193</sup> Dafür wird mit einem Wachsdrucker ein Fluidkanal mit einem Durchmesser von 2 mm begrenzt durch zwei hydrophobe Barrieren auf das zu untersuchende Papier aufgedruckt. Über eine Papierbrücke wird in Wasser gelöstes Dextran, welches mit Fluorescein-5-Isocyanat (FITC) markiert ist, auf das Papier gegeben und die Fluidfront wird entlang des Papiers in einzelnen Mikroskopiebildern (465 x 465  $\mu\text{m}$ ) von unten mit dem CLSM verfolgt (siehe Abbildung 15). Die Zeit, welche die Fluidfront benötigt, um ein Mikroskopiebild vollständig zu durchfließen, wird durch die Umwandlung des XYZ-Intensitätssignale von FITC in XYt-Signal in ImageJ erhalten.

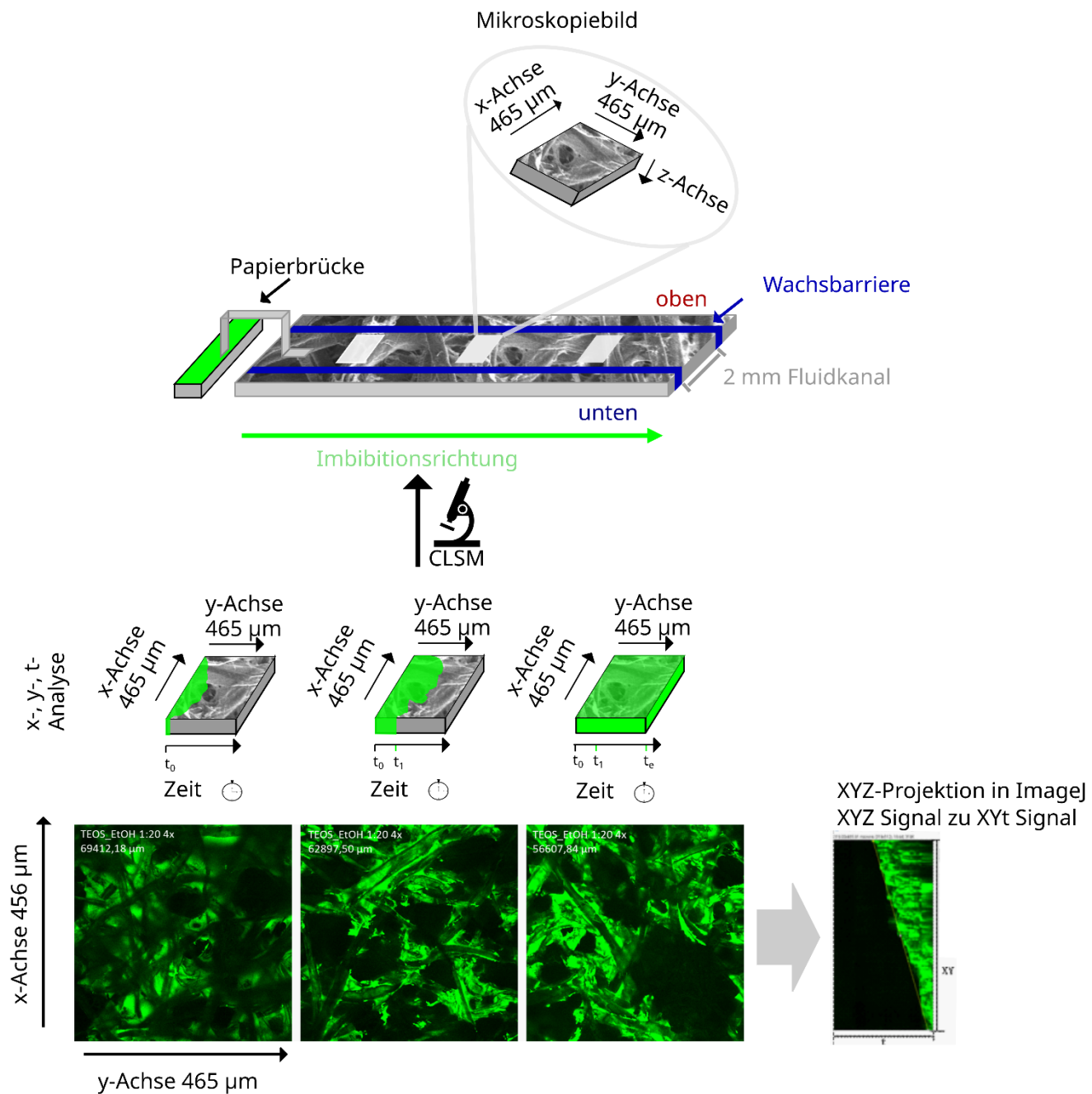
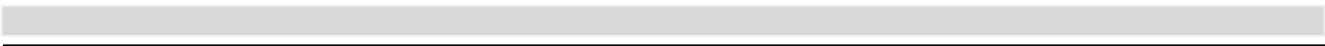


Abbildung 15: Illustration des CLSM-Fluidgeschwindigkeitsaufbaus mit der Umwandlung der xyz-Fluoreszenzdaten in xyt-Daten unter Verwendung von ImageJ. [Reprinted with permission from *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, 9, 2200064; Copyright 2022; Wiley]

Die so ermittelte Zeit kann gegen die zurückgelegte Distanz aufgetragen werden, womit eine Zeit-Distanz Korrelation auf Millimeter Skala erhalten wird, wie bei der makroskopischen Untersuchung mittels Steigtest. Zusätzlich kann durch diesen Experimental Aufbau die Fluidfront auf Faserebene lokalisiert beobachtet und ausgewertet werden. Dies wurde in der Masterarbeit von Lukas Neuenfeld gezeigt.<sup>193</sup> Diese Charakterisierung auf Mikrometerskala ermöglicht eine Beurteilung, ob die Fluidfront homogen unter Verwendung sämtlicher Papierbereiche (an der Faser, in der Faser, in den Faserzwischenräumen) das Papier durchfließt, oder ob bevorzugt benetzte Bereiche im Papier vorhanden sind. Zusätzlich ermöglicht diese Methode zur

---

Fluidimbibitionsanalyse die Beobachtung von Faserquellung. Bei der Verwendung sämtlicher Papierbereiche während dem Imbibitionsprozess ist die Annahme eines durchschnittlichen Porendurchmessers ( $D$ ) (siehe Gleichung 2), wie es bei der Lucas-Washburn Gleichung getroffen wird, zulässig. Ist dies nicht der Fall und tritt während des Imbibitionsprozesses eine Lokalisierung der Fluidfront in bestimmte Papierbereiche oder Faserquellung auf, gilt die Lucas-Washburn Gleichung streng genommen nicht mehr. Die Untersuchung der Fluidfront auf der Faserebene mittels CLSM wurde bisher von Bump et al. für Papiere mit einer mit Rhodamin B markierten Polymerbeschichtung durchgeführt.<sup>194</sup> Hierbei wurde beobachtet, dass sich die Fluidfront und somit der Fluidtransport an der Faseroberfläche befindet.<sup>194</sup> Im Rahmen dieser Arbeit soll diese Vorgehensweise auf sowohl mit dichtem als mit auch mesoporösen silicabeschichteten Papieren übertragen werden.

### **4.3.2. Gasadsorptionsmessungen**

#### **4.3.2.1. Theorie der Gasadsorptionsmessungen und die Unterscheidung der sechs unterschiedlichen Isothermen- wie auch der Hystereseschleifentypen**

Die Analyse der Papieroberfläche, wie auch die Porengröße, Porengrößenverteilung und das Porenvolumen stellen wichtige Parameter zur Beurteilung der Modifikation durch die dichten und mesoporösen Silicabeschichtungen dar, da diese Parameter in einem direkten Zusammenhang mit den Benetzungs- und Fluidtransporteigenschaften stehen. Eine aussagekräftige und etablierte Technik zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, wie auch der Porengröße und Porengrößenverteilung in Mikro- und Mesoporengrößenbereich sind Gasadsorptionsmessungen.<sup>195–200</sup> Bei den Gasadsorptionsmessungen wird das Adsorptionsverhalten von einem Adsorptiv (inerte Gase, wie zum Beispiel Stickstoff, Argon oder Krypton) an einem Adsorbens (solide Oberfläche, zum Beispiel mit Silica beschichtetes Papier) untersucht, ohne dass das Adsorbat in die Struktur des Adsorbens eindringt und diese somit verändert.<sup>200,201</sup> Bei der Adsorption von inerten Gasen handelt es sich um einen reversiblen Prozess, da es während des Adsorptionsprozesses zu keiner Änderung der elektronischen Orbitalzustände kommt und die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens hauptsächlich auf Van der Waals-Wechselwirkungen beruht. Diese reversiblen Adsorptionsprozesse werden als Physisorption bezeichnet und es können sowohl das Adsorptions- wie auch das Desorptionsverhalten untersucht werden.<sup>201,202</sup>

Für die Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens wird die zu untersuchende Probe in einer Messzelle mit einem vorher bestimmten Volumen mittels flüssigen Stickstoffs (77 K) oder flüssigen Argons (87 K) heruntergekühlt. Danach werden Schritt für Schritt wohldefinierte Volumina des Adsorptivs mit bekanntem Druck ( $p$ ) zu der Probe hinzudosiert. Ein Teil des hinzudosierten Gases adsorbiert an der Oberfläche der Probe, wodurch sich der Druck in der Messzelle ändert.<sup>195,203</sup> Während des Adsorptionsprozesses stellt sich ein Gleichgewichtsdruck ( $p$ ) in der Messzelle ein, welcher detektiert wird. Über den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen vor und nach dem Adsorptionsprozess kann über die ideale Gasgleichung (siehe Gleichung 3) das an der Oberfläche adsorbierte Gasvolumen ( $V_{ads}$ ) bestimmt werden.<sup>195,201,204</sup>

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3)$$

mit:

$p$	Druck	$\text{Nm}^{-2}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$n$	Stoffmenge	mol
$R$	Universelle Gaskonstante	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$T$	Temperatur	K

Dieser Vorgang wird wiederholt bis der Sättigungsdampfdruck ( $p_0$ ) erreicht wird. Die adsorbierten Gasvolumina ( $V_{ads}$ ) werden gegen den entsprechenden Relativdruck ( $p/p_0$ ) aufgetragen, dies führt zu dem Erhalt einer Adsorptionsisotherme.<sup>195</sup> Nach dem Erreichen des Sättigungsdampfdruckes wird der Druck kontinuierlich reduziert, sodass die Gasmoleküle desorbieren und auf diesem Weg wird die Desorptionsisotherme erhalten. Die in der Probe enthaltenen Poren mit ihrer Größe und Form haben einen Einfluss auf den Adsorptions- wie auch Desorptionsprozess und somit auf den Verlauf der Physisorptionsisotherme. In Abbildung 16 sind die nach IUPAC definierten Isothermentypen dargestellt.<sup>201</sup>

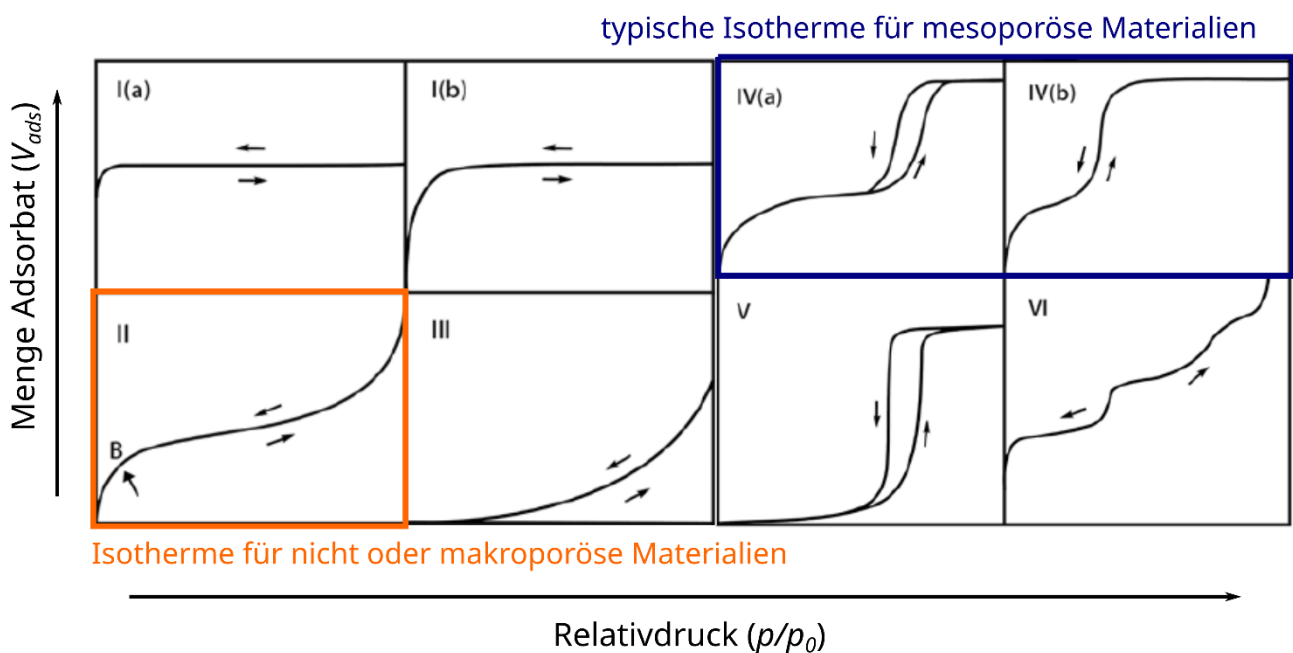


Abbildung 16: Die nach IUPAC definierten Physisorptionsisothermen für unterschiedlich poröse Materialien. [Adapted with permission from *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87, 1051; Copyright 2015; De Gruyter. This is an unofficial adaptation and De Gruyter has not endorsed the content as well as the context of its use]

Typ I Isothermen werden hauptsächlich für mikroporöse Materialien mit einer geringen äußeren Fläche erhalten, was zum Beispiel der Fall für Aktivekohlen, Zeolithe oder Molsiebe ist.<sup>201</sup> Der Isothermenverlauf zeichnet sich im niedrigen Relativdruckbereich ( $p/p_0$ ) durch einen starken Anstieg aus, was darauf zurückzuführen ist, dass bei geringen Relativdrücken zuerst die Mikroporen gefüllt werden. Nach dem Anstieg

---

geht die Isotherme durch das Erreichen der Adsorptionsgrenze in ein Plateau über, welche durch das vorhandene Porenvolumen und die geringe äußere Oberfläche verursacht wird.<sup>201</sup> Im Gegensatz dazu wird für nicht- oder makroporöse Materialien eine Typ II-Isotherme beobachtet. Hier findet zuerst eine Monolagenadsorption statt, deren Beendigung durch ein „Knie“ (Punkt B) in der Isotherme angezeigt wird. Darauf folgt eine ungehinderte Multilagenadsorption ohne Adsorptionsgrenze, weswegen die Isotherme kontinuierlich ansteigt.<sup>201</sup> Ist bei nicht- und makroporösen Materialien die Interaktion zwischen den Adsorbatmolekülen stärker als zwischen den Adsorbatmolekülen und der Probenoberfläche, so wird ein konkaver Isothermenverlauf erhalten (Typ III-Isotherme).<sup>201</sup> Mesoporöse Materialien, wie zum Beispiel SBA-15, erzeugen eine Typ IV-Isotherme. Diese zeigt im niedrigen Relativdruckbereich ( $p/p_0$ ) einen ähnlichen Verlauf wie eine Typ II-Isotherme, die durch die Adsorption einer Monolage aus Gasmolekülen entsteht. Durch die Adsorption von weiteren Gasmolekülen entstehen Multilagen bis die Adsorptionsgrenze wie bei einer Typ I-Isotherme erreicht wird. Eine Besonderheit bei der Typ IV-Isotherme sind die sogenannten Hystereseschleifen, die ein Resultat von unterschiedlichen Adsorptions- und Desorptionsverhalten bei gleichen Relativdrücken sind.<sup>195,197,201</sup> Beim Vorhandensein von Poren in Mesoporenbereich und schwacher Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und der Materialoberfläche verläuft der Adsorptions- und Desorptionsprozess nach der Typ V-Isotherme.<sup>201</sup> Durch die schwachen Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen und der Materialoberfläche tritt keine identifizierbare Monolagenbildung auf. Dadurch kann nicht zwischen der Bildung einer Monolage und der Multilagenadsorption unterschieden werden und der Kurvenverlauf ähnelt dem Verlauf der Typ II-Isotherme bei geringen Relativdrücken. Mit zunehmenden Relativdrücken entspricht der Verlauf der Typ V-Isotherme dem der Typ IV-Isotherme mit der charakteristischen Adsorptionsgrenze und Hystereseschleife. Im Gegensatz dazu zeigen Typ VI-Isothermen einen stufenartigen Anstieg der adsorbierten Gasmenge ( $V_{ads}$ ) mit zunehmendem Relativdruck ( $p/p_0$ ). Dieser Typ an Isotherme wird nur bei sehr homogenen, glatten und nicht porösen Materialien erhalten, wobei jede Adsorptionsstufe der Kapazität von einer Adsorptionslage entspricht.<sup>201</sup>

Der Isothermenverlauf wird durch das Adsorptions- und Desorptionsverhalten des Adsorptives bei unterschiedlichem relativem Drücken verursacht.<sup>195</sup> Während des Adsorptionsprozesses bei der Siedetemperatur des entsprechenden Adsorptives (Stickstoff bei 77 K und Argon bei 87 K) bildet sich ein Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche (siehe Abbildung 17 Punkt A).<sup>201</sup> Dies geht mit einem linearen Anstieg der Isotherme in einem relativen Druckbereich von 0.05 bis 0.3 einher. Mit zunehmendem relativem Druck geht die Monolagenadsorption in eine Multilagenadsorption (B) über. Liegen keine Poren in dem Material vor, so nimmt die Schichtdicke der adsorbierten Moleküle ungehindert zu und es entstehen Isothermenverläufe wie bei den Typ II-, III- und VI-Isothermen ohne Adsorptionsmaximum (siehe Abbildung 16).<sup>201</sup> Bei dem Vorhandensein von Mikroporen (Poren < 2 nm) werden diese mit zunehmenden Relativdruck Schritt für Schritt gefüllt. Dies führt zu einem steilen Anstieg der Isotherme im niedrigen Relativdruckbereich wie bei den Isothermentypen I a) und b). Sind in dem zu untersuchenden Material Poren im Größenbereich größer 4 nm enthalten, so kann

Kapillarkondensation auftreten.<sup>195, 197, 205</sup> Kapillarkondensation ist ein Phänomen, bei dem das zu adsorbierende Gas in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand übergeht bei Relativdrücken, die geringer sind als der Dampfdruck der Bulkflüssigkeit. Die Ursache für die Verschiebung hin zu geringeren Relativdrücken liegt in der attraktiven Wechselwirkung zwischen der Flüssigkeit und der Porenwand. Die Kapillarkondensation geht mit den sogenannten Hysteresekurveschleifen einher (siehe Abbildung 16 Typ IV a Isotherme) und stellt ein wichtiges Charakteristikum zur Analyse der Probentextur im Hinblick auf die Porengröße, Porengrößenverteilung, wie auch auf die Porenöffnungsgröße dar. Bei der Kapillarkondensation nimmt die Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms wie bei nicht porösen Materialien weiter zu, bis eine kritische Filmdicke ( $t_c$ ) erreicht wird. Nach Erreichen der kritische Filmdicke findet Kapillarkondensation in der Porenmitte statt (C). Dabei überwiegt die Interaktionen zwischen den Adsorbatmolekülen gegenüber der Wechselwirkung der Moleküle mit der Porenwand (Adsorbens). Das Auftreten der Kapillarkondensation und die daraus resultierende Porenfüllung treten bei höheren Relativdrücken auf und wird daher als verspätet bezeichnet. Die verspätete Porenfüllung lässt sich mit Hilfe von einem Druck-Dichte Phasendiagramm für Fluide in Mesoporen beschreiben (Abbildung 17).<sup>195,201,204</sup>

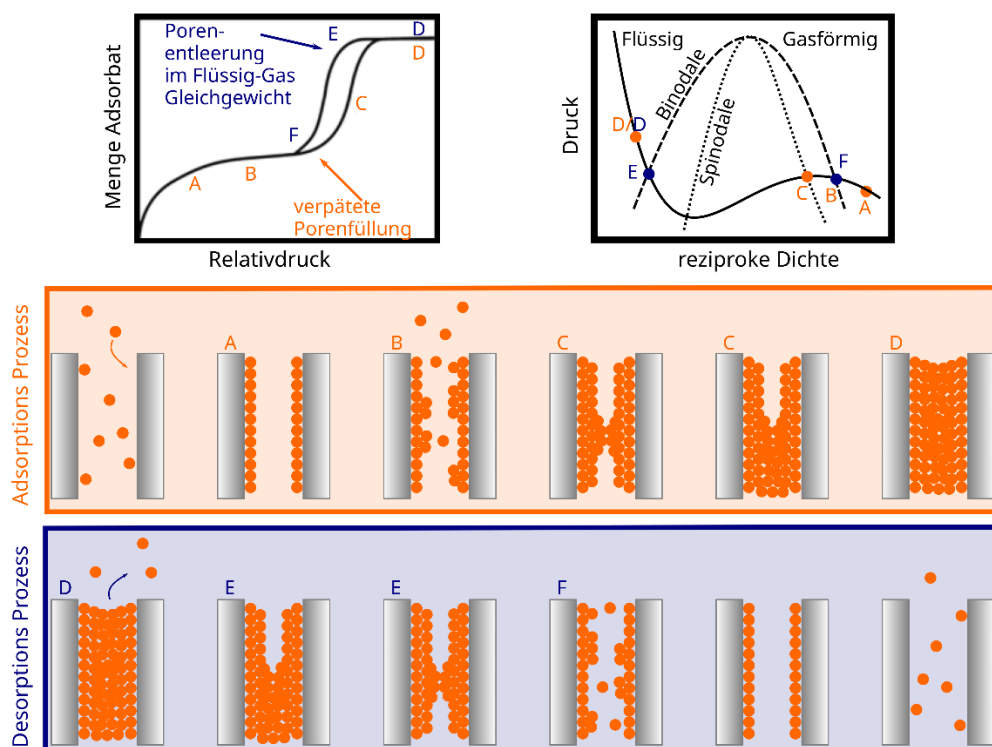


Abbildung 17: oben: Eine IV a) Isotherme in der die verschiedenen Adsorptions- und Desorptionsprozesse mit Hilfe von Buchstaben markiert sind. unten: In orange hinterlegt ist der Adsorptionsprozess und in blau hinterlegt der Desorptionsprozess in einem mesoporösen Material, die schrittweise schematisch dargestellt sind.<sup>195,201</sup> [Adapted with permission from *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8, 2002181; Copyright 2015; Wiley. This is an unofficial adaptation and Wiley has not endorsed the content as well as the context of its use]

Der Phasenübergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand findet nicht an der Binodalen sondern erst an der Spinodalen statt und somit verspätet.<sup>195,206,207</sup> Mit weiter ansteigendem Relativdruck und Kapillarkondensation füllen sich die Poren und beim Erreichen des Sättigungsdampfdruckes sind die Poren



---

vollständig mit dem Adsorbat gefüllt (D). Dies geht mit einem steilen Anstieg im Isothermenverlauf einher und flacht bei vollständiger Porenfüllung wieder ab (Abbildung 17). Bei einem Relativdruck von 1 ist die Adsorption beendet und Poren im Mikro- wie auch Mesoporenbereich vollständig mit dem flüssigen Adsorbat gefüllt. Bei dem schrittweisen Verringern des Relativdrucks kommt es zur Desorption des Adsorbats, wodurch die Poren entleert werden. Während der Desorption verlassen die Adsorbatmoleküle die Poren und bilden dabei einen Meniskus (E und F).<sup>208</sup> Der Unterschied in den Relativdrücken bei der Adsorption und Desorption ist die Ursache für die typischen Hystereseschleifen.<sup>195,201,206,207</sup> Aus der Lage sowie aus der Form der Hystereseschleife können Informationen über die Porengröße, die Porengrößenverteilung, wie auch die sogenannte Porenhalsgröße gewonnen werden. In Materialien mit größeren Mesoporen findet die verspätete Porenfüllung bei höheren Relativdrücken statt als bei kleineren Mesoporen (Erreichen der kritischen Filmdicke). Dadurch wird der Startpunkt der Hystereseschleife in Richtung höherer Relativdrücke verschoben. Liegen in dem zu untersuchenden Material Poren mit einer engen Porengrößenverteilung vor, so steigt die Adsorptionskurve über einen kurzen Relativdruckbereich stark an (siehe Abbildung 18 Typ IV a) Isotherme mit H1 oder H2 (b) Hysterese). Bei einer breiten Porengrößenverteilung erfolgt der Anstieg der Adsorptionskurve über einen breiteren Relativdruckbereich (siehe Abbildung 18 Typ IV a) Isotherme mit H2 (a) Hystereseschleife). Neben der Porengröße und Porengrößenverteilung können aus der Form der Hystereseschleife auch Informationen über die Porenhalsgröße erhalten werden.<sup>197,201,209,210</sup> Die Größe des Porenhalses hat Auswirkungen auf den Desorptionsprozess. Bei zylindrischen Poren mit einheitlichen Porenhälsen befindet sich der Flüssigkeitsfilm mit dem umgebenden gasförmigen Adsorptiv in einem kinetischen Gleichgewicht, welches sich für die unterschiedlichen Relativdrücke einstellt. Die Desorptionskurve verläuft analog zur Adsorptionskurve und ist nur zu kleineren Relativdrücken hin verschoben (siehe Abbildung 18 Typ IV a) Isotherme mit H1 Hystereseschleife). Bei sogenannten Tintenfassporen (engl.: *ink-bottle*), welche sich durch eine enge Porenhalsöffnung ( $H_g$ ) und ein großes Porenvolumen ( $P_g$ ) auszeichnen, können Typ IV a) Isothermen mit H2 (a) oder H2 (b) Hystereseschleifen auftreten. Ursache für diese Hystereseschleifen kann entweder das Blockieren der Poren (engl.: *pore blocking*) oder Hohlraumbildung (engl.: *cavitation*) während dem Desorptionsprozess sein (siehe Abbildung 18).<sup>205</sup> Sowohl beim *pore blocking* wie bei *cavitation* kommt es zu einer verspäteten Verdampfung des adsorbierten Gases, hervorgerufen durch die Größe des Porenhalses. Bei *pore blocking* verdampft das adsorbierte Gas aus dem Poreninnere erst wenn sich die Porenhäse bei geringeren Relativdrücken entleeren. Liegen Poren mit einheitlich großen Porenhälsen vor, dann desorbiert das Adsorbat schlagartig. Dies führt zu einem Abfall der Desorptionsisotherme innerhalb einer sehr kleinen Relativdruckspanne (siehe Abbildung 18 Typ IV a) Isotherme mit H2 (a) Hystereseschleife). H2 (a) Hystereseschleifen können ebenfalls bei *cavitation* beobachtet werden. Dabei entleert sich zuerst der Poreninnenraum und erst zum Schluss die Porenhäse. Im Gegensatz zu dem Verlauf der H2 (a) Hystereseschleife nimmt bei der Typ 2 (b) Hystereseschleife die Desorptionsisotherme über eine größere Relativdruckspanne ab. Grund dafür ist das Vorhandensein von Poren mit unterschiedlich großen Porenhälsen im Material (Abbildung 18). Schlitzförmige Poren führen zu einer Hystereseschleife des Types H3.

Diese weist keine maximal Adsorptionsmenge auf und ist typisch für Materialien, die sich durch Aggregation in Schichten zusammenlagern, oder für gequollenen Zellstoff.<sup>201</sup>

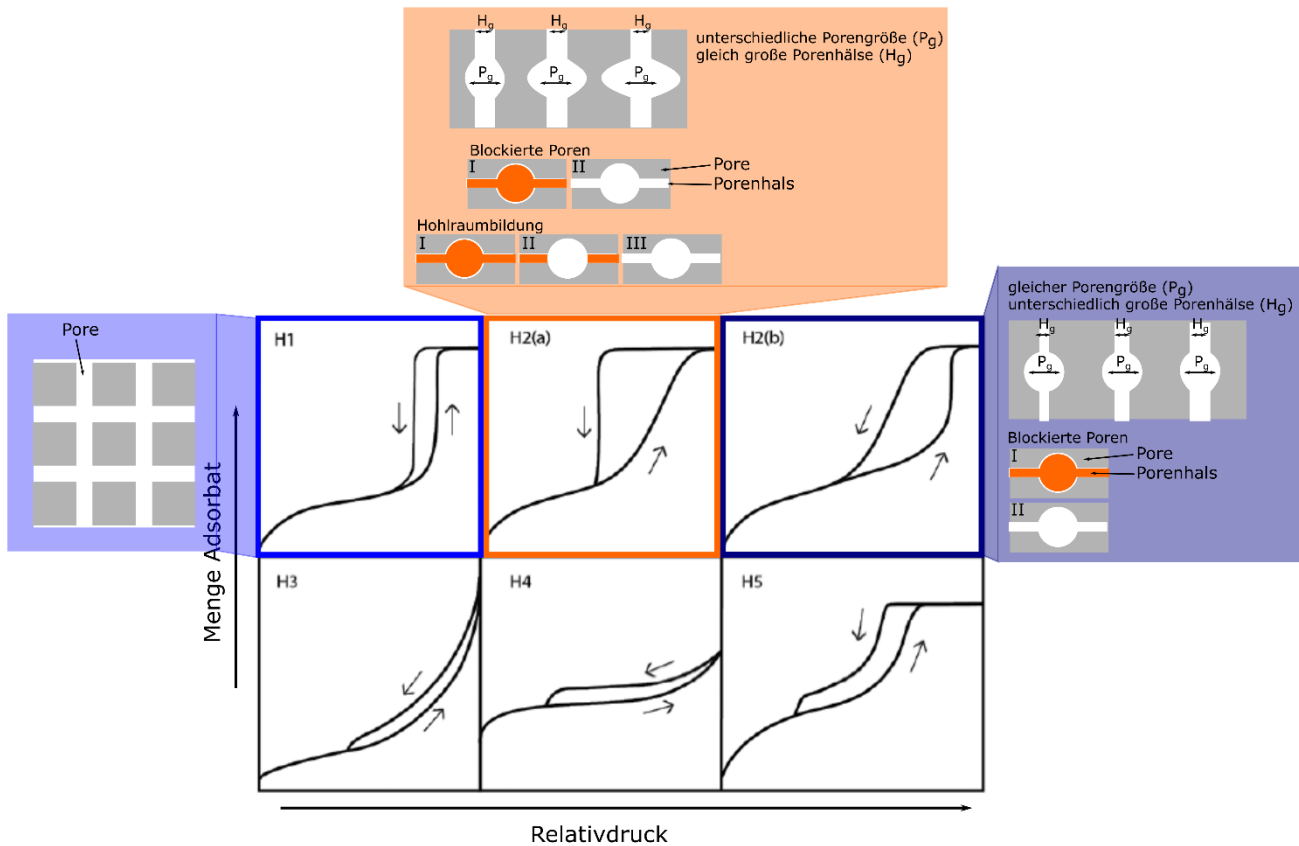


Abbildung 18: Schematische Darstellungen verschiedener Hystereseschleifen mesoporöser Materialien zusammen mit dem zugrunde liegenden Mechanismus der *pore blockings* und *cavitation*.<sup>201</sup> [Adapted with permission from *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8, 2002181; Copyright 2015; Wiley. and *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87, 1051; Copyright 2015; De Gruyter. This is an unofficial adaptation and Wiley/De Gruyter has not endorsed the content as well as the context of its use]

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Strukturanalyse von porösen Materialien mittels Gasadsorption stellt die Wahl des Adsorptivs dar. Die Gasadsorptionsanalyse mittels Stickstoffs bei 77 K stellt aufgrund des flächendeckenden Vorhandenseins von flüssigem Stickstoff und Stickstoff als Analysegas die am weitesten verbreitete Methode dar. Bei Stickstoff handelt es sich um ein di-Molekül mit einem Quadrupolmoment.<sup>201,204</sup> Das Quadrupolmoment von Stickstoff kann mit funktionellen Gruppen auf der zu untersuchenden Oberfläche interagieren. Diese Wechselwirkung mit der zu untersuchenden Oberfläche beeinflusst zum einen die Ausrichtung des Stickstoffmoleküls und zum anderen den Relativdruck bei dem Mikroporenfüllung auftritt. Die zwei möglichen Ausrichtungen des Stickstoffmoleküls können zu einem Fehler in der spezifischen Oberfläche von bis zu 30 % führen, welche über die BET-Methode bestimmt wird (siehe Kapitel 4.3.2.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche).<sup>201,203</sup> Durch die Interaktion mit funktionellen Gruppen auf der Oberfläche wird der Beginn der Physisorption zu sehr geringen Relativdrücken verschoben, bei denen die Diffusion sehr langsam stattfindet. Dadurch wird die Porengröße unterschätzt. Diese Effekte treten bei der Verwendung von Argon bei 87 K nicht auf, da Argon sphärisch ist und kein Quadrupolmoment aufweist.<sup>201,203</sup> Aus diesem Grund wird im

---

IUPAC Technical Report von 2015 für die Analyse von chemisch heterogenen und Mikroporen enthaltenden Materialien Argon als Analysegas empfohlen.<sup>201,205</sup> Sowohl mit Stickstoff wie auch mit Argon ist eine akkurate Bestimmung von sehr kleinen spezifischen Oberflächen (kleiner  $1 \text{ m}^2$ ) volumetrisch über Druckunterschiede sehr herausfordernd oder sogar nicht möglich. Grund dafür sind die nicht adsorbierten Gasmoleküle, die sich im Totvolumen befinden.<sup>211,212</sup> Dadurch ist das Auflösen von Druckunterschieden und somit die Bestimmung der Menge an adsorbierten Gasmolekülen mittels gängigen Physisorptions-Analysegeräten nicht mehr gegeben. Zur Bestimmung von spezifischen Oberflächen kleiner  $1 \text{ m}^2$  muss dementsprechend die Menge an nicht adsorbierten Molekülen im Totvolumen der Messzelle minimiert werden. Dies kann durch die Verwendung von Krypton als Analysegas erzielt werden. Bei Krypton handelt es sich um ein sphärisches Adsorptiv, welches bei einer Temperatur von 77 K oder 87 K einen niedrigeren Dampfdruck als Argon aufweist.<sup>212</sup> Dadurch wird die Anzahl der nicht adsorbierten Gasmoleküle im Totvolumen reduziert, wodurch geringe Druckunterschiede detektiert und somit kleinere spezifische Oberflächen aufgelöst werden können.<sup>195,211,212</sup> Diese Technik ist insbesondere von Bedeutung bei der Analyse von dünnen Filmen oder auch bei Papieren mit sehr geringen spezifischen Oberflächen und wird als Standardmethode von der Internationalen Organisation für Normung (ISO) empfohlen.<sup>213,214</sup> Bei der Verwendung von Krypton als Analysegas bei einer Temperatur von 87 K ist zu beachten, dass unterhalb des Tripelpunkts von Krypton gearbeitet wird. Dadurch kann sich Krypton bei hohen Relativdrücken verfestigen, was sich in einem nahezu senkrechten Anstieg der Adsorptionskurve auswirkt. Eine Verwendung der Isotherme kann erfolgen, wenn die Desorptionskurve trotz der Verfestigung von Krypton bei hohen Relativdrücken auf die Adsorptionskurve fällt. Die Verwendung von Krypton als Analysegas entweder bei 87 K oder 77 K zur Untersuchung von Oberflächen kleiner  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ist im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung, da Zellstoff wie im Kapitel 4.1 durch Trocknungsprozesse seine hohe Porosität und somit seine große spezifische Oberfläche verliert. Dies tritt während dem für die Papierherstellung unabdingbaren Trocknungsprozess durch den Kollaps der in den Papierfasern enthaltenen Mesoporen auf und führt zu einer irreversiblen Reduktion der spezifischen Papieroberfläche.<sup>31,120,155</sup>

#### **4.3.2.2. Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller, des Porenvolumens, der Porengröße und Porengrößenverteilung**

Die spezifische Papieroberfläche von unbehandeltem Papier wie auch mit dichter oder mesoporöser Silicabeschichtung, welche für das Adsorptiv zugänglich und somit detektierbar ist, kann mittels der gemessenen Isotherme und der BRUNAUER-EMMETT-TELLER Theorie (BET) bestimmt werden.<sup>195,201,204,215</sup> Bei der BET-Theorie wird vorausgesetzt, dass die Adsorption wie auch Desorption in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegt. Die zu untersuchende Oberfläche ist energetisch homogen und somit findet die Adsorption an keiner Position auf der Oberfläche bevorzugt statt. Es tritt zusätzlich keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen auf und es bildet sich eine Monolagenschicht aus. Basierend auf diesen Annahmen ergibt sich die sogenannte BET-Gleichung (4).

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a(1 - \frac{p_0}{p})} = \frac{(C-1)}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{n_m C} \quad \text{Steigung} \quad \text{Y-Achsenabschnitt} \quad (4)$$

mit:

$p$	Gleichgewichtsdruck	$\text{Nm}^{-2}$	aus der Messung (x-Achsen Wert geteilt durch $p_0$ )
$p_0$	Sättigungsdruck	$\text{Nm}^{-2}$	aus der Messung, wenn mit der $p_0$ -Zelle gemessen wird oder 759.79 torr für Argon und 13 torr für Krypton 87 K Messungen
$n_a$	Adsorbierte Gasmenge	mol	aus der Messung (y-Achsen Wert)
$n_m$	Monolagenkapazität	mol	
$C$	BET-Konstante		

Nach der BET-Gleichung besteht ein linearer Zusammenhang zwischen  $p(n_a(p_0-p))^{-1}$  und dem Relativdruck  $p(p_0)^{-1}$  mit  $(C-1)(n_m C)^{-1}$  als Steigung und  $1(n_m C)^{-1}$  als Achsenabschnitt. Die einzige Unbekannte in der Gleichung ist die Monolagenkapazität  $n_m$ , welche entweder über die Steigung oder den Achsenabschnitt bestimmt werden kann. Mit Hilfe der Monolagenkapazität  $n_m$  kann nach Gleichung (5) zusammen mit der molekularen Querschnittsfläche des Gasmoleküls ( $A_m$ ) und der Avogadro-Konstanten ( $N_A$ ), die spezifische Oberfläche ( $A_{BET}$ ) bestimmt werden.<sup>195,201</sup>

$$A_{BET} = n_m \cdot A_m \cdot N_A \quad (5)$$

mit:

$A_{BET}$	spezifische Oberfläche	$\text{m}^2\text{g}^{-1}$
$A_m$	molekulare Querschnittsfläche	$\text{m}^2$
$N_A$	Avogadro Konstante	$\text{mol}^{-1}$
$n_m$	Monolagenkapazität	$\text{molg}^{-1}$

Der lineare Zusammenhang zwischen  $p(n_a(p_0-p))^{-1}$  und dem Relativdruck  $p(p_0)^{-1}$  mit  $(C-1)(n_m C)^{-1}$  ist nicht für die vollständige Isotherme gegeben, sondern gilt hauptsächlich in dem Relativdruckbereich von  $0.05 < p(p_0)^{-1} < 0.35$  (Abbildung 17 A Monolagenadsorption).<sup>215,216</sup> Daraus folgt, dass die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels der BET-Methode in dem Relativdruckbereich von  $0.05 < p(p_0)^{-1} < 0.35$  erfolgt.

Neben der spezifischen Oberfläche, welche mit Hilfe der BET-Theorie bestimmt werden kann, lässt sich aus der Isothermen das spezifische Porenvolumen, die Porengröße und die Porengrößenverteilung bestimmen. Für das Porenvolumen wird das Volumen an adsorbierten Molekülen ( $V_{ads(g)}$ ) nahe des Sättigungsdruckes ( $p(p_0)^{-1} = 0.95$ ) von der Isotherme abgelesen. Dabei handelt es sich um das gasförmige Adsorptiv. In den Poren liegt es indes

flüssig vor, weswegen für die Bestimmung des Porenvolumens das Volumen des gasförmigen Adsorptivs in das äquivalente Volumen des flüssigen Adsorbaten ( $V_{ads(fl)}$ ) nach Gleichung (6) umgerechnet werden muss.<sup>195</sup>

$$V_{Pore} = V_{ads(fl)} = \frac{V_{ads(g)} \cdot p_{atm}}{R \cdot T} \quad (6)$$

mit:

$V_{Pore}$	Porenvolumen	mL
$V_{ads(fl)}$	Volumen des flüssigen Adsorbaten	mL
$V_{ads(g)}$	Volumen des gasförmigen Adsorbaten	mL
$p_{atm}$	Umgebungsdruck	atm
$R$	Universelle Gaskonstante	Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$T$	Temperatur	K

Die meisten verwendeten Methoden zur Bestimmung der Porengröße und Porengrößenverteilung wie zum Beispiel nach BARRET, JOYNER und HALENDA (BJH) oder DE-BOER basieren auf der modifizierten Kelvingleichung (siehe Gleichung 7), mit welcher die Porenkondensation in Mesoporen beschrieben werden kann. Die modifizierte Kelvingleichung stellt eine Verbindung her zwischen dem Porendurchmesser ( $r_p$ ) und dem Relativdruck ( $p/p_0$ ) unter Berücksichtigung der Bildung von Multilagen ( $t_c$ ) auf planaren Oberflächen.<sup>195,200,217</sup> Nach der modifizierten Kelvingleichung wird die Porenkondensation mit zunehmender Porengröße zu größeren Relativdrücken hin verschoben.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2 \cos \phi}{RT\Delta\rho(r_p - t_c)} \quad (7)$$

mit:

$p/p_0$	Relativdruck	
$\phi$	Kontaktwinkel	°
$R$	Universelle Gaskonstante	Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$T$	Temperatur	K
$r_p$	Porenradius	nm
$t_c$	adsorbierte Filmdicke	nm

Wie im oberen Abschnitt erwähnt, wird die Kelvin-Gleichung in der BJH-Methode insoweit modifiziert, dass die Dicke des adsorbierten Films ( $t_c$ ) berücksichtigt wird. Diese Filmdicke entstammt Stickstoffadsorptionsmessungen auf einer planaren Oberfläche und nicht in porösen Materialien. Dementsprechend werden die Adsorptions- wie auch Desorptionseffekte in Poren mit einem Porendurchmesser kleiner oder gleich 20 nm nicht berücksichtigt. Dies kann bei Poren kleiner 10 nm zu einer Unterschätzung der Porengröße von 20 bis zu 30 % führen.<sup>201</sup> Mikroskopische Methoden wie zum Beispiel die

Dichtefunktionaltheorie (DFT) berücksichtigen die Verhaltensweise des Adsorptivs auf molekularer Ebene im Hinblick auf das Mikroporenfüllen, Porenkondensation und das Auftreten von Hysterese. Dafür werden im ersten Schritt für festgelegte Adsorbens (Kohlenstoff, Zeolith, Silica) und Adsorptiv (Stickstoff, Argon, Krypton oder Kohlenstoffdioxid) Paare über deren Dichteprofil in Modellporen (schlitzförmig, zylindrisch oder sphärisch) mit unterschiedlichen Porengrößen theoretische Isothermen bestimmt. Im nächsten Schritt wird die experimentell bestimmte Isotherme mit der theoretisch berechneten über die Integral Adsorptions-Gleichung abgeglichen (siehe Gleichung 8).<sup>201,207,208,210,218</sup>

$$N\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{w_{min}}^{w_{max}} N\left(\frac{p}{p_0}, w\right) f(w) dw \quad (8)$$

mit:

$p/p_0$	Relativdruck	
$w$	Porengröße	$nm$
$w_{max}$	maximale Porengröße	$nm$
$w_{min}$	minimale Porengröße	$nm$

Für eine korrekte Bestimmung der Porengröße und Porengrößenverteilung mittels DFT-Methode ist es essenziell, eine DFT-Methode zu verwenden, welche den Rahmenparametern des zu untersuchenden Materials am genauesten entspricht. Das bedeutet, dass die entsprechenden Adsorptive und Adsorbens identisch sind, und die Struktur der Modelporen übereinstimmen. Aktuell kann mit dem Auswerteprogramm ASiQwin von Quantachrome auf 25 unterschiedliche DFT-Methoden zur Auswertung zurückgegriffen werden. Diese 25 unterschiedlichen DFT-Methoden spiegeln nicht immer das zu untersuchende System exakt wider. Zusätzlich wird bei dem größten Teil der Methoden die chemische, wie auch die geometrische Heterogenität der zu untersuchenden Oberfläche vernachlässigt. Nichtsdestotrotz überwiegen die Vorteile der DFT-Methoden im Hinblick auf die Genauigkeit zur Bestimmung der Porengröße und Porengrößenverteilung im Vergleich zu der BJH-Methode, weswegen im IUPAC Technical Report von 2015 die allgemeine Empfehlung zur Verwendung von DFT-Modellen ausgesprochen wurde.<sup>201</sup> Zur Aufklärung des Einflusses der Silicabeschichtung auf die papierspezifische Oberfläche wie auch zur Analyse der Porengröße und Porengrößenverteilung der über die mesoporöse Silicabeschichtung eingebrachten Poren sollen im Rahmen dieser Arbeit insbesondere Argon 87 K wie auch Krypton 77 K Messungen durchgeführt werden. Die Auswertung der erhaltenen Isothermen wird mit Hilfe der BET-Methode und des entsprechenden DFT-Kernels für Argon Messungen bei 87 K auf Silicamaterialien erfolgen. Dabei ist zu beachten, dass diese DFT-Methode nicht explizit für die Untersuchung von mit Silica modifizierten Papieroberflächen entwickelt wurde und somit das zu untersuchende System nicht exakt widerspiegelt.

---

### 4.3.3. Kleinwinkel-Röntgenstreuung

Ein Aspekt dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfügen nanoskaliger Porenräume in Papier mittels Sol-Gel Chemie und auf dem EISA basierenden *Dip-Coating* Prozess. Diese gezielt eingeführten Poren beeinflussen die Papierporosität und können in einem weiteren Schritt mit Polymeren, wie zum Beispiel PFCMA, funktionalisiert werden.<sup>32</sup> Durch die Polymerfunktionalisierung der Nanoporen in der Silicabeschichtung kann die Benetzbarkeit von Papieren eingestellt werden, wie in der Arbeit von Dubois et al. gezeigt.<sup>32</sup> In den Arbeiten von Walcarius et al. wurde gezeigt, dass nicht nur die Porosität von mesoporösen Silicafilmen einen Einfluss auf Fluidimbibition hat, sondern insbesondere auch die Anordnung der nanoskaligen Poren.<sup>219</sup> Aus diesem Grund soll die Anordnung der Poren in der Silicabeschichtung untersucht werden, wie auch der Einfluss von Papieren auf die Porenanordnung während des Beschichtungsprozesses. Zur Untersuchung der Porenanordnung in der Silicabeschichtung eignet sich Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: *Small-Angle X-Ray Scattering* (SAXS)), da mittels SAXS isotropische wie auch anisotropische Strukturen in Nanometergröße und ihre Strukturparameter wie Größe, Form und Ordnung analysiert werden können. SAXS basiert auf der Wechselwirkung eines monochromatischen Röntgenstrahls mit der zu untersuchenden Probe. Dafür wird ausgehend von einer Strahlenquelle monochromatische Röntgenstrahlung auf die zu untersuchende Probe geleitet (siehe Abbildung 19). Die Röntgenstrahlung wird dabei elastisch an den Elektronen der zu untersuchenden Probe gestreut. In Abhängig von der Anordnung der Streuzentren kann Interferenz der gestreuten Strahlung auftreten, welche Streubilder erzeugt. Eine sogenannte SAXS-Kurve, bei der die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung gegen den Einfallswinkel aufgetragen ist, kann aus den Streubildern über Fourier Transformation erhalten werden (Abbildung 19). Aus den Streumustern bzw. SAXS-Kurven lassen sich Rückschlüsse auf die Struktur der Streuzentren, wie auch deren Orientierung und Anordnung ziehen (Abbildung 19).<sup>220-223</sup> So kann die Porengröße aus den SAXS-Messungen bestimmt werden, indem die Porod-Region der SAXS-Kurve analysiert wird (Abbildung 19).<sup>221,224</sup> Eine geordnete Porenanordnung wird durch das Vorhandensein von Bragg-Peaks (Streufaktor) im Streubild und somit in der SAXS-Kurve angezeigt. Zusätzlich zu dem Streufaktor lässt sich aus den SAXS-Kurven der Porenfaktor extrahieren und somit die lokale Struktur der Poren charakterisieren (Abbildung 19).

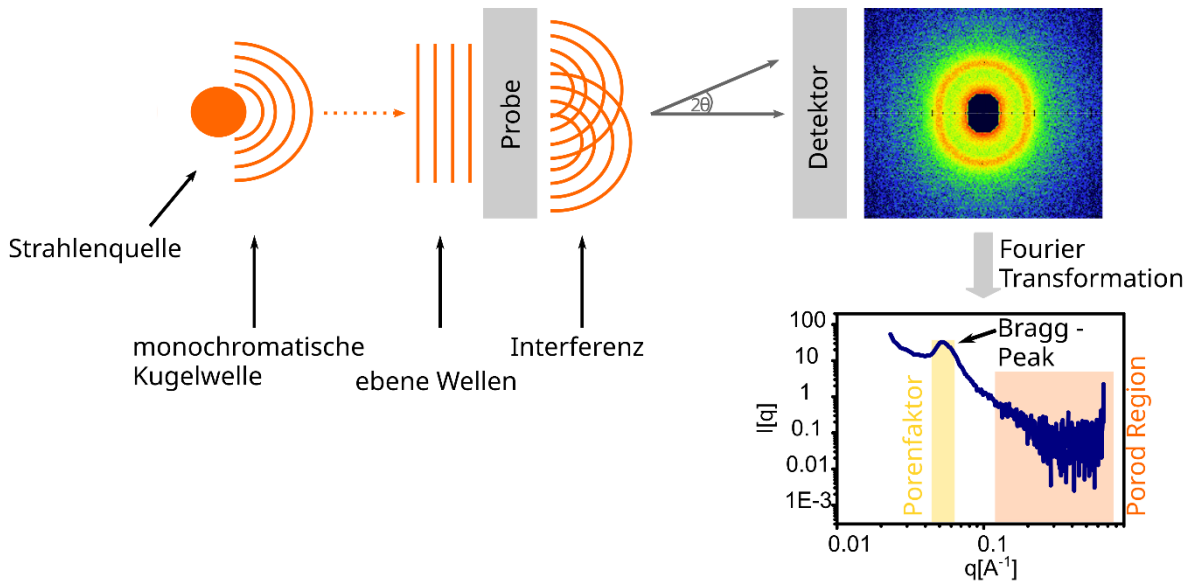


Abbildung 19: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für SAXS-Messungen in Transmissionsgeometrie.

Mesoporöse Materialien oder Cellulosefasern sind im Regelfall ein zweiphasiges System, in denen die Phasen unterschiedliche Elektronendichten aufweisen. In mesoporösem Silica, sowohl in Filmen als auch im Pulver, bildet Silica die eine Phase und die luftgefüllten Poren die zweite Phase. Das Silica besitzt in diesem Zweiphasensystem eine höhere Elektronendichte als die luftgefüllten Poren (Abbildung 20).<sup>221,225</sup> Bei Cellulosefasern stellen die einzelnen Faserstrukturen, wie die Makro- oder Mikrofibrille, eine Phase mit hoher Elektronendichte und die Luft zwischen den Faserstrukturen die zweite Phase mit geringerer Elektronendichte dar.<sup>226–228</sup> Dementsprechend sind Papiere mit einer mesoporösen Silicabeschichtung ein dreiphasiges System, welche in Abbildung 20 dargestellt ist.

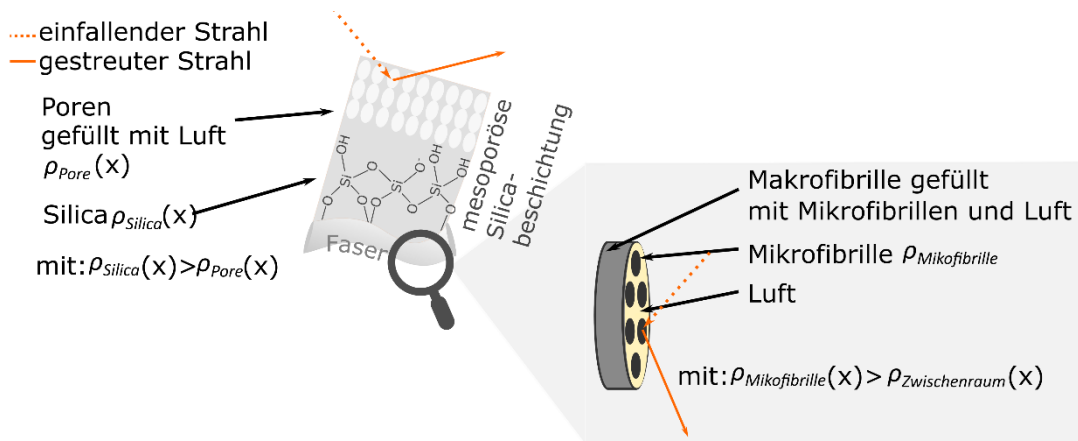


Abbildung 20: Schematische Darstellung von mit mesoporösem Silica beschichteten Fasern mit den drei unterschiedlichen Phasen (Luft, Silica und Mikrofibrille), sowie die Interaktion mit dem Röntgenstrahl.

Die Unterschiede in der Elektronendichte verursachen unterschiedliche Streueigenschaften. Zusammen mit sehr kleinem Einfallswinkel und dem Bragg'schen-Gesetz ermöglicht die Untersuchung der Anordnung von nanoskaligen Strukturelementen in einem Größenbereich von 1 – 100 nm.<sup>216</sup> Der Unterschied zwischen den



---

Elektronendichten in dem Zweiphasensystem wird auch als Kontrast bezeichnet. Der Kontrast in der Probe hat direkte Auswirkung auf die Intensität der Streubilder und wird über die Korrelationsfunktion zwischen der Elektronendichte und zwei Punkten in dem Material beschrieben (siehe Gleichung 9 und 10).<sup>222</sup>

$$I(q) = \int e^{-iqr} \cdot \chi_\rho(r) dV_r \quad (9)$$

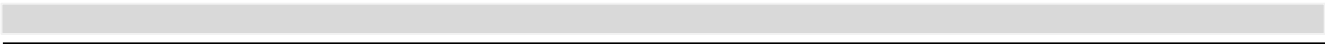
$$\chi_\rho(r) = \langle \rho(x+y)\rho(x) \rangle - \langle \rho \rangle^2 \quad (10)$$

mit:

$I$	Signalintensität
$w$	Porengröße
$r$	Distanz zwischen Punkt x und y
$\chi_\rho$	Korrelationsfunktion
$\rho(x)$	Elektronendichte

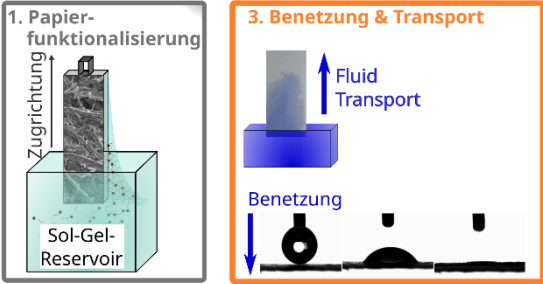
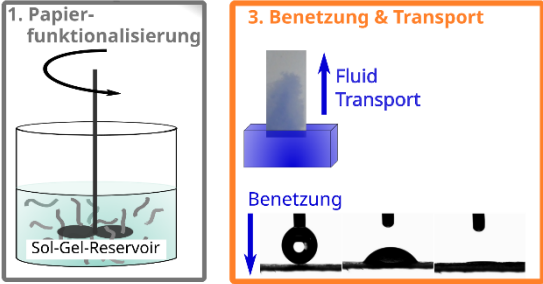
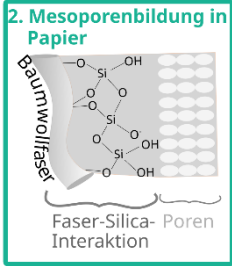
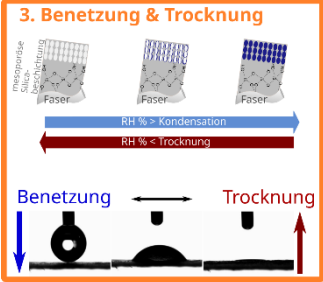
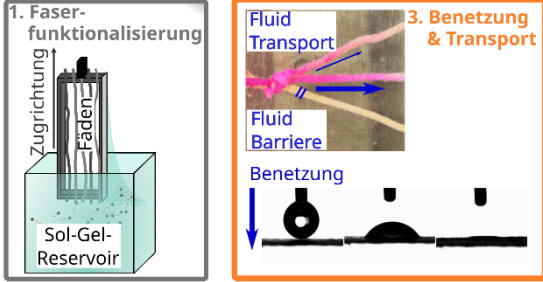
Der Kontrast und somit die Intensität des Signals kann beeinflusst werden, indem der Unterschied zwischen den Elektronendichten einer der zwei Phasen verändert wird (siehe Gleichung 9 und 10). Eine Anpassung des Kontrasts in einem zwei Phasensystemen mit einer Phase bestehend aus Luft kann erfolgen, indem Luft durch ein Medium mit größerer Elektronendichte ersetzt wird und ist als Kontrast *Matching* bekannt. Dies kann zum Beispiel durch Benetzung in Form der Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit oder das Absetzen eines Wassertropfens auf der zu untersuchenden Probe erfolgen. Folglich können mittels SAXS-Messungen nicht nur die Strukturparameter von Proben, sondern auch deren Benetzung sowie auch Trocknungsprozesse untersucht werden.

SAXS-Messungen für die Strukturaufklärung sind für zweiphasige Systeme wie zum Beispiel mesoporöse Silica Filme oder Pulver eine gut etablierte Methode.<sup>229–232</sup> In den letzten Jahren haben SAXS-Messungen in der Strukturaufklärung von nicht modifizierten Papieren Anwendung gefunden. In den Arbeiten wurde mittels SAXS-Messungen die Struktur von Nanocellulose<sup>228</sup> oder der Elementarfibrille,<sup>233</sup> die Veränderung der Orientierung der Cellulose,<sup>226</sup> oder strukturellen Effekte in der Zellwand durch Benetzung,<sup>234</sup> sowie die Fibrillation des Zellstoffs<sup>227</sup> untersucht. Bei all diesen Arbeiten handelt es sich um zweiphasige Systeme. Ziel dieser Arbeit ist die Verwendung der SAXS-Methode für zweiphasige Systemen (mesoporöses Silica oder Papier) im dreiphasigen System der silicabeschichteten Papiere zur Aufklärung der Strukturparameter wie auch der Benetzungs- und Trocknungsvorgänge. Eine besondere Herausforderung dabei stellt die Zuordnung der mittels SAXS detektierten Signale zu den im silicabeschichteten Papier enthaltenen Strukturelementen und somit die Lokalisierung von kondensiertem Wasser innerhalb des Papiers dar. Die SAXS-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Marcelo Ceolin in INIFTA La Plata, Argentinien im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes finanziert vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) durchgeführt.



## 5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die wissenschaftlichen Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert und diskutiert. Basierend auf den adressierten, offenen Fragestellungen bezüglich der kontrollierten graduellen Einstellbarkeit von Benetzungen und Fluidtransport in Papieren ergibt sich eine Gliederung in folgende Unterkapitel:

- I a Herstellung dreidimensionaler Silicagradienten in Baumwollpapieren und deren Einfluss auf die Benetzungseigenschaften wie auch auf den Fluidtransport (Kapitel 5.1)
- 
- I b Einzelfasermodifikation über *Stir-Coating* und anschließende additive Fertigung von multifunktionalen Papieren (Kapitel 5.2)
- 
- II Einfluss der Papierfaserstruktur auf die Mesoporenbildung während des Beschichtungsprozesses basierend auf dem *Evaporation Induced Self-Assembly* (EISA) Prozess (Kapitel 5.3)
- 
- III Steuerung von Trocknungs- und Benetzungsprozessen in silicabeschichteten Baumwollpapieren (Kapitel 5.4)
- 
- IV Kontrollierte Einstellung von Fluidtransport in Baumwollfäden über die Verwendung von silicabasierten Beschichtungen (Kapitel 5.5)
- 

---

In Kapitel 5.1 wird die Weiterentwicklung der *Dip-Coating* Strategie zur Herstellung von dreidimensionalen Silicabeschichtungsverteilungen in Papieren beschrieben, wie auch der Einfluss auf die Benetzbarkeit und den Fluidtransport. Die genaue Analyse des Fluidtransportes auf Faserebene mittels CLSM und die Ableitungen von Imbibitionsmechanismen in Abhängigkeit der Silicabeschichtung sind ebenfalls in diesem Kapitel enthalten.

Die Einstellung gradueller Benetzbarkeit in Papieren über die Strategie der Einzelfaserbeschichtung mittels *Stir-Coatings* und der anschließende modulare Aufbau über additive Fertigung von Papieren zur kontrollierten Silicaverteilung werden in Kapitel 5.2 erläutert.

Kapitel 5.3 beschreibt das gezielte Design von Nanoporen in Papieren über *Dip-Coating* und den EISA-Prozess und wie dieser durch fasertypische Eigenschaften beeinflusst wird.

Die Steuerung von Trocknungs- wie auch Benetzungsprozessen in Papieren über dichte und mesoporöse Silicabeschichtungen wird in Kapitel 5.4 beschrieben.

In Kapitel 5.5 wird gezeigt, wie mit unterschiedlichen Silicabeschichtungen die Benetzungseigenschaften von Baumwollfäden beeinflusst werden können und dadurch die gezielte Steuerung von Flüssen in Fadennetzwerken ermöglicht wird.

---

## 5.1. Herstellung dreidimensionaler Silicagradienten in Baumwollpapieren und deren Einfluss auf die Benetzungseigenschaften wie auch auf den Fluidtransport

Papiere, welche Verwendung im Bereich Diagnostik oder Sensorik finden, benötigen einen kontrollierten Fluidtransport.<sup>7,235</sup> Dafür muss der papiereigene, intrinsische Fluidtransport gezielt eingestellt werden. Dies wird aktuell mit folgenden drei Strategien realisiert: Erstens durch unterschiedlich breite Kanäle, welche durch das Drucken von hydrophoben Barrieren erzeugt werden<sup>97</sup>, zweitens durch das direkte Zurechtschneiden von Papieren oder drittens durch die Papierzusammensetzung.<sup>148</sup> Mit jeder dieser drei Methoden lässt sich der papiereigene Fluidtransport entlang der zwei Dimensionen des Papiers in Fließrichtung einstellen. Eine graduelle Benetzbarkeitseinstellung in allen drei Papierdimensionen, also auch entlang des Papierquerschnitts, und somit eine dreidimensionale Fluidtransportkontrolle ist mit diesen Ansätzen bisher nicht möglich. Aktuelle Arbeiten von W. Qui,<sup>236</sup> X. Li<sup>237</sup> oder D. Sechi<sup>238</sup> versuchen über einen mehrschichtigen Aufbau oder mit sogenannten „Origami“-Papieren diese Limitierung zu umgehen. Bei diesen Ansätzen werden einzelne Papiere unterschiedlich modifiziert und entweder direkt schichtweise angeordnet, sodass die Analyten Lage für Lage mit den Detektionsbereichen in Kontakt kommen (mehrschichtiger Aufbau),<sup>24</sup> oder über das Falten und das dadurch mögliche Zusammenbringen der Probe und dem Detektionsbereich („Origami“-Papier). In vorangegangenen Arbeiten von Maximilian Nau und Nicole Rath (geb. Herzog) konnte gezeigt werden, dass durch dichte Silicabeschichtungen die Benetzbarkeit von Eukalyptus Sulfat Papieren eingestellt werden kann.<sup>33</sup> Über eine horizontale Ausrichtung der beschichteten Papiere während der thermischen Nachbehandlung, welche zur Vervollständigung der Kondensationsreaktion und der kovalenten Verknüpfung der Beschichtung mit der Faser dient, konnten sie einen Silicagradienten entlang der Papierdicke durch unterschiedliche Verdampfungsraten erzeugen.<sup>33</sup> Aufgrund dieses Silicagradienten wird ein „Janus“-Membran-artiges Papier mit zwei unterschiedlich benetzbaren Oberflächen erhalten.

Ausgehend von der Arbeit von Maximilian Nau und Nicole Rath (geb. Herzog) wurden Baumwollpapiere mit dichtem Silica über *Dip-Coating* beschichtet.<sup>33</sup> Eine graduelle Verteilung der Beschichtung entlang der Papierlänge, sowie in der Papierdicke, und somit in allen drei räumlichen Dimensionen entlang eines Papierstreifens, konnte im Rahmen dieser Arbeit durch mehrmalig konsekutiv durchgeführte Beschichtungsschritte mit anschließend horizontaler Ausrichtung der Papiere während der thermischen Nachbehandlung erzielt werden. Durch das mehrmalige Papierbeschichten mittels *Dip-Coating* wurde die Menge an Sol-Gel Lösung im Papier erhöht und damit eine asymmetrische Abscheidung verstärkt. Aufgrund der Kapillarkraft des Papiers wurde eine graduelle Verteilung der Sol-Gel Lösung entlang der Papierlänge erzielt. Durch die anschließende thermische Nachbehandlung mit einer höheren Verdampfungsrate auf der Papieroberseite wurde, wie bei Maximilian Nau und Nicole Rath (geb. Herzog), ein Beschichtungsgradient entlang der Papierdicke erzeugt.<sup>33</sup> Durch die graduelle Sol-Gel Lösungsverteilung entlang der Papierlänge ist der Beschichtungsgradient in der Papierdicke entlang der Papierlänge unterschiedlich stark ausgeprägt, wodurch ein Beschichtungsgradient in einer weiteren Papierdimension erzeugt wurde. Die Ausprägung des Gradienten

---

kann durch die in der Sol-Gel Lösung enthaltene Präkursorkonzentration reguliert werden. Mit einer geringen Präkursorkonzentration wird weniger Silicabeschichtung auf das Papier aufgebracht und der Gradient entlang der Papierlänge ist geringer ausgeprägt. Im Gegensatz dazu wird mit einer höher konzentrierten Sol-Gel Lösung eine größere Beschichtungsmenge aufgebracht und zusätzlich ist der Gradient in der Papierlänge prägnanter. Mittels thermogravimetrischer Messungen wurde die abgeschiedene Silicamenge bestimmt. Die Lokalisierung der Silicabeschichtung erfolgte mittels CLSM. Damit sowohl die Papierfaser als auch die Beschichtung mittels CLSM detektiert werden konnten, und somit die Visualisierung des Gradienten ermöglicht wurde, sind die Papierfasern mit dem Fluorophor *Calcofluor White* und die Silicabeschichtung durch das Einkapseln von Rhodamin B in das Silicanetzwerk markiert worden. Die Intensität von Rhodamin B kann mit der Silicamenge korreliert werden. In den Mikroskopieaufnahmen der Papieroberfläche und der Papierdicke entlang der Papierlänge wurde eine gleichbleibende Intensität des Farbstoffes auf der Papieroberfläche, aber eine abnehmende Intensität in der Papierdicke entlang der Papierlänge detektiert. Dies unterstreicht die Ausbildung eines dreidimensionalen Beschichtungsgradienten in Papier. Aufgrund der Silicabeschichtung wird die spezifische Oberfläche der Papiere reduziert, wie Krypton Gasadsorptionsdaten zeigen. Mit einer zunehmenden Menge an abgeschiedenem Silica nimmt die spezifische Oberfläche weiter ab. Die Abnahme der Papieroberfläche lässt sich durch SEM-Messungen auf ein „Ankleben“ von abstehenden Makrofibrillen an die Faseroberfläche und einen Ausgleich von Unebenheiten der Faser zurückführen. Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnten diese Veränderungen in der Faseroberfläche im Vergleich zu unbehandelten Papieren identifiziert werden. Die Benetzungseigenschaften des Papiers sind abhängig von der Beschichtungsmenge. Bei den verwendeten Baumwollpapieren mit einer Grammaturn von  $40 \text{ gm}^{-2}$  ist eine kritische Silicamenge von  $10 \pm 3 \text{ wt}\%$  notwendig, damit der abgesetzte Wassertropfen mit einem Volumen von  $2 \mu\text{L}$  nicht mehr direkt in das Papier imbibiert und ein statischer Kontaktwinkel von  $70^\circ$  gemessen werden kann. Mit zunehmender Silicabeschichtungsmenge nimmt der hydrophobe Charakter im Papier zu, was sich im Anstieg des Kontaktwinkels widerspiegelt. Bei der maximal abgeschiedenen Silicamenge von  $26 \pm 4 \text{ wt}\%$  wurde ein statischer Kontaktwinkel von  $107^\circ$  erhalten. Dementsprechend wird durch den Silicabeschichtungsgradienten entlang der Papierlänge und -dicke eine graduelle Benetzbarkeit erzielt.

In Fluidimbibitionsexperimenten, welche am CLSM von Lukas Neuenfeld (Arbeitsgruppe Prof. Andrieu-Brunsen, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) durchgeführt wurden, konnten drei unterschiedliche Imbibitionsmechanismen identifiziert werden. Diese können durch die Art der Silicabeschichtung gezielt eingestellt werden. Der erste Mechanismus zeichnet sich durch einen schnellen und homogenen Fluss der Fluidfront entlang der Fasern aus. Dabei werden die Faser-Faser-Zwischenräume ausgespart und es tritt Faserquellung aufgrund der Interaktion des Fluids mit der Faser auf. Dieser Imbibitionsmechanismus geht mit Faserquellung einher und wird bei unbehandelten Baumwollpapieren beobachtet, wie auch bei Papieren mit einer mesoporösen Silicabeschichtung. Im zweiten möglichen Mechanismus muss sich zuerst der Faser-Faser Zwischenraum mit Flüssigkeit füllen, bevor die Fluidfront weiterfließt. Dies führt zu einem schrittweisen und

---

langsamen Fortbewegen der Fluidfront. In diesem Mechanismus tritt keine Faserquellung auf und wird durch die Verwendung einer dichten Silicabeschichtung realisiert. In Mechanismus drei fließt die Front unter Aussparung der Faser-Faser Zwischenräume an den Fasern entlang, ohne das es zur Faserquellung kommt. Dies führt zu einem schnellen Fluss im Papier und wird mit einer dichten Silicabeschichtung erzielt. Dabei ist im Vergleich zu Mechanismus eins das Papier mit einer größeren Menge an dichtem Silica beschichtet und die Beschichtung nimmt graduell entlang der Papierlänge und -dicke ab. Somit konnten hier neben der Herstellung eines dreidimensionalen Silicagradienten auch mechanistische Einblicke in die Fluidimbibition in Papier erhalten werden, welche das mechanistische Verständnis unterstützen.

*Mein Beitrag zu der Veröffentlichung beinhaltet das Verfassen des Manuskriptes, die Entwicklung des Beschichtungsprotokolls ausgehend von den Vorarbeiten von Nicole Rath (geb. Herzog) zur Herstellung von Baumwollpapieren mit einem Silicagradienten entlang der Papierlänge und des Papierquerschnitts. Ebenfalls wurde von mir die Analytik in Form von Thermogravimetrischer Analyse, Kontaktwinkel-, Krypton Adsorption-, Rasterelektronenmikroskopie- wie auch die Lokalisierung der Silicaverteilung mittels Konfokal Laserrasterelektronenmikroskopie Messungen durchgeführt und ausgewertet.*

*Die dynamischen Fluidtransportmessungen am Konfokal Laserrasterelektronenmikroskop (TCS SP8, Leica) zur Analyse des Einflusses der Silicabeschichtung auf den Fluidtransport wie auch die Identifizierung der Imbibitionsmechanismen wurde von Lukas Neuenfeld unter Betreuung von Markus Langhans und mir (Arbeitsgruppe Prof. Markus Biesalski, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) durchgeführt. Die Auswertung der erhaltenen Messdaten erfolgte zusammen mit Markus Langhans und Steffan Paech (Arbeitsgruppe PD Dr. Tobias Meckel, Fachbereich Biologie, TU Darmstadt).*

*Transmissionselektronenmikroskopie Messungen zur Analyse der Poren in der Silicabeschichtung wurden von Ulrike Kunz (Arbeitsgruppe Prof. Kleebe, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt) durchgeführt.*

*Prof. Markus Biesalski (Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) war in die Diskussion der Modifizierung der Papiere und der daraus resultierenden Benetzungseigenschaften eingebunden.*

*Prof. Annette Andrieu-Brunsen hat das Projekt eingeworben, meine Arbeit kontinuierlich betreut und bei der Konzeptualisierung und dem Verfassen des Manuskriptes mitgewirkt.*

---

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in *Advanced Materials Interfaces* veröffentlicht:

J. J. Mikolej, L. Neuenfeld, S. Paech, M. Langhans, M. Biesalski, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, Mechanistic Understanding and Three-Dimensional Tuning of Fluid Imbibition in Silica-Coated Cotton Linter Paper Sheets, **Adv. Mater. Interfaces**, 2022, 9, 2200064

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber in der elektrischen Version dieses Artikels (<https://doi.org/10.1002/admi.202200064>) verfügbar.

Publiziert von John Wiley and Sons unter der Creative Commons Attribution Non-Commercial License CC BY-NC-ND.



# Mechanistic Understanding and Three-Dimensional Tuning of Fluid Imbibition in Silica-Coated Cotton Linter Paper Sheets

Joanna J. Mikolei, Lukas Neuenfeld, Steffen Paech, Markus Langhans, Markus Biesalski, Tobias Meckel,\* and Annette Andrieu-Brunsen\*

Paper-based microfluidic devices are used in point of care diagnostic, sensor technology or lab-on-a-chip devices. Although a number of studies has been reported, only relatively few paper-based diagnostic tools are available on the market. A remaining challenge is the mechanistic understanding and precise design of capillary flow in paper. Here, silica coatings are applied to control paper wettability, fiber swelling, and thus fluid transport in all three dimensions of a paper sheet via a simple dip-coating and post-treatment process. By adjusting the three-dimensional silica coating distribution, a three-dimensional asymmetric wettability gradient within the paper sheet is obtained which controls the fluid distribution and imbibition. The correlation between silica coating amount and silica distribution with the resulting fluid behavior is systematically elaborated by analyzing the interaction between fiber and fluid as well as the fiber swelling by applying confocal microscopy. Three different silica-amount dependent fluid distribution states are demonstrated. These new insights into the mechanism of fluid imbibition using simple silica coatings enable the specific design of different imbibition mechanisms and thus the adjustment of the microfluidic properties in paper-based microfluidic devices with control over all three spatial dimensions of a paper sheet in one fabrication step.

( $\mu$ PADs). Intensive research has been carried out in point-of-care diagnostics (POC), in particular in the area of lateral flow assays, sensor technology, and lab-on-a-chip implementations. For example, different biomarkers like hormones, DNA, RNA, proteins or different metabolites,<sup>[1]</sup> including inflammatory markers such as Interleukin 8,<sup>[2,3]</sup> or cancer biomarkers in the context of an early cancer diagnosis,<sup>[4,5]</sup> as well as the concentration of glucose in blood, sweat or urine was detected.<sup>[6–13]</sup> In addition to medical diagnosis paper-based microfluidic devices are used as sensors for detection of environmental pollution,<sup>[1,14]</sup> pesticide detection,<sup>[15]</sup> determination of nitrate concentration in water,<sup>[16]</sup> or as a sensor to detect heavy metals such as copper, cobalt, nickel, lead or mercury.<sup>[17–25]</sup>

Fluid transport control in paper, a key feature for  $\mu$ PAD design, is to date achieved by either hydrophobic barrier deposition, often using wax or hydrophobic polymer such as polystyrene to adjust the channel width, or secondly by

shaping of the paper fiber itself, and thirdly by adjusting the paper composition.<sup>[1,26–29]</sup> To improve fluid mixing, wax pillars printed into the channel have been demonstrated to slow down the fluid flow and to create turbulences whereby a better mixing and distribution is achieved.<sup>[30,31]</sup> In a preliminary work of our research group redox gating of fluid imbibition in silica-coated paper sheets has been demonstrated using redox-responsive polymers. These stimuli-responsive polymers allow to switch from fluid exclusion to fluid imbibition.<sup>[32]</sup> Further examples demonstrating switching from fluid exclusion to fluid imbibition use PNIPAAm as temperature-responsive coating.<sup>[33,34]</sup> These approaches differ in their applicability: Hydrophobizing agents such as wax, polystyrene or PDMS are deposited on the papers using various printing-, stamping, dipping- or spraying processes or even grafting polymerization.<sup>[1,2,5,21,27,35,32,36]</sup> Shaping techniques are relatively expensive due to the necessary equipment.<sup>[10,23,35,37–39]</sup> Tuning fluid transport through the fiber type, fiber density, or paper grammage bares the advantage of simple integration into existing paper fabrication processes. None of these approaches allows to tune fluid flow in all three dimensions of a paper sheet, although, this would open new possibilities such as sensitivity enhancement and the design of multifunctional microfluidic paper-based devices or asymmetric

## 1. Introduction

Due to its unique chemical and hierarchically porous structure, fluids can be transported in paper without connecting external pumps. Together with paper originating from renewable resources and being technically produced on a large scale, this results in paper being applied in microfluidic devices

J. J. Mikolei, L. Neuenfeld, S. Paech, M. Langhans, M. Biesalski, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen  
Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
Alarich-Weiss-Strasse 8, D-64287 Darmstadt, Germany  
E-mail: tobias.meckel@tu-darmstadt.de;  
annette.andrieu-brunsen@tu-darmstadt.de

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/admi.202200064>.

© 2022 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

DOI: 10.1002/admi.202200064

wettability for paper-based separation and packaging.<sup>[29]</sup> More complex sensing concepts are to date realized in so-called Origami and Sudoku paper devices in which the analytes are, e.g., brought into contact with reactants by folding.<sup>[12,15,40–47]</sup> This requires a complex arrangement of the individual sensing areas and requires very precise folding to induce contact. Multilayered papers with asymmetric wettability do not need to be folded and asymmetric wettability is to date mainly achieved by one-sided coating, mostly using waxes or polymers, the introduction of nanoparticles, through the design of multilayer systems or by generating nanoscale roughness.<sup>[29,42,44,48–54]</sup> In previous studies of our research groups Janus-type paper hybrid materials with an asymmetric wettability along the paper cross-section was achieved using silica coatings and a simple dip coating processes and with a very low amount of silica.<sup>[32,55]</sup> How the fluid imbibition speed along such gradients is affected by the gradient design and how three-dimensional gradient formation can be achieved and used for fluid flow design is not yet understood.

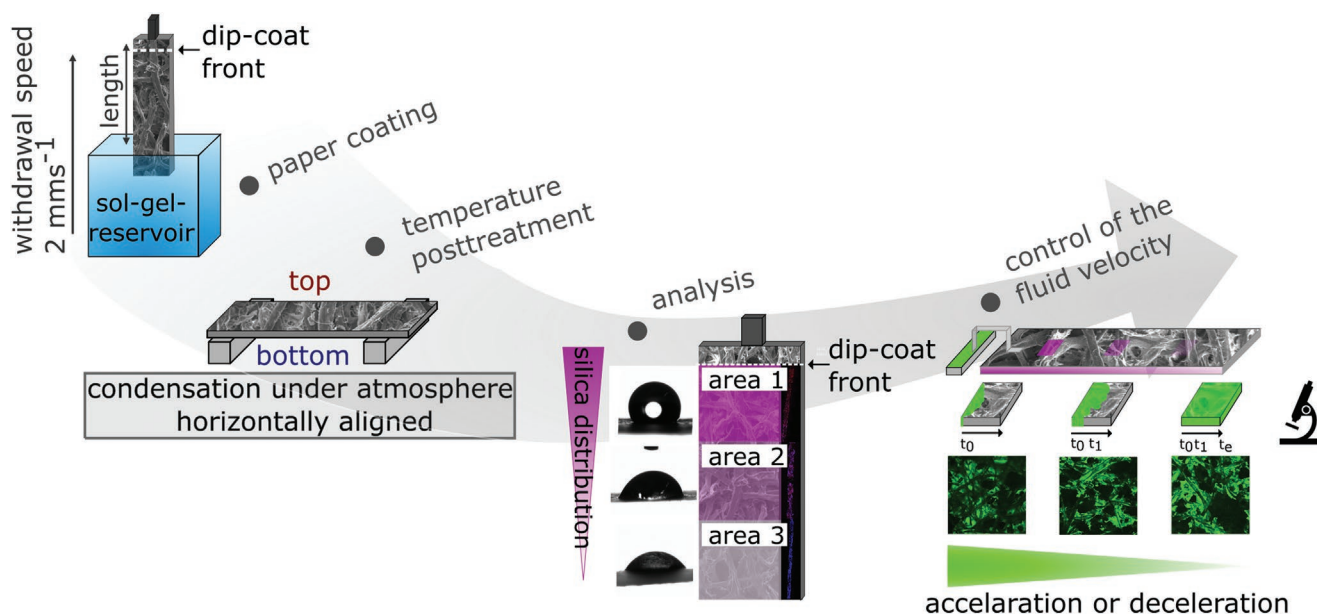
Here, we present the design and tuning of a three-dimensional wettability gradient into a cotton linter paper based on tailoring the silica coating distribution along all three spatial dimensions of the paper sheet. Using confocal laser scanning microscopy (CLSM) we observed three states of water distribution inside silica-modified paper sheets depending on the silica amount and distribution. Water can be localized i) at the surface of the fiber, ii) in the fiber lumen, and iii) in the fiber voids. Depending on the localization of the water in the fiber structure, three different imbibition scenarios can be distinguished. Thereby, the silica coating affects the specific surface area as deduced from krypton gassorption measurements. Furthermore, local fluid-imbibition observed with CLSM reveals that the silica coating shields the fibers from the fluid penetration and thus prevents fiber swelling, when reaching a critical silica amount and a specific silica distribution within the paper sheet.

These two parameters, porosity change, and fiber swelling suppression are identified as the main driving forces for wettability and fluid imbibition control using silica functionalization. We additionally demonstrate that the silica gradient direction relative to the fluid imbibition direction can also be used to accelerate or decelerate fluid velocity. By comparing fluid imbibition in un-modified, dense silica-, and mesoporous silica-coated paper sheets, we generate a systematic mechanistic understanding of the fluid flow through silica-coated paper sheets.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Analysis of Three-Dimensional Silica Gradient on Cotton Linter Paper

A three-dimensional dense silica gradient is created in a simple dip coating process followed by thermal posttreatment of laboratory-engineered cotton linter paper sheets (**Figure 1**). The silica coating was deposited, by lengthwise dipping of the paper sheets into a sol-gel solution and subsequent withdrawal from that solution by applying a constant withdrawal speed of  $2 \text{ mm s}^{-1}$  (see the notation of the paper axes and the paper coating process in Figure S1, Supporting Information). The deposited silica amount and the steepness of the silica gradient were adjusted on the one hand by varying the precursor concentration (**Table 1** and **Figure 2**) and on the other hand by the number of repetitions of the dip-coating cycles. After the coating process, the silica-coated paper sheets undergo a temperature treatment. During this curing process, the sheets are aligned horizontally in the oven. This alignment results in a gradient of silica coating distribution along the cross-section of the paper as reported in our previous study.<sup>[55]</sup> A gradient along the paper length is additionally introduced through multiple dip-coating cycles. The latter predominantly develops from



**Figure 1.** Schematic illustration of the procedure for creating and investigating cotton linter papers with a three-dimensional dense silica gradient coating.

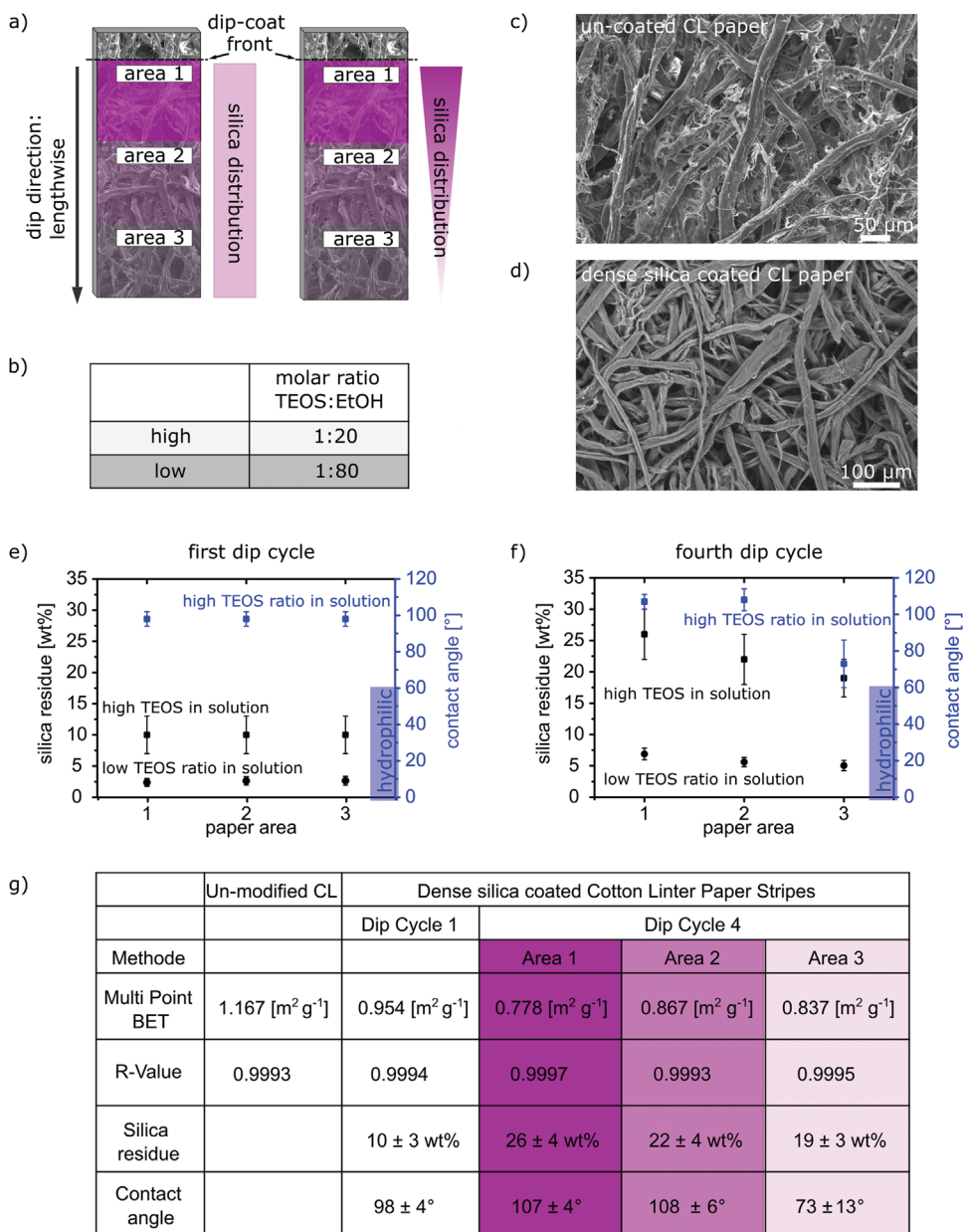
**Table 1.** Sol-gel solutions for dense and mesoporous silica coating with the following molar ratios according to the published protocols.<sup>[32,55,57]</sup>

	TEOS	EtOH	H <sub>2</sub> O	Conc. HCl	F127
Low concentration	1	80	20	0.04	-
Intermediate concentration	1	40	10	0.02	-
High concentration	1	20	5	0.01	-
Mesoporous sol-gel solution	1	20	5	0.01	0.005

the area close to the dip-coat front (Figure 1) with a high silica amount to the opposite end of the paper sheet with a lower

silica amount. The resulting three-dimensional gradient can be observed independently of the paper grammage and the sol-gel composition (Figure S2 – Figure S9, Supporting Information). This implies, that the formation of the three-dimensional gradient requires a two-step process, namely dip coating and a thermal posttreatment.

To analyze the gradient along the paper length (Figure 1), the paper is divided into three equally sized areas along its length (in the following named: paper areas 1, 2, and 3; Figure S1b, Supporting Information). The silica amount within each area is subsequently determined using thermogravimetric analysis (TGA). With static contact angle measurements (CA) the



**Figure 2.** a) Schematic illustration of the paper areas and the dip-coating direction. b) Table with the molar ratios for the high and low concentrated dense silica sol-gel solution; SEM image of an un-coated (c) and silica-coated (d) cotton linter paper sheet. e) and f) Graphical illustration of the influence of the following parameters: number of dip-cycles, TEOS concentration, and paper area on the silica residue and contact angle. g) Summary of silica coating, measured contact angles, and measured specific surface areas with the high concentrated sol-gel solution.

related wettability for each area was analyzed and the changes in the specific surface area due to the coating were determined with krypton gas sorption measurements. CLSM imaging was used to investigate the spatial distribution of the silica coating.

Figure 2e,f,g show the silica amount and the corresponding contact angles after one and four consecutively preformed dip-coating cycles using the high (TEOS ethanol ratio of 1:20) and the low concentrated (TEOS ethanol ratio of 1:80) sol-gel solutions. With increasing the TEOS precursor concentration in the solution, the deposited silica amount increases with each dip-coating cycle (Figure 2e,f,g). A silica amount of  $2.5 \pm 0.7$  wt% is obtained after one dip-coating cycle using the low concentrated sol-gel solution. The high concentrated solution results in a higher silica amount of  $10 \pm 3$  wt%. Both sol-gel solutions showed a uniform dense silica deposition along the paper length after a single dip-coating step (Figure 2e,f). Unlike the single dip-coated samples, a gradient silica distribution along the paper length is obtained when repeating subsequent dip-coating steps. After four dip-coating cycles, a gradual silica distribution along the paper length from area 1 to area 3 with silica amounts of  $7 \pm 0.9$  wt% in paper area 1,  $6 \pm 0.7$  wt% in paper area 2, and  $5 \pm 0.8$  wt% in paper area 3 is obtained in case of the low concentrated sol-gel solution. This is a difference of 2 wt% of deposited silica between paper areas 1 and 3. The silica amount difference can be expressed in a gradient steepness of  $0.56 \pm 0.44$  wt%  $\text{cm}^{-1}$  (Figure S10, Supporting Information). Applying the highly concentrated sol-gel solution, silica amounts of  $26 \pm 4$  wt% in paper area 1,  $22 \pm 4$  wt% in paper area 2, and  $19 \pm 3$  wt% in paper area 3 are measured after dipping four times. This is a difference of 7 wt% of deposited silica between paper areas 1 and 3. The steepness of the gradient is  $1.66 \pm 1.32$  wt%  $\text{cm}^{-1}$  which is about the factor of three steeper than the gradient with the low concentrated solution.

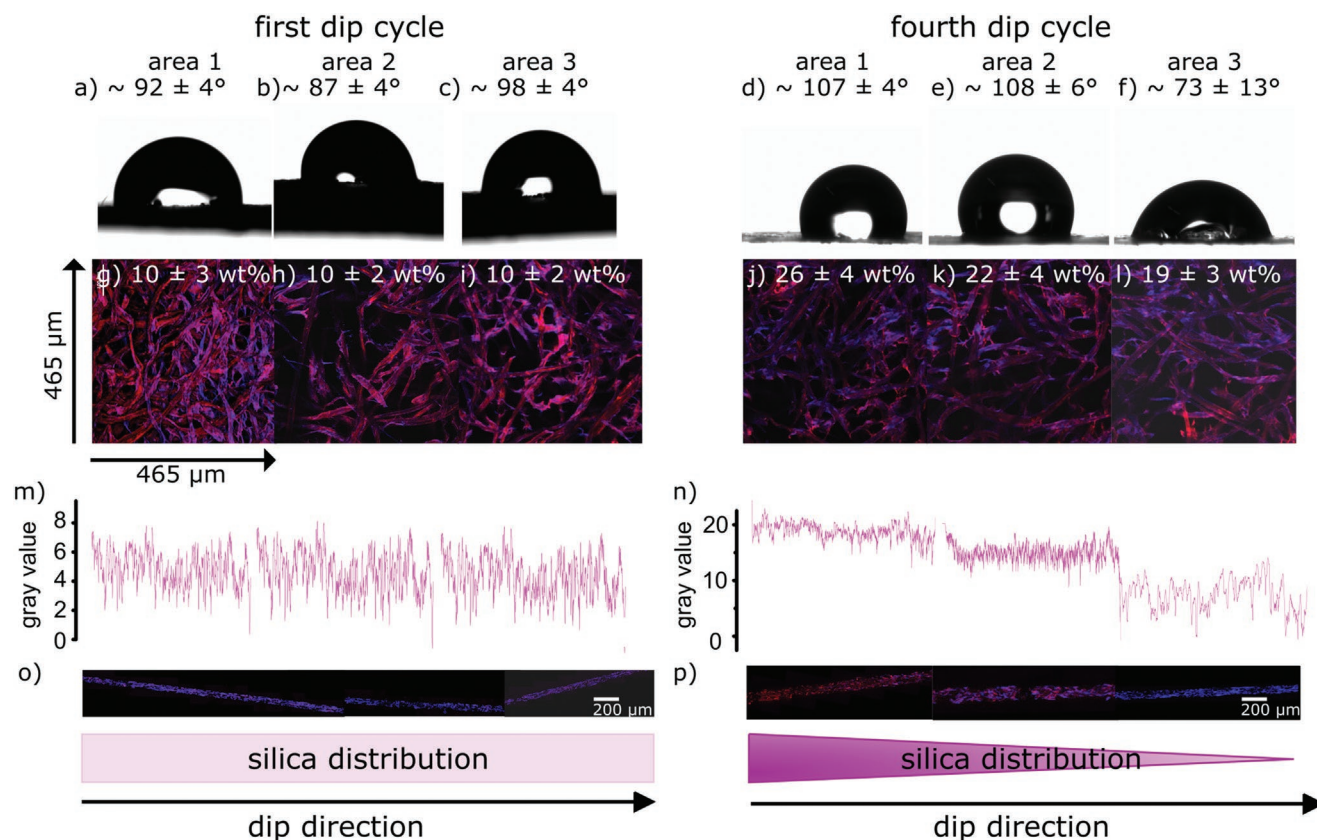
Analyzing the resulting wettability reveals, that the paper samples, which were dip-coated one or four times with the low concentrated sol-gel solution, have kept the intrinsic hydrophilic character of cotton linter paper sheets independently of the dense silica gradient. This indicates, that silica of up to 7 wt% is not sufficient to prevent fluid imbibition. The latter changes drastically if silica of more than  $10 \pm 3$  wt% were deposited on the paper fibers. Then water was no longer capable of wicking the pore structure of the paper sheet by capillary action. As a result, a minimum amount of  $10 \pm 3$  wt% deposited silica is required to create a hydrophobic character. This amount of silica coating is not achieved with a one- or four-time dip cycle in a low concentrated sol-gel solution. Contact angles of  $98 \pm 3^\circ$  were measured for such papers, rendering the before mentioned silica amount as a critical amount for creating hydrophobic cotton linter paper sheets under the applied conditions. A further change in the measured contact angles is observed along these gradients. Contact angles in the range of  $78 \pm 13^\circ$  are obtained on the paper areas with a silica amount of  $19 \pm 3$  wt%. With silica coating of  $22 - 26 \pm 4$  wt%, contact angles larger than  $108 \pm 6^\circ$  are obtained (Figure 2e,f,g).

With increasing dense silica coating amount, the specific surface area of the paper sheet decreases. Un-modified cotton linter paper sheets with a grammage of  $40 \text{ g m}^{-2}$  show a specific surface area of  $1.167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Figure 2g) as determined by Krypton adsorption and BET model. A coating with 10 wt%

reduces the specific surface area to  $0.954 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Figure 2g). The gradual silica distribution after four dip-coating cycles with the high concentrated sol-gel solution is also reflected in a further gradual specific surface area reduction. Specific surface areas of  $0.778 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  in paper area 1 ( $26 \pm 4$  wt% dense silica),  $0.867 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  in paper area 2 ( $22 \pm 4$  wt% dense silica), and  $0.837 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $19 \pm 3$  wt% dense silica) in paper area 3 are detected (Figure 2g). This further specific surface area reduction is less pronounced between uncoated and once dip-coated paper sheets. It has to be noted, that the decrease of specific surface area is most significant after the first dip-coating step. SEM images give insight into the reason for the pronounced or less pronounced reduction of the surface area with an increasing amount of the silica coating. The surface of un-coated cotton linter fibers is rough and the voids are filled with fibrils which are detached from the fiber bundle (Figure 2c). The fiber surface of silica-coated fibers appears very smooth and no fibrils are sticking out (Figure 2d). As a result, the voids between the fibers are larger and more open for coated papers and fibril swelling is probably not contributing anymore to fluid imbibition. This reduction of fibrils results in the lower specific surface area of these papers as compared to uncoated papers.

To understand and rationalize the role of dense silica coating distribution in cotton linter paper CLSM fluorescence microscopy was used. In order to visualize the coating distribution by fluorescence, rhodamine B was added to the silica forming sol-gel solutions. The cotton linter fibers were stained with calcofluor white (CFW) prior to the silica coating. Paper sheets were visualized in the  $xy$ -plane as well as along their  $z$ -plane recording  $z$ -stacks (Figure S13, Supporting Information). It must be noted that a  $z$ -stack recording through the entire cross-section of the paper sheet would come with image quality losses mainly due to light scattering and signal attenuation. Thus, information on the silica distribution along the paper cross-section has been obtained by embedding the sample in a resin mixture and cutting cross-sections using a microtome. Subsequently, the intensity values of the pixels recorded via CLSM were analyzed for the rhodamine B dye. A high intensity indicates a high amount of silica coating.

A homogenous silica distribution along the paper length is investigated at the paper sheet top surface after one single dip coating step (Figure 3g–i). This is expected from the TGA results (Figure 2g). Surprisingly, a constant distribution is observed for the top surface of the paper sheets after four dip-coating steps (Figure 3j–l), too. This seems to contradict the TGA results, which indicate a silica gradient along the paper length with increasing silica amount from area 3 to area 1. These results indicate that the coating on the top surface of the paper sheet is homogeneous, whereas the silica gradient distribution occurs along the paper cross-section (TGA results Figure 2f,g). The CLSM cross-section analysis of paper sheets coated with a single dip-coating step clearly confirms a uniform silica distribution as expected (Figure 3m,o). Whereas, the CLSM images of the paper cross-sections after four dip-coating cycles confirm the gradient silica distribution (Figure 3n,p). Consequently, after four dip-coating steps a three-dimensional gradient along the paper cross-section is obtained, which in addition varies regarding silica amount along the length of the paper sheet.



**Figure 3.** The static contact angles of 2  $\mu\text{L}$  water droplet at the three paper areas of one-time a–c) and four-time d–f) dip-coated samples using the high concentrated sol-gel solution; CLSM images of the top side from the one-time g–i) and four-time j–l) dip-coated sample; Plot of the mean gray values along the paper length (from left to right) of the cross-section from the one-time (m) and four-time (n) dip-coated samples; CLSM images of the cross-section from the one-time (o) and four-time (p) dip-coated paper samples.

From the obtained data it can be concluded, that the distribution of the silica coating depends on an interplay between capillary transport and the evaporation process and that this gradient distribution can be adjusted based on the initial TEOS precursor concentration and the number of performed coating steps. Transport of sol-gel solution due to evaporation seems to overlay with transport of sol-gel solution via capillary forces during the evaporation process. As a result, more silica accumulates in areas 1 and 2 of the paper samples during the dip-coating process. The gradient along the cross-section of the paper sheet is probably caused by different evaporation rates at the bottom and the top of the paper sheet during the curing process, as demonstrated in our previous study comparing curing at different pressures.<sup>[55]</sup>

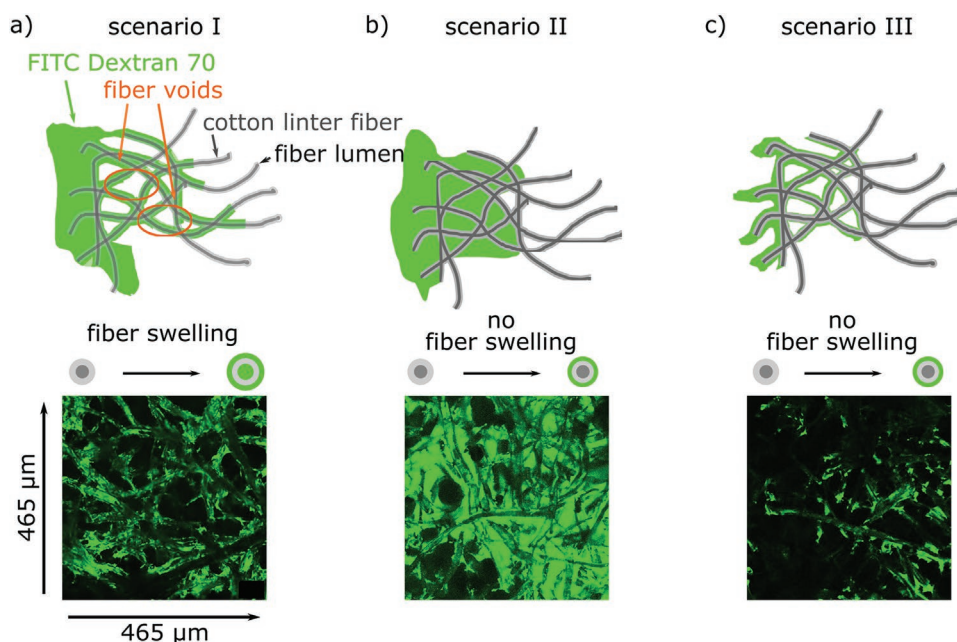
## 2.2. Tuning the Fluid Imbibition by Influencing the Interaction Between Fluid and Fiber Due to Different Silica Coatings

Fluid imbibition in paper is influenced by different parameters, such as pore structure, surface energy, or viscosity of the fluid. An essential parameter that is often neglected when probing fluid imbibition with paper sheets is the fiber swelling. The degree of fiber swelling depends therefore not only on the fiber type, but also on the accessibility of the fiber for the fluid.

In order to understand the influence of the dense or mesoporous silica coating on the wettability, fluid imbibition, and fluid distribution in paper, the fluid imbibition into different silica-coated cotton linter paper sheets was analyzed using CLSM. Therefore, the samples were horizontally aligned and a defined volume of 30  $\mu\text{L}$  aqueous FITC-Dextran 70 solution was applied at one end of the paper sheet (Figure S14, Supporting Information). CLSM images were recorded from the bottom side of the paper sheet. The fluid imbibition along the paper length was visualized in the  $xy$ -plane of a single image section depending on the time (Figure S14, Supporting Information). This setup allows to investigate the distribution and localization of the fluid in the paper next to the imbibition velocity and the maximum imbibition distance for a fluid volume of 30  $\mu\text{L}$ .

Next to paper samples with different amounts of dense silica coatings, cotton linter papers with a mesoporous silica coating were investigated. The difference between both coatings is the presence of nanoscale pores in the mesoporous silica coating (see the experimental section for fabrication details).

When investigating the imbibition mechanism, the following three scenarios were distinguished: In the first scenario without or with very low silica amount, the fluid flows along the fiber wall and inside the fiber lumen (Figure 4a). This first scenario (I) is accompanied by fiber swelling due to liquid



**Figure 4.** a) Illustrates the imbibition scenario I in which the fluid is localized on and in the fiber. b) Illustrates the imbibition scenario II in which the fluid fills the voids between the fibers without penetrating the inner part of the fiber. c) Illustrates the imbibition scenario III in which the fluid is located at the outer surface of the fiber and no fiber swelling occurs.

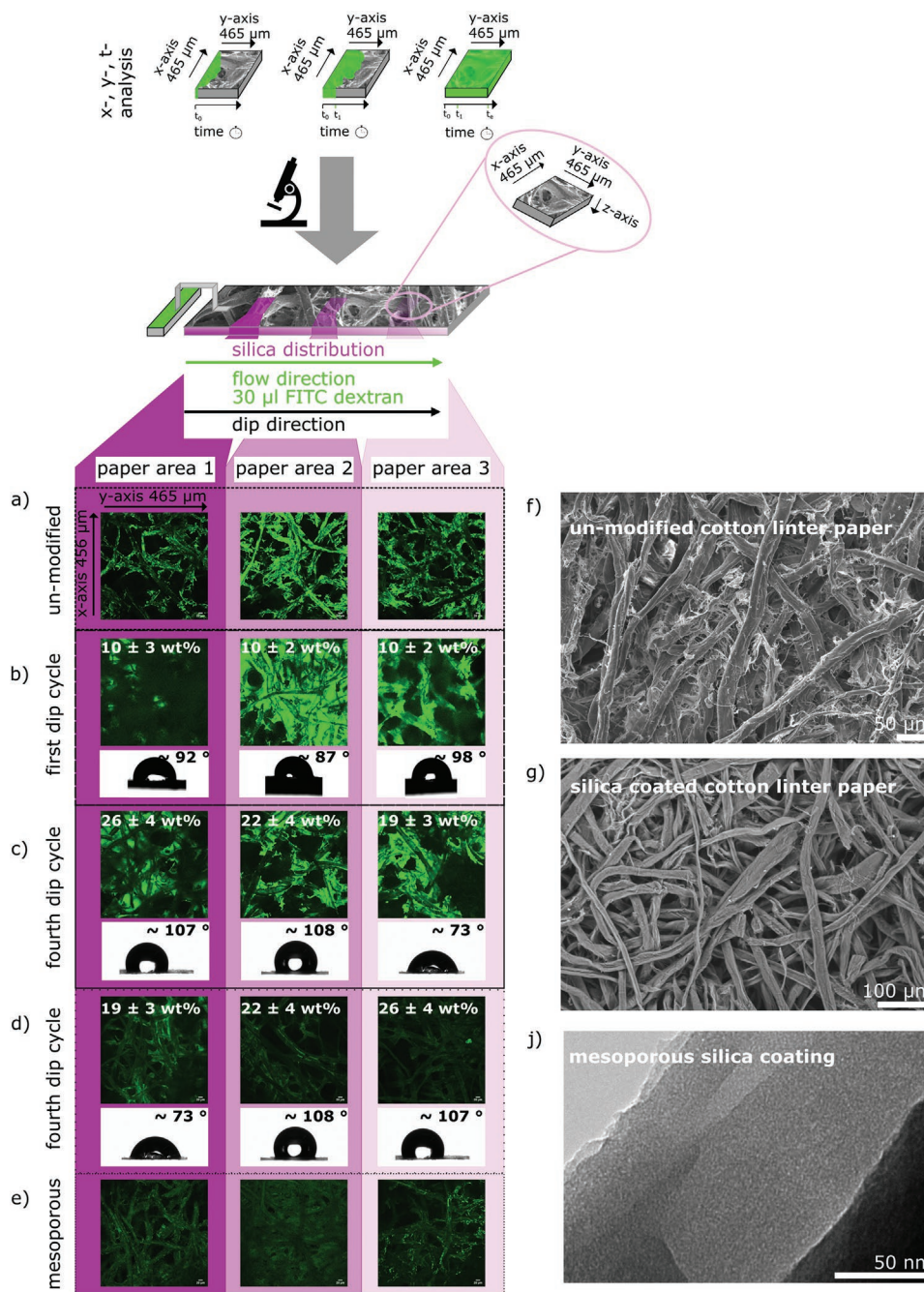
fiber penetration. In the second scenario (II), the fluid fills the voids between the fibers before the fluid front continues and no fiber swelling seems to occur (Figure 4b). In the third scenario (III), the fluid flows along the fiber outer surface without fiber swelling or filling the fiber lumen and without filling the fiber voids in between the fibers (Figure 4c). Even higher silica amount results in water exclusion and hydrophobic paper sheets (Figure 2e,f). Through the targeted use of silica coatings (silica amount, homogenous, gradual or mesoporous silica coatings), the three different scenarios can be generated. This also allows to adjust the fluid imbibition velocity. This is caused by the effects of different silica coatings on the specific surface area of the paper, on the structure of the fiber surface, as well as the control of the fluid accessibility to the fiber. In general, a lower and smoother surface (scenario II and III compared to scenario I) leads to a deceleration of the fluid velocity. A high dense silica coating amount prevents fiber swelling (scenario II and III). This leads to an acceleration of the flow compared to scenario II, although the specific surface area is smaller and smoother. By selectively adjusting fluid imbibition mechanisms via the corresponding coating amount and silica coating distribution, the imbibition in paper can be controlled.

More specifically, un-modified cotton linter paper sheets with a grammage of  $40 \text{ g m}^{-2}$  show an imbibition mechanism of scenario I (Figure 4a). The imbibition along the fluid front is characterized by a fast and uniform fluid flow. The fluid is mainly localized on the inner and outer fiber surface. At the fluid front no fluid is located in the voids between the fibers. Due to the interaction between the liquid with the fiber and the resulting fiber swelling, the fluid rapidly flows along the fiber network, whereby not all fibers and fibrils are used (Figure 4a and Figure 5a). With increasing distance from the fluid contact zone (Figure S14, Supporting Information), the imbibition

velocity decreases, and the fluid becomes mostly located at the outer surface of the fibers (Figure 4c and Figure 5b,c). The lumen of the fiber is no longer used for the fluid transport (Figure 5c paper area 3). This predominant presence of water in the fiber wall indicates, that the driving force for fluid imbibition under these conditions are provided by fiber swelling.

Using mesoporous silica in the coating process, in contrast to dense silica as discussed above, the fluid distribution corresponds to scenario I and thus resembles the fluid distribution of un-coated cotton linter paper sheets. In mesoporous silica-coated papers, the fluid is located at the inner and outer surface of the fiber, as well as in the fiber lumen and fiber swelling occurs (Figure 5e). Interestingly, the imbibition velocity is faster for mesoporous coated samples as compared to un-modified paper even though the CLSM images show the same fluid distribution (Figure 5a,e). This faster imbibition might be caused by an additional fluid transport in the mesopores of the silica coating (Figure 5j).

Scenario II was realized with homogeneously dense silica-coated paper sheets with a coating amount of  $10 \pm 3 \text{ wt}\%$ . These paper sheets show an interconnected fiber network with smooth fiber surfaces, no detached fibrils, and fibril-free voids between the fibers (Figure 5b,g). Compared to the un-modified paper, the fluid is mainly located in the voids between the fibers and less in the fiber itself. A fluid penetration into the fiber inner surface and thus a fiber swelling is not observed. The fluid transport is characterized by a step-wise fluid front propagation. This indicates a different imbibition mechanism as compared to scenario I. The fluid front advances a certain distance along the fiber outer surface followed by filling of the voids between the fibers. Only after void filling, the fluid front further advances a certain distance along the fiber surface.



**Figure 5.** The fluid distribution in the three different paper parts of: a) un-modified samples with a specific surface area of  $1.167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; b) one-time dip-coated samples with a silica content of 10 wt% and a surface area of  $0.954 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; c) four-time dip coated cotton linter papers with a silica gradient along the paper length from high to low silica; d) same as c with inverse flow direction; e) mesoporous silica-coated cotton linter paper. f) SEM image of an uncoated paper. g) SEM image of silica-coated paper. j) TEM image revealing the mesoporous nature of the silica coating on top of the cotton linter fibers upon heat treatment at  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

This imbibition is significantly slower than the fluid transport along the inner and outer fiber surfaces. The reduced imbibition speed is probably caused by fiber swelling and the complete filling of the voids between the fibers before further propagation. Due to these two mechanistic phenomena, a relatively large volume of liquid is taken up by the paper sheet which slows down the flow velocity. With increasing distance between fluid front and fluid reservoir, the flow velocity slows

down more and more. Because of the liquid is no longer filling the voids completely, the fluid front continues along the fiber surface until the flow stops which resembles a transition to scenario III. At this point, the capillary forces originating from the inter-fiber porosity are no longer sufficient to cause further fluid flow of the limited fluid volume. These observations are in agreement with a study of Bump et al. describing the fluid flow in P(MMA-co-MABP-co-RhBMA) coated cotton linter paper.<sup>[56]</sup>

This study already indicated that the wetting front under the reported conditions is mainly localized at the fiber surface and is followed by the remaining imbibition. The localization of the wetting front complies with the scenario II in our results (Figure 4c).

Paper with a three-dimensional silica gradient along its length and cross-section (from  $26 \pm 4$  wt% to  $19 \pm 3$  wt%) combines imbibition scenario III and I. In the paper area with high silica content, paper scenario III can be observed. In contrast, scenario I is observed in the paper areas with a lower silica amount (paper areas 2 and 3).

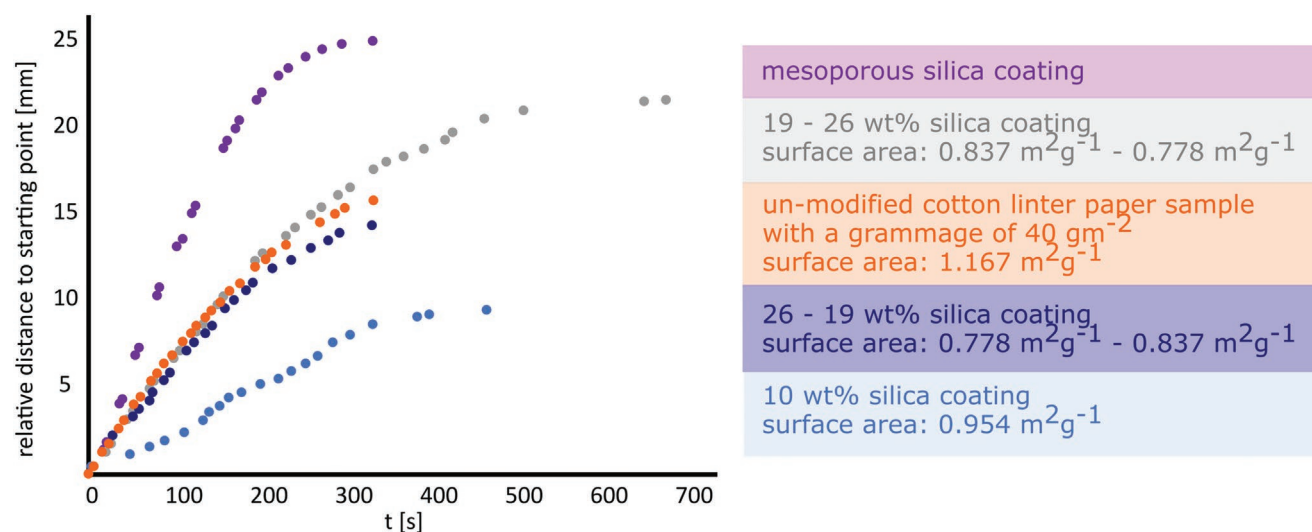
Please note that the fluid contact is established via a paper bridge between the  $30 \mu\text{L}$  fluid reservoir and the top surface of the paper sheet in paper area 1. The top surface of the paper sheet shows an identical silica content along the paper area 1 to paper area 3 along the paper length (Figure 3g–i, j–l). The CLSM images are recorded from the bottom side, which is expected to show different silica content in area 1 to area 3 compared to the top side as the gradient occurs along its cross-section. Consequently, the steepness of the cross-section gradient decreases from paper area 1 to paper area 3. The liquid distribution and imbibition in paper area 1 correspond to scenario III. When the liquid flow continues in the paper areas 2 and 3 with less silica coating as compared to paper area 1, the fluid is mainly located at the inner and at the outer fiber surface which corresponds to scenario I.

Depending on the fluid flow direction, from the paper area with high silica coating amount (paper area 3) to the paper area with low silica amount (paper area 1) or vice versa, the imbibition velocity but not the water distribution is affected. A faster flow is obtained when the fluid contact is located at the top side of paper area 1 containing a lower silica amount. Realizing fluid flow towards the high coated paper area 3 is faster in comparison to the reverse imbibition direction.

For comparison of the imbibition velocity and total imbibition distance of the differently coated samples, absolute timepoints of fluid appearance at a specific travel distance (Figure 6) were extracted from metadata of the confocal recordings (Figure S14,

Supporting Information). The obtained curves underline the influence of coatings on the imbibition mechanisms. Fast imbibition velocities are obtained for silica-coated paper sheets in which water distribution according to scenario I and III of Figure 4 is observed. The fluid flow at the inner and outer fiber surface as well as fiber swelling are the strongest driving forces for fluid imbibition resulting in the fastest fluid transport.

This is the case for un-modified cotton-linter papers (Figure 6 dark orange curve), cotton linter papers with a three-dimensional silica coating (Figure 6 ranging from nearly uncoated to highly coated paper areas at the bottom side, dark and light blue curve), and mesoporous silica coating (Figure 6 violet curve). In contrast, the imbibition scenario II which occurs in homogeneously coated samples (Figure 6 gray curve) leads to a slower imbibition velocity and shorter averaged imbibition distance. Interestingly, these different imbibition scenarios are only observed in the horizontally preformed imbibition experiments with a water delivery via a paper bridge (Figure S14, Supporting Information). If the hydrophobic paper samples (CA between  $73^\circ$  and  $108^\circ$ ) are vertically placed in a water reservoir, no imbibition was observed (Figure S15, Supporting Information). Clearly, compared to the horizontally performed imbibition experiments, the imbibition has to overcome the gravitational force in the vertically performed experiments. On one hand, this may imply that the capillary force is lower than the gravitational force. On the other hand, the delivery via a paper bridge may feed the water differently into the complex capillary system of these papers, thereby promoting the transport of water. Furthermore, an acceleration of the imbibition compared to unmodified cotton linter samples can be achieved by introducing mesopores into the silica coating (Figure 6 violet curve). This coating does not prevent fiber swelling. In addition to the fluid transport in and on the fiber, a fluid transport very probably takes place in the mesopores which provide a significant capillary force and specific surface area. Scenarios I and III do not only result in a fast imbibition velocity. They also ensure a longer averaged imbibition distance for the  $30 \mu\text{L}$  fluid volume with 25 mm for mesoporous silica-coated paper.



**Figure 6.** The imbibition velocity along the paper length of paper samples which are un-modified or which are modified with different silica coating amounts.



For un-modified paper sheets, an average imbibition distance of 16 mm for a fluid volume of 30  $\mu\text{L}$  is observed. With mesoporous silica coating, the averaged imbibition distance is nearly doubled compared to the un-modified papers. Paper samples with a silica gradient also show an accelerated imbibition compared to un-modified samples in case the flow is directed from the area with lower silica coating amount (area 1) to the maximum silica amount (area 3).

By combining imbibition mechanism I and III, the second fastest imbibition speed is achieved and an averaged imbibition distance of 22 mm is obtained. When flowing through these samples in a reverse manner (from high silica content to a low amount) a slower imbibition velocity and a shorter averaged imbibition distance with 14 mm is obtained (Figure 6 dark blue curve). This implies that fiber swelling accelerates imbibition and preventing fiber swelling slows down imbibition. Homogeneously coated paper sheets (scenario I) show a decrease in fluid imbibition speed and distance compared to un-modified papers. This indicates a reduction in the driving force of fluid imbibition resulting from the interfiber voids.

These findings show, that the use of the Lucas Washburn equation is often not sufficient to describe imbibition process in paper devices. Since the mean pore radius in this equation is usually related to the inter-fiber voids and, as shown by our data, fluid imbibition is not necessarily and not exclusively determined by the filling of the interfiber space. Fiber and fibril porosity as well as fiber swelling have to be considered by a rational fluid imbibition design.

### 3. Conclusion

In summary, we presented a fabrication strategy to realize three-dimensional silica gradients into cotton linter paper sheets by using consecutive dip-coating and curing. Varying the dip-coating solution composition and performing consecutive dip-coating steps, the amount of silica and the steepness of the silica gradient along the paper length was tuned between  $2.5 \pm 0.7$  wt% and  $26 \pm 4$  wt%. CLSM images of the gradual three-dimensional silica distribution show a homogeneous silica distribution on the paper top side during curing but a gradually varying silica distribution along the paper length (paper area 1 to 3) and cross-section. This silica coating gradient resulted in gradual tuning of wettability. The change between hydrophilic and hydrophobic is depending on a critical amount of silica. A hydrophobic character is obtained for a silica of at least  $10 \pm 3$  wt%. With higher coating amounts, the hydrophobic character increases, and contact angles up to  $108^\circ$  are achieved. In accordance with the wettability, the fluid imbibition velocity can be decelerated or accelerated compared to un-coated cotton linter papers. Depending on the silica coating amount three different water imbibition scenarios have been observed: Water can be localized i) at the surface of the fiber, ii) in the fiber lumen and iii) in the fiber voids. Depending on the localization of the water in the fiber structure, three different imbibition scenarios have been distinguished directly affecting the imbibition speed. Mechanistically a deceleration of water imbibition as compared to un-modified cotton linter paper sheets is observed for scenario II and can be explained

by a smaller surface area and absence of fiber swelling. In addition, the water distribution is preferably located on the fiber surface and not in the voids between the fibers. An acceleration of the fluid can be achieved by inserting a mesoporous silica layer with a simple dip coating process. With a mesoporous coating, fiber swelling occurs and in addition, the fluid flow is channeled in a certain direction. These precise adjustments of the flow make gradual silica-coated papers interesting for lateral flow assays or lab-on-a-chip applications.

### 4. Experimental Section

**Reagents:** All chemicals and solvents were purchased from Merck, Sigma-Aldrich, or Alfa Aesar and used as received unless otherwise stated.

**Paper Fabrication:** For the preparation of lab-engineered paper substrates, cotton linter fibers (curl: 18.7 %, fibrillation degree: 1.6 %, fines content: 37.1 %) were used which were provided by the Eifeltor Mühle factory. The cotton linter pulp was refined in a Voith LR 40 laboratory refiner with an effective specific energy of  $200 \text{ kWh t}^{-1}$ . From these pulp lab-engineered paper sheets with a grammage of  $40 - 43 \text{ g m}^{-2}$  were fabricated using a conventional Rapid-Koethen hand sheet maker according to DIN 54358 and ISO 5269/2 in absence of additives and fillers.

**Dense and Mesoporous Silica Coating:** Dense and mesoporous silica coatings were synthesized via sol-gel chemistry based on the precursor tetraethoxysilane (TEOS) in analogy to our previous studies.<sup>[55,32]</sup> In addition to the precursor TEOS, the template Pluronic F127 was added for the fabrication of mesoporous silica coatings. The preparation of the coating solution was carried out with the respective ratios and were stirred at room temperature for 24 h.

Cotton linter paper stripes with a dimension of  $1 \times 5 \text{ cm}$  were dip-coated with the different sol-gel solutions in a climate chamber (Binder APT.line TM KBF E5.2) adjusted to a relative humidity of  $50 \pm 5 \%$  and a temperature of  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . For the dip-coating procedure, a withdrawal speed of  $2 \text{ mm s}^{-1}$  was used and the dip-coating procedures were performed either once as well as in several consecutive cycles for each individual paper stripe. For multiple consecutively performed coating cycles paper stripes were dip-coated several times without a temperature program between the different dip-coating cycles. After the dip coating process with dense silica (no addition of Pluronic F127), the paper sheets were placed into an oven (Carbolite) being horizontally aligned. Freshly deposited mesoporous films were stored in the climate chamber under normal conditions for one hour before being transferred into an oven. Subsequently, a thermal treatment was carried out starting with a temperature increase from  $25$  to  $60^\circ\text{C}$  in 10 min. The temperature of  $60^\circ\text{C}$  was kept for 1 h, followed by a second temperature increase from  $60$  to  $130^\circ\text{C}$  in 10 min. The final temperature of  $130^\circ\text{C}$  was kept for 2 h before cooling down to ambient temperature by waiting. After the thermal treatment, the template in mesoporous silica-coated cotton linter paper samples was chemically extracted by placing the samples into an acidic ethanol bath ( $0.01 \text{ M HCl}$ ) for three days. During all process steps the top of the horizontally aligned samples in the oven were marked and can be identified after the silica-paper hybrid material fabrication.

No silica nanoparticles are formed in the sol-gel solution which were made under the described procedure.

**Thermogravimetric Analysis (TGA):** TGA analysis was performed on a TGA 1 instrument from Mettler Toledo and the evaluation of the obtained curves was performed with the corresponding program Star1. The paper samples were divided lengthwise into three equally sized parts (Figure S16, Supporting Information). The samples of each paper area were separately analyzed by placing them in  $100 \mu\text{L Al}$  crucibles. After placing the samples in the crucible, the samples were heated from  $25$  to  $600^\circ\text{C}$  at a rate of  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  under constant airflow of  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . The maximum temperature of  $600^\circ\text{C}$  was maintained for 10 min.

**Contact Angle Measurement (CA):** The contact angle measurement was carried out using a Model TBU90E from DataPhysics Instruments GmbH with the corresponding software. For the macroscopic static contact angle measurements, a water droplet with a volume of 2  $\mu\text{L}$  with a dosing rate of 1  $\mu\text{L s}^{-1}$  was applied to the sample surface. The contact angle is measured at three different positions at each individual sample (Figure S17, Supporting Information) generating a mean value and its error.

**Scanning Electron Microscopy (SEM):** SEM images were obtained by using a Zeiss ECO 10 scanning microscope operating at an acceleration voltage of 20 kV or 10 kV in a high vacuum or in an extended pressure mode. Depending on the selected mode, the samples were analyzed with or without a 10 nm thick platinum(80)/palladium(20) (from ESG Edelmetall-Service Rheinstetten; charge number IN0145660) layer which was applied with a sputter coater (Cressington 208HR).

**Confocal Laser Scanning Microscopy Analysis of Silica Distribution:** To analyze the silica distribution along cellulose fibers in paper cross-section the samples (cellulose fibers) were first stained with calcofluor white (CFW). The fluorescence labeling of the fibers with CFW was achieved by dipping the untreated papers in an ethanolic (abs.) solution of 10  $\times$  10  $\mu\text{m}$  CFW. The staining process took place at a relative humidity of 50  $\pm$  5 % and a temperature of 25  $\pm$  1  $^{\circ}\text{C}$ . A withdrawal speed of 2 mm  $\text{s}^{-1}$  was used for the staining. After drying at 40 $^{\circ}\text{C}$  in a vacuum oven (Binder) for 1 h, the CFW-stained paper samples were subsequently coated with dense silica (ethanol TEOS ratio 1:20) as described above. Thereby, 1  $\mu\text{m}$  rhodamine B was added to the respective dip coating solution, allowing visualization of the silica coating by fluorescence in CLSM. One single dip coating cycle and four consecutive dip-coating cycles were performed. The dense silica coating is stabilized using the temperature treatment described above.

Before preparing the cross-sectional cuts using a microtome (minot-microtome typ 1212 from E. Leitz) the dense silica-coated paper stripes were divided in three equal-sized pieces (Figure S1b, Supporting Information) and the three paper parts were embedded in a commercial polyurethane resin containing 49.875 wt% Desmodure 3200, 49.9875 wt% Albodure 956 VP and 0.025 wt% TIB-KAT 318. For curing, the embedded samples are stored for 24 h at room temperature. The semiflexible sample was cut into 30  $\mu\text{m}$  thick sections using a microtome. During all these steps, the identity of the sample "top" side und upper part was tracked.

The silica distribution of the paper cross-section along the paper sheet length (for the paper axis notation see Figure S1a, Supporting Information) was analyzed via CLSM imaging. The 30  $\mu\text{m}$  thick paper slices were placed between two microscope cover glasses with a thickness of No. 1.5 (VWR Borosilicate cover glass) together with immersions oil (Typ F Leica) for optical matching. The cover glasses with the sample were placed in a sample holder and the imaging was performed using 20x water and 63x water objectives (Leica) the Leica TCS SP8. Because of the sample size, several images were recorded and combined together to obtain complete information along the paper length. For each image, stacks with a defined step size were recorded. The CLSM images which were recorded in the described manner were processed in the software Fiji.<sup>[58]</sup> The CLSM image stacks were summed up to condense the information about the material distribution and a grey value analysis was performed. The gray value of all pixels in the defined area were determined whereby the silica distribution could be analyzed (Figure S13, Supporting Information).

**Fluid Flow Analysis with Confocal Laser Scanning Microscopy Imaging:** The fluid flow in un-modified as well as in mesoporous and dense silica-coated cotton linter papers were investigated by xyt-imaging using a Leica TCS SP8 microscope with the 8000 Hz resonant scanner. The paper samples for fluid flow analysis were prepared as described before. In order to be able to apply and evaluate a method of analysis, a defined fluid channel with a width of 2 mm was created via wax printing (ColorQubeTM8570, XEROX) on the paper sample. After wax printing paper stripes were heated up on a heating plate (95 $^{\circ}\text{C}$ ) for a few seconds so that the wax could imbibe into the papers. The printed paper stripes were clamped in a measuring chamber and a paper bridge

was stretched from the fluid reservoir onto the sample (Figure S14, Supporting Information). As fluid, a 30  $\mu\text{L}$  FITC-Dextran 70 solution with a concentration of 0.1 mm was used. FITC was excited with a wavelength of 488 nm and the detection of the emission was carried out at a wavelength of 505 – 525 nm. For detection of rhodamine B and FITC photomultiplier and hybrid detectors were used respectively. To analyze the dynamics of fluid imbibition, the fluid flow was recorded with 14.75 fps in an image section of 465  $\mu\text{m}$   $\times$  465  $\mu\text{m}$  (512  $\times$  512 pixels) which are located in the middle of the paper sample. The first measuring point was located 2 mm after the paper bridge. After the fluid has passed the image size, the recording was stopped and the subsequent image section on the paper strip was investigated in the same way. In this way, videos were taken along the entire paper strip until the fluid flow is stopped. In the following evaluation and plotting, the total flow distance is made up of the individual recorded image sections and the empty fields (Figure S14, Supporting Information). The captured flow videos were analyzed using ImageJ.

**Krypton Adsorption:** Surface area determination was performed using krypton gas sorption at 77 K in a relative pressure range of 0.05 to 0.3 using an Autosorb iQ of Quantachrome. Before measuring, the samples were degassed at 80 $^{\circ}\text{C}$  for 12 h at a high vacuum. The measured adsorption isotherms were evaluated based on the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model using the program ASIQUIN<sup>TM</sup>.

**Data Reproduction:** The obtained analytical data for example the TGA and contact angle measurements were directly used for the evaluation without any further data manipulation. From this original data analysis as described in the corresponding characterization experimental section, each mean value and error bar given in the manuscript is based on five to ten reproduction experiments in material fabrication and subsequent characterization. A krypton gas sorption measurements are based on at least four to five reproduced material fabrication paper sheet sections due to the required material amount. CLSM REM and TEM images have been performed on selected samples.

In all the figures and tables, the main value and the standard deviation is indicated which were calculated using the following formula using excel or origin as software.

mean value:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

$x$  is the experimental data and  $n$  is the number of experiments which were performed with the same parameters

standard deviation:

$$\sigma(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

$\sigma$  is the standard deviation

$x$  is the experimental data

$n$  is the number of experiments which were performed with the same parameters

## Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

## Acknowledgements

The authors kindly acknowledge the financial support by the German Research Foundation (DFG) in the project AN1301/8 and acknowledge the DFG PAK-962. In addition, the authors thank Ulrike Kunz for TEM measurements, Mark Höfler and Dr. T. Gutmann for the solid-state NMR measurements, Alexander Ritter von Stockert for providing the

cotton linter pulp material, Prof. S. Schabel and Christiane Helbrecht for supporting with the cotton linter fibers treatment and refining, the Merck Lab for access to SEM.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

## Keywords

imbibition control, paper-based hybrid materials, paper-based microfluidic devices

Received: January 11, 2022

Revised: March 2, 2022

Published online:

- [1] E. Noviana, T. Ozer, C. S. Carrell, J. S. Link, C. McMahon, I. Jang, C. S. Henry, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 11835.
- [2] M. Gutiérrez-Capitán, A. Baldi, C. Fernández-Sánchez, *Sensors (Basel)* **2020**, *20*, 967.
- [3] M. Jauset-Rubio, M. Svobodová, T. Mairal, C. McNeil, N. Keegan, A. Saeed, M. N. Abbas, M. S. El-Shahawi, A. S. Bashammakh, A. O. Alyoubi, C. K. O Sullivan, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 37732.
- [4] N. Fakhri, S. Abarghoei, M. Dadmehr, M. Hosseini, H. Sabahi, M. R. Ganjali, *Spectrochim. Acta, Part A* **2020**, *227*, 117529.
- [5] J.-Y. Huang, H.-T. Lin, T.-H. Chen, C.-A. Chen, H.-T. Chang, C.-F. Chen, *ACS Sens.* **2018**, *1*, 174.
- [6] W. Dungchai, O. Chailapakul, C. S. Henry, *Anal. Chem.* **2009**, *14*, 5821.
- [7] C. Zhao, M. M. Thuo, X. Liu, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *4*, 49501.
- [8] H. Zhang, E. Smith, W. Zhang, A. Zhou, *Biomed. Microdevices* **2019**, *3*, 48.
- [9] G. Xiao, J. He, X. Chen, Y. Qiao, F. Wang, Q. Xia, L. Yu, Z. Lu, *Celulose* **2019**, *7*, 4553.
- [10] E. L. Fava, T. Martimiano do Prado, T. Almeida Silva, F. Cruz de Moraes, R. Censi Faria, O. Fatibello-Filho, *Electroanalysis* **2020**, *5*, 1075.
- [11] A. Gonzalez, L. Estala, M. Gaines, F. A. Gomez, *Electrophoresis* **2016**, *12*, 1685.
- [12] D. Sechi, B. Greer, J. Johnson, N. Hashemi, *Anal. Chem.* **2013**, *22*, 10733.
- [13] A. Böhm, S. Trosien, O. Avrutina, H. Kolmar, M. Biesalski, *Front. Chem.* **2018**, *6*, 214.
- [14] J. Qi, B. Li, X. Wang, L. Fu, L. Luo, L. Chen, *Anal. Chem.* **2018**, *20*, 11827.
- [15] F. Arduini, S. Cinti, V. Caratelli, L. Amendola, G. Palleschi, D. Moscone, *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *126*, 346.
- [16] A. Charbaji, H. Heidari-Bafroui, C. Anagnostopoulos, M. Faghri, *Sensors (Basel)* **2020**, *21*, 102.
- [17] R. Ding, Y. H. Cheong, A. Ahamed, G. Lisak, *Anal. Chem.* **2021**, *4*, 1880.
- [18] X. Weng, S. Neethirajan, *Microchim. Acta* **2017**, *11*, 4545.
- [19] J. Zhou, B. Li, A. Qi, Y. Shi, J. Qi, H. Xu, L. Chen, *Sens. Actuators, B* **2020**, *305*, 127462.
- [20] R. Ding, V. Krikstolaityte, G. Lisak, *Sens. Actuators, B* **2019**, *290*, 347.
- [21] P. Kamnoet, W. Aeungmaitrepirom, R. F. Menger, C. S. Henry, *Analyt.* **2021**, *7*, 2229.
- [22] Y. Lin, D. Gritsenko, S. Feng, Y. C. Teh, X. Lu, J. Xu, *Biosens. Bioelectron.* **2016**, *83*, 256.
- [23] M. Wang, Z. Song, Y. Jiang, X. Zhang, L. Wang, H. Zhao, Y. Cui, F. Gu, Y. Wang, G. Zheng, *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *12*, 3299.
- [24] J. P. Devadhasan, J. Kim, *Sens. Actuators, B* **2018**, *273*, 18.
- [25] M. Medina-Sánchez, M. Cadevall, J. Ros, A. Merkoçi, *Anal. Bioanal. Chem.* **2015**, *28*, 8445.
- [26] S. Nishat, A. T. Jafry, A. W. Martinez, F. R. Awan, *Sens. Actuators, B* **2021**, *336*, 129681.
- [27] L. M. Hillscher, V. J. Liebich, O. Avrutina, M. Biesalski, H. Kolmar, *ChemTexts* **2021**, *2*, 14.
- [28] A. Böhm, F. Carstens, C. Trieb, S. Schabel, M. Biesalski, *Microfluid. Nanofluid.* **2014**, *5*, 789.
- [29] Ç. K. Söz, S. Trosien, M. Biesalski, *ACS Mater. Lett.* **2020**, *4*, 336.
- [30] A. Ghosh, R. Ganguly, T. M. Schutzius, C. M. Megaridis, *Lab Chip* **2014**, *9*, 1538.
- [31] L. Rivas, M. Medina-Sánchez, A. de La Escosura-Muñiz, A. Merkoçi, *Lab Chip* **2014**, *22*, 4406.
- [32] C. Dubois, N. Herzog, C. Rüttiger, A. Geißler, E. Grange, U. Kunz, H.-J. Kleebe, M. Biesalski, T. Meckel, T. Gutmann, M. Gallei, A. Andrieu-Brunsen, *Langmuir* **2017**, *1*, 332.
- [33] W. Chen, H. He, H. Zhu, M. Cheng, Y. Li, S. Wang, *Polymers (Basel)* **2018**, *10*, 592.
- [34] S. Jiang, S. Zhou, B. Du, R. Luo, *ACS Omega* **2021**, *24*, 16016.
- [35] Y. Guan, B. Sun, *Microsyst. Nanoeng.* **2020**, *6*, 14.
- [36] T. Tian, Y. Bi, X. Xu, Z. Zhu, C. Yang, *Anal. Methods* **2018**, *29*, 3567.
- [37] S. B. Berry, S. C. Fernandes, A. Rajaratnam, N. S. DeChiara, C. R. Mace, *Lab Chip* **2016**, *19*, 3689.
- [38] 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, *Chem. Mater.* **2014**, *14*, 4230.
- [39] B. Kalish, M. K. Tan, H. Tsutsui, *Micromachines (Basel)* **2020**, *11*, 773.
- [40] C.-A. Chen, W.-S. Yeh, T.-T. Tsai, Y.-D. Li, C.-F. Chen, *Lab Chip* **2019**, *4*, 598.
- [41] N. Colozza, K. Kehe, G. Dionisi, T. Popp, A. Tsoutsouloupoulos, D. Steinritz, D. Moscone, F. Arduini, *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *129*, 15.
- [42] H. Liu, Y. Xiang, Y. Lu, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **2012**, *28*, 7031.
- [43] H. Yang, Y. Zhang, L. Li, L. Zhang, F. Lan, J. Yu, *Anal. Chem.* **2017**, *14*, 7511.
- [44] N. M. Neris, R. D. Guevara, A. Gonzalez, F. A. Gomez, *Electrophoresis* **2019**, *2*, 296.
- [45] X. Li, X. Liu, *Adv. Healthcare Mater.* **2016**, *11*, 1326.
- [46] J. Ding, B. Li, L. Chen, W. Qin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2016**, *42*, 13033.
- [47] H. Liu, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *44*, 17564.
- [48] P. Rattananat, W. Dungchai, D. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, C. S. Henry, *Anal. Chem.* **2014**, *7*, 3555.
- [49] Y. Wang, S. Sun, J. Luo, Y. Xiong, T. Ming, J. Liu, Y. Ma, S. Yan, Y. Yang, Z. Yang, J. Reboud, H. Yin, J. M. Cooper, X. Cai, *Microsyst. Nanoeng.* **2020**, *6*, 32.
- [50] Y.-R. Zhang, J.-T. Chen, B. Hao, R. Wang, P.-C. Ma, *Carbohydr. Polym.* **2020**, *240*, 116318.
- [51] W. Zhu, W. Huang, W. Zhou, Z. Qiu, Z. Wang, H. Li, Y. Wang, J. Li, Y. Xie, *Carbohydr. Polym.* **2020**, *245*, 116587.
- [52] W. Zhang, P. Lu, L. Qian, H. Xiao, *Chem. Eng. J.* **2014**, 431.
- [53] J. B. You, Y. Yoo, M. S. Oh, S. G. Im, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 4005.

- [54] Y. Zhang, T. Ren, J. He, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *13*, 11343.
- [55] M. Nau, N. Herzog, J. Schmidt, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, M. Biesalski, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *18*, 1900892.
- [56] S. Bump, A. Böhm, L. Babel, S. Wendenburg, F. Carstens, S. Schabel, M. Biesalski, T. Meckel, *Cellulose* **2015**, *1*, 73.
- [57] D. R. Dunphy, P. H. Sheth, F. L. Garcia, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **2015**, *1*, 75.
- [58] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Nat. Methods* **2012**, *7*, 676.

---

## 5.2. Einzelfasermodifikation über *Stir-Coating* und anschließende additive Fertigung von multifunktionalen Papieren

Neben der direkten Papierfunktionalisierung über den *Dip-Coating* Prozess (Kapitel 5.1) wurde in dieser Arbeit eine weitere Funktionalisierungsstrategie zur Herstellung von Papieren entwickelt, die eine dreidimensionale graduelle Einstellbarkeit von der Benetzbarkeit ermöglicht. In der neu entwickelten Papierfunktionalisierungsstrategie wird im ersten Schritt eine Faserbibliothek mit unterschiedlich funktionalisierten einzelnen Fasern aufgebaut. Dafür werden die Einzelfasern mit einer Silicabeschichtung über einen *Stir-Coating* Prozess funktionalisiert. Im nächsten Schritt wird das Papier direkt über das Faserabscheiden in einem miniaturisierten Blattbildner oder das Faserdrucken in einem Faserdrucker hergestellt, wobei gleichzeitig die noch überstehende Sol-Gel Lösung entfernt wird. Durch die direkte Verwendung der funktionalisierten Fasern entfällt ein weiterer Papierfunktionalisierungsschritt, der in den bisher etablierten Prozessen notwendig ist, und ermöglicht zusätzlich komplexere Papieraufbauten mit unterschiedlich benetzbaren Zonen in allen drei Papierdimensionen.

Für die Herstellung einer ersten Faserbibliothek wurden einzelne Baumwollfasern mit vier verschiedenen Silicabeschichtungen funktionalisiert. Dabei wurden Sol-Gel Lösungen bestehend aus den Präkursoren TEOS, MTMS und DMDMS mit und ohne die Anwesenheit des mesoporenformenden Templats Pluronic® P127 verwendet. Über die Co-Kondensation der nicht polaren Präkursoren MTMS und DMDMS mit TEOS wird eine Funktionalisierung der Oberflächen mit weniger polaren Gruppen erreicht und somit eine Hydrophobierung der Silicabeschichtung erzielt. Die Hydrophobierung der Silicabeschichtung lässt sich über das Verhältnis der Präkursoren zueinander einstellen. Somit lassen sich ursprünglich hydrophile mesoporöse Silicabeschichtungen durch Co-Kondensation hydrophob gestalten. Dichte Silicabeschichtungen sind hingegen mit ausreichender Menge ( $16 \pm 3$  wt%) hydrophob, unabhängig der Co-Kondensation von MTMS und DMDMS mit TEOS. Somit wurden Fasern mit i) dichter hydrophiler, ii) dichter hydrophober, iii) mesoporöser hydrophiler sowie iv) mesoporöser hydrophober Silicabeschichtung erhalten.

Aufgrund der Beschichtung der Baumwollfasern über den *Stir-Coating* Prozess mit anschließender Papierherstellung über Faserabscheidung oder Faserdruck lässt sich gezielt die Faserverteilung in einem Papier und somit die Benetzbarkeit beeinflussen. Asymmetrisch benetzbare Janus-artige Papiere mit einer hydrophilen und einer hydrophoben Papieroberfläche konnten über das Abscheiden einer Schicht von nicht modifizierten Baumwollfasern (hydrophil) gefolgt von einer Schicht mit dichtem Silica beschichteten Fasern (hydrophob) erzeugt werden. Über den Faserdruck hingegen können hydrophobe (mit dichtem Silica beschichtete Fasern) und hydrophile (unbeschichtete Fasern) Bereiche in der Papierebene realisiert werden. Neben der asymmetrischen Benetzbarkeit eignen sich solche Papiere mit einer Benetzungsarchitektur entlang der Papierdicke und Papierfläche zur Separation von Wasser und Öl wie auch dem unidirektionalen von der Polarität der Flüssigkeit abhängigen Transport, was in dieser Arbeit ebenfalls gezeigt werden konnte.

---

Somit konnten mit unterschiedlichen Sol-Gel Lösungen die Faserporosität wie auch die Faserbenetzbarkeit eingestellt werden. Zusammen mit den Papierherstellungsprozessen der Faserabscheidung und des Faserdrucks lassen sich Papiere mit gezielter Benetzungsarchitektur in allen Papierdimensionen herstellen. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass durch die gezielte Kontrolle der Faserdistribution und damit der Benetzungsarchitektur unidirektionaler wie auch von der Polarität der Flüssigkeit abhängiger Transport eingestellt werden kann. Dies ist insbesondere im Bereich der Hightech-Papiere zur Detektion und Sensorik interessant.

*Mein Beitrag zu der Veröffentlichung beinhaltet, neben dem Verfassen des Manuskriptes, die Herstellung der silicabeschichteten Baumwollfasern, die Beschichtungsanalyse mittels Thermogravimetrie, wie auch die Analyse der Benetzungseigenschaften der aus den silicabeschichteten Baumwollfasern hergestellten Papieren.*

*Christiane Helbrecht und Prof. Samuel Schabel (Fachbereich Maschinenbau, TU Darmstadt) haben den Baumwollzellstoff zur Verfügung gestellt und charakterisiert. Zusätzlich fand die Konzeptionierung wie auch die Entwicklung des Faserdruckers und somit die additive Papierherstellung durch C. Helbrecht unter der Anleitung von Prof. Samuel Schabel statt.*

*Janine Christin Pleitner (Arbeitsgruppe Prof. Andrieu-Brunsen, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) hat unter meiner Anleitung die Einzelfaserfunktionalisierung, Papierherstellung und die Untersuchung der Benetzungseigenschaften durchgeführt.*

*Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Sol-Gel Lösungen beruhen auf den Vorarbeiten von Dr. Mathias Stanzel (Arbeitsgruppe Prof. Andrieu-Brunsen, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt).*

*Dr. Raheleh Pardehkorram (Arbeitsgruppe Prof. Andrieu-Brunsen, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) am Gerät JEM 2100F (Arbeitsgruppe Prof. Kleebe, Fachbereich Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) durchgeführt.*

*Prof. Markus Biesalski (Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) war in die Diskussion der Papierherstellung und dem Aufbau des miniaturisierten Blattbildners involviert.<sup>239</sup>*

*Prof. Annette Andrieu-Brunsen hat das Projekt eingeworben, meine Arbeit kontinuierlich betreut und bei der Datendiskussion sowie der Konzeptualisierung und dem Verfassen des Manuskriptes mitgewirkt.*

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in RSC Advances veröffentlicht:


J. J. Mikolei, C. Helbrecht, J. C. Pleitner, M. Stanzel, R. Pardehkorram, M. Biesalski, S. Schabel, A. Andrieu-Brunsen, Single-fibre coating and additive manufacturing of multifunctional papers, **RSC Adv.**, 2024, 14, 14161

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber in der elektrischen Version dieses Artikels (<https://doi.org/10.1039/D4RA01957A>) verfügbar.

Publiziert von der *Royal Society of Chemistry* unter der *Creative Common Attribution 3.0 (CC BY-NC 3.0) Unported Licence*.


 Cite this: *RSC Adv.*, 2024, 14, 14161

# Single-fibre coating and additive manufacturing of multifunctional papers†

 Joanna Judith Mikolei,<sup>a</sup> Christiane Helbrecht,<sup>b</sup> Janine Christin Pleitner,<sup>a</sup> Mathias Stanzel,<sup>a</sup> Raheleh Pardehkhorrani,<sup>a</sup> Markus Biesalski,<sup>c</sup> Samuel Schabel<sup>b</sup> and Annette Andrieu-Brunsen \*<sup>a</sup>

Paper-based materials with precisely designed wettabilities show great potential for fluid transport control, separation, and sensing. To tune the wettability of paper, paper sheets are usually modified after the paper manufacturing process. This limits the complexity of the local wettability design. We combined the wettability design of the individual fibres with subsequent paper sheet fabrication through either fibre deposition or fibre printing. Using silica-based cellulose fibre functionalization, the wettability of the paper sheets, containing only one specific fibre type, could be gradually tuned from highly hydrophilic to highly hydrophobic, resulting in water exclusion. The development of a silica-functionalized fibre library containing mesoporous or dense silica coatings, as well as silica with varying precursor compositions, further enabled the variation of the paper wettability and fluid flow. By combining this fibre library with the paper fabrication process by (i) fibre deposition or (ii) fibre printing, the paper wettability architecture and thus the local fibre composition were adjusted without any further processing steps. This enabled the fabrication of papers with wettability integration, such as a wettability pattern or a Janus paper design, containing wettability gradients along the paper sheet cross section. This asymmetric wettability along all three spatial dimensions enabled side-selective oil–water separation.

 Received 14th March 2024  
 Accepted 23rd April 2024

DOI: 10.1039/d4ra01957a

[rsc.li/rsc-advances](https://rsc.li/rsc-advances)

## Introduction

The use of paper-based materials as high-tech materials with well-defined transport, separation and sensing properties requires precise control of their wettability. In particular, the integration of asymmetric wetting properties, which is known as wettability integration, has attracted research interest.<sup>1,2</sup> This wettability integration can be attained with so-called micro/macropatterned surfaces, wettability boundaries or Janus interface materials with asymmetric wettability.<sup>1,2</sup> To date, the wettability of paper has been controlled mainly by changing the surface chemistry or the nanoscale surface texture. Changes in surface chemistry can be achieved by coating with hydrophobic polymers such as polystyrene,<sup>3</sup> using sustainable resources such as vegetable oils,<sup>4–6</sup> or by plasma etching.<sup>7</sup> Superhydrophobic

papers are obtained by tuning the fibre roughness. This is achieved by the deposition of inorganic particles,<sup>8</sup> which mainly consisted of nanoparticles, such as SiO<sub>2</sub> (ref. 9–12) or waxes,<sup>13,14</sup> which form nanostructures after a thermal treatment. Commonly, coatings as well as inorganic particles or waxes are applied by dip-,<sup>15</sup> spin-,<sup>8</sup> spray-,<sup>8</sup> roll-coating<sup>16</sup> or by simply soaking into<sup>17,18</sup> the coating solution. These techniques achieve complete covering of the paper surface with a coating or the nanoparticles; this results in paper sheets with a nearly uniform wettability and thus no wettability integration. To achieve wettability integration, locally controlled deposition of coatings, waxes, or particles in well-sized patterns or specific on one side of a paper sheet is needed. In 2009, Carrilho *et al.* showed that by printing a solid wax at the paper surface followed by infiltration of the melted wax into the paper cross section, complex hydrophobic patterns at the paper surface are created.<sup>19</sup> Moreover, wax printing is an often-used technique for creating hydrophobic barriers at paper surface.<sup>19–21</sup> Nevertheless, the resolution of wax patterns is limited due to melting and infiltration processes. Zhang *et al.* improved the hydrophobic barrier to a resolution of 600 μm by inkjet printing silica nanoparticles.<sup>22</sup> Due to the deposition of small ink droplets containing silica nanoparticles *via* inkjet printing, papers with hydrophobic patterns were obtained. In addition to wax and inkjet printing, patterned paper surfaces with wettability integration can be obtained *via* lithography. Bretel *et al.* combined

<sup>a</sup>Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry – Smart Membranes, Technische Universität Darmstadt, Peter-Grünberg-Straße 8, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: annette.andrieu-brunsen@tu-darmstadt.de

<sup>b</sup>Paper Technology and Mechanical Process Engineering, Technische Universität Darmstadt, Alexanderstraße 8, 64283 Darmstadt, Germany

<sup>c</sup>Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Macromolecular and Paper Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Peter-Grünberg-Straße 8, D-64287 Darmstadt, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4ra01957a>



lithography with UV-mediated thiol-X ligation, which resulted in hydrophobic patterns at the paper surface.<sup>23</sup> Additionally, hydrophobic patterns can be obtained by coating paper with a photocurable silane mixture and illuminating certain areas, as demonstrated by Nargang *et al.*<sup>24</sup> Zhang *et al.* presented a method where the paper was initially coated with an organo-silane solution to generate hydrophobic paper with a contact angle larger than 150° and then a UV/ozone treatment was applied to the paper to create hydrophilic regions.<sup>18</sup> In addition to the generation of wettability patterns, Janus paper sheets can be obtained by side-selective functionalization. For example, Xu *et al.*<sup>25</sup> functionalized paper *via* a two-step approach, where a coating with hydrophobic SiO<sub>2</sub> nanoparticles was initially applied, and then a side-specific air plasma treatment was used on the paper; this process resulted in a hydrophobic paper side and a hydrophilic paper side.<sup>25</sup> In a one-step approach, Söz *et al.* obtained Janus interface paper with super hydrophobic wettability by applying thin crossed-linked poly(dimethylsiloxane) with inorganic particles *via* spray and spin coating on one paper side.<sup>26</sup> Nau *et al.* also created Janus interface paper with a silica-based coating *via* dip-coating by controlling the solvent evaporation of the coating solution during thermal posttreatment and thus the silica-coating distribution.<sup>15</sup> In all of these approaches, the papers are usually modified after manufacturing. This implies that the wettability integration is limited because the paper properties affect the achievable wettability pattern or gradient. The postprocessing step can be eliminated if the paper composition is modified directly during production by using prefunctionalized fibres in combination with a suitable paper fabrication process. On a laboratory scale, papers are usually produced using the Rapid-Koethen process. However, papers can also be produced by additive manufacturing technologies, as described, and patented (WO 2021/116293 A1) by Kreplin *et al.*<sup>27–29</sup> Here, the fibre suspension is applied to a wire *via* a nozzle and dewatered directly by vacuum. The nozzle traverses in predetermined paths in the *x–y*, building the paper from different paths and layers.<sup>27–29</sup> Although initial recent work involved additive manufacturing of paper sheets, new paper architectures, including asymmetric and patterned designs of paper functionalization such as paper wettability, have not yet been demonstrated. Defined and asymmetric paper sheet architecture design, among others, is of interest in the context of sensing or separation and would need be based on a library of orthogonally functionalized fibres.<sup>2</sup>

Here, we present the first proof-of-concept study to demonstrate the design of paper architecture by controlling the fibre composition in all paper dimensions through the combination of individual fibre functionalization together with consecutive paper manufacturing. The paper sheet architecture and thus the integration of wettability gradients or patterns due to the controlled fibre composition are possible by (i) layerwise fibre deposition or (ii) cellulose fibre printing. Individual fibres are modified with dense or mesoporous silica coatings using sol-gel solutions containing the silica-forming precursors tetraethoxysilane (TEOS), methylmethoxysilane (MTMS) and dimethylmethoxysilane (DMDMS) with or without the mesopore-forming template Pluronic® F-127. By varying the

compositions of the sol-gel solutions with respect to the precursor ratios as well as the presence or absence of the mesopore template Pluronic® F-127, adjustments of the silica nanoscale porosity and the silica hydrophobicity from highly hydrophilic to hydrophobic can be achieved. The fibres are subsequently assembled into paper sheets with local control of the fibre composition and along the paper sheet cross section or the paper plane, resulting in the designed wettability architecture of each paper sheet. This approach provides new perspectives for fabricating paper with designed wetting integration, such as Janus interface materials with a wettability step gradient or wettability patterns in the paper plane, which both show specific water/oil separation and fluid transport properties.

## Results and discussion

### Single-fibre modification *via* stir-coating and paper manufacturing

Unmodified cotton linter papers are hydrophilic. Caused by the intrinsic hydrophilicity of the fibres, a water droplet imbibes into the unmodified paper sheet directly upon deposition at the paper sheet surface. To shape the wettability of the paper from hydrophilic to hydrophobic and to obtain defined wetting architectures such as gradients or patterns, the fibre needs to be initially modified, and then, the fibre composition must be controlled in all paper dimensions. Preliminary work has shown that hydrophobic paper sheets can be obtained with dense silica coatings generated by condensation of the silica-forming precursor TEOS and sol-gel chemistry, generating nonporous or dense silica functionalization.<sup>15,30–32</sup> This preliminary work demonstrates, that hydrophobization using dense silica functionalization goes along with prevention of fiber swelling and influences the water distribution in the fiber network which is reflected in contact angle changes. Upon functionalization of a paper sheet with a mesoporous silica coating, the paper remains hydrophilic.<sup>30,32</sup> Silica can be located outside and inside the cellulose fibre wall and in the lumen if present, as observed by confocal laser scanning microscopy (CLSM) studies.<sup>31</sup> The wettability, especially of these mesoporous silica-functionalized cellulose fibres, can be further tuned by the co-condensation of the nonpolar precursors MTMS and DMDMS in addition to TEOS and by varying their ratios.<sup>33</sup> Therefore, silica functionalization affects the water distribution and the fluid front location in the paper, as deduced from CLSM studies in our preliminary work.<sup>30</sup> This functionalization was transferred to cellulose fibres. To generate a fibre library for manufacturing papers with a defined wettability architecture, the individual fibres were functionalized by applying different mesoporous or dense silica-based coatings using the precursors TEOS, MTMS and DMDMS, sol-gel chemistry and stir coating. Sol-gel solutions with a high TEOS (TEOS:MTMS:DMDMS with a ratio of 0.8:0.12:0.08) as well as low TEOS (TEOS:MTMS:DMDMS in a ratio of 0.2:0.42:0.38) ratio with and without the micelle forming template Pluronic® F127 were used. For the silica coating, the cellulose fibres were stirred in their corresponding sol-gel solution at room temperature for 25





minutes (Fig. 1, upper part) before the fibres were either deposited (Fig. 1, left) or printed (Fig. 1, right) on a wire to form a paper with programmable, locally controlled wettability in the millimetre size range. For both paper manufacturing processes, the fibres were used immediately after the stir-coating process. After deposition or printing, the sol-gel solution was removed from the freshly formed paper by applying a vacuum. Thus, the top of the paper was not in contact with the metal wire, and the bottom of the paper was in contact with the metal wire during the paper manufacturing process. A subsequent thermal post-treatment at a final temperature of 130 °C was performed, and the temperature was held constant for 2 h. This process simultaneously led to the dehydration of the paper and hydrolysis and co-condensation of the silica precursors TEOS, MTMS, and DMDMS.

Due to the single-fibre modification *via* stir-coating followed by paper manufacturing using fibre deposition or printing, paper sheets with programmable wettabilities were produced without any further post-functionalization steps (Fig. 1).

Paper sheets with a homogenous fibre composition containing only one fibre type and being fabricated *via* fibre deposition could be tuned from being hydrophilic to hydrophobic depending on the fibre silica functionalization which controls the fiber swelling, as expected from the preliminary work (Fig. 2).<sup>15,30,32</sup> Small paper sheets were manufactured with

each kind of silica coating, and the resulting wettability was investigated by placing a 2  $\mu$ L water droplet on the paper surface. Papers made of unmodified cotton linter fibres were hydrophilic (Fig. 2a). Additionally, paper sheets were manufactured from fibres with dense silica coatings containing both high and low amounts of nonpolar groups due to the co-condensation of TEOS, MTMS and DMDMS at two different ratios (TEOS : MTMS : DMDMS = 0.2 : 0.42 : 0.38 or 0.8 : 0.12 : 0.08). This resulted in hydrophobic paper sheets that excluded water (Fig. 2b and f). With a ratio of 0.2 : 0.42 : 0.38, a coating amount of  $17 \pm 3$  wt% was obtained. Using a ratio of 0.8 : 0.12 : 0.08, a coating amount of  $16 \pm 3$  wt% was obtained (Fig. 2b and f). Furthermore, papers obtained from fibres with a mesoporous silica coating containing a relatively high amount of nonpolar groups (TEOS : MTMS : DMDMS = 0.2 : 0.42 : 0.38) exhibited hydrophobicity and water exclusion (Fig. 2c). Upon reducing the nonpolar group content in the mesoporous silica coating (sol-gel solution with a higher TEOS ratio of TEOS : MTMS : DMDMS = 0.8 : 0.12 : 0.08) and thus decreasing the hydrophobicity of the mesoporous silica coating, a hydrophilic paper was obtained (Fig. 2g). The water droplet directly imbibed into the paper sheet with a mesoporous silica coating amount of  $13 \pm 1$  wt%, as it did for unmodified cotton linter fibres. For paper sheets fabricated from mesoporous silica-coated fibres with varying unipolar MTMS and DMDMS ratios, the wettability

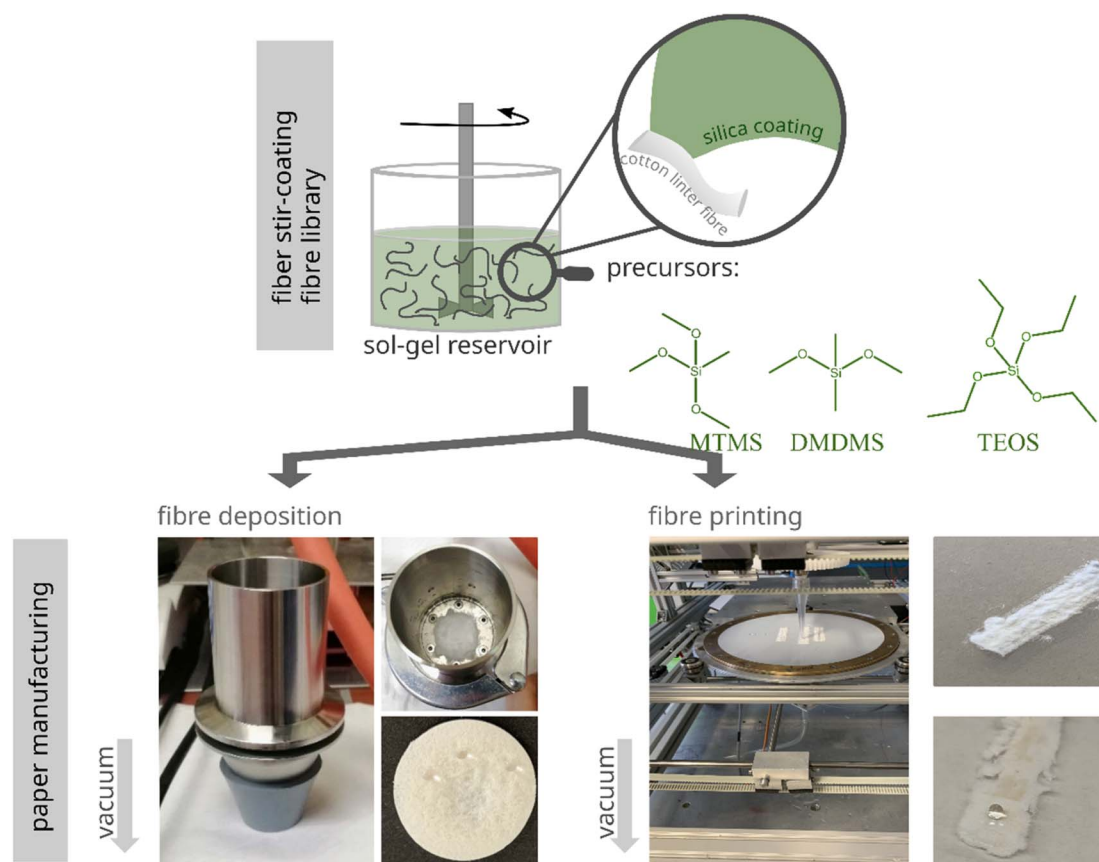
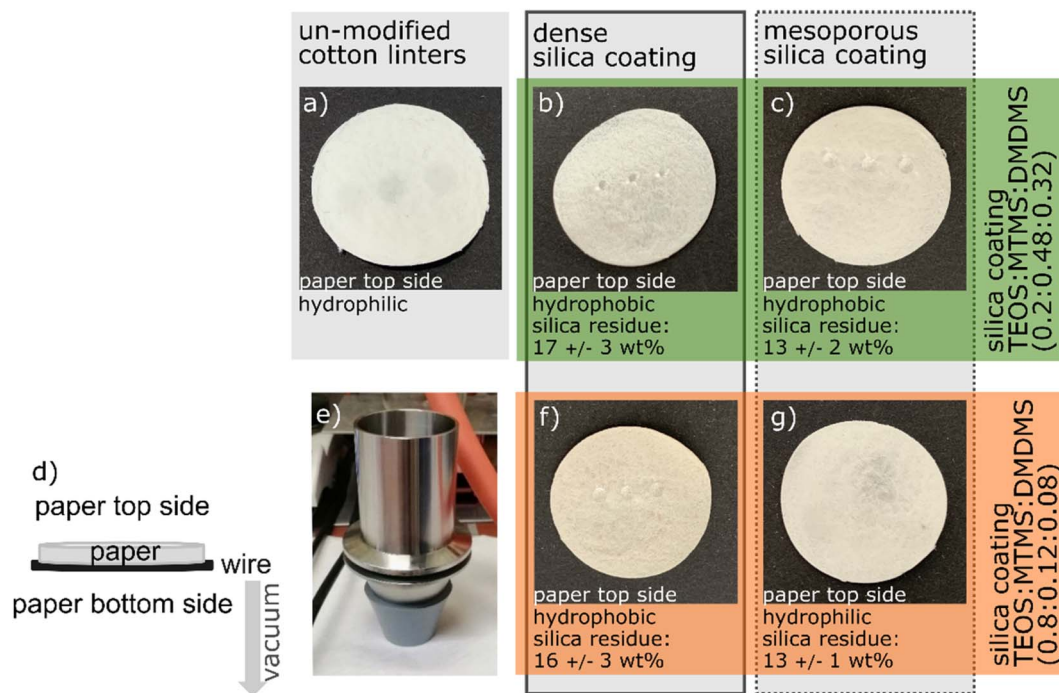


Fig. 1 Schematic illustration of single cotton linter fibre functionalization due to stir coating in different sol-gel solutions and two different paper manufacturing processes *via* fibre deposition or fibre printing.





**Fig. 2** Paper sheets fabricated using fibre deposition (d and e) and their modified wettability due to single-fibre modification tested by placing three 2  $\mu$ L water droplets on the paper top side (a–c, f and g). (a) Hydrophilic paper made of unmodified cotton linter fibres shown after droplet imbibition. (b) and (f) Papers made of functionalized cotton linter fibres coated with two different dense silica coatings, which differ in their sol–gel compositions. Both dense silica coatings result in hydrophobic characteristics with water exclusion properties. (c) and (g) Papers made of cotton linter fibres with mesoporous silica coatings containing different precursor ratios are shown. Due to the mesoporous silica coating and the different precursor ratios, one paper (f) has a hydrophobic character, while the other paper (g) remains hydrophilic.

varied with the MTMS and DMDMS content while keeping the silica coating amount constant at approximately  $13 \pm 2$  wt%. This clearly showed the influence of MTMS and DMDMS on paper wettability, which was comparable to the results from previous work on directly coating paper sheets.<sup>15,30–32</sup>

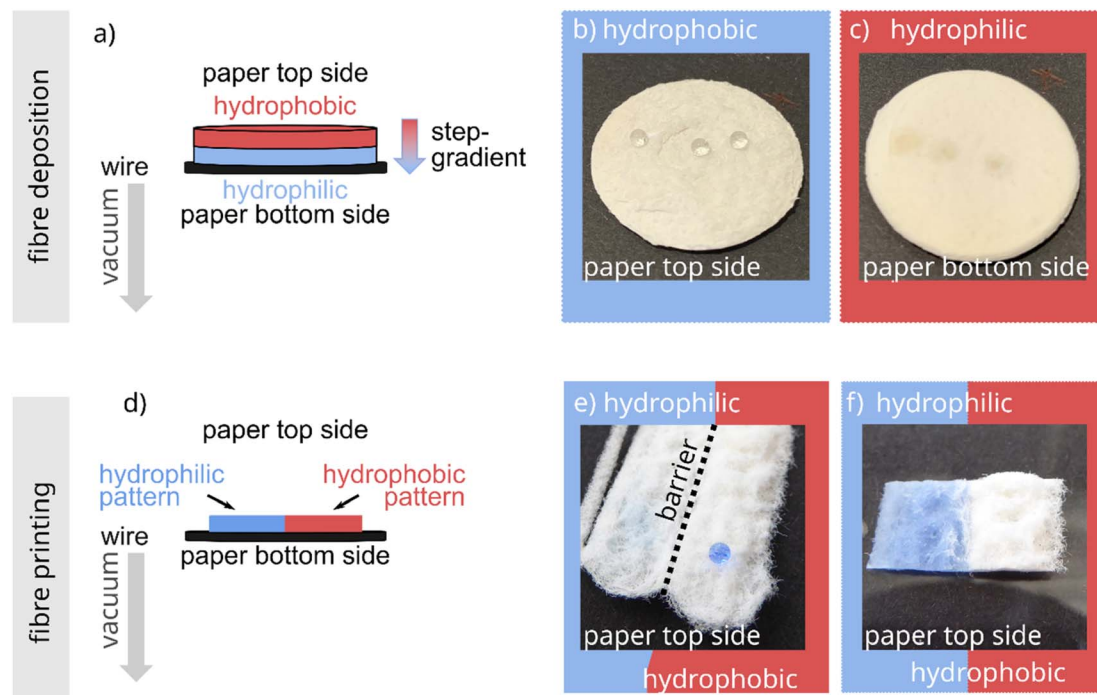
### Fibre composition and architecture for designing asymmetric wettability and oil–water permeability

Based on the individual fibre functionalization together with the two different paper sheet manufacturing processes, paper sheets with adjustable fibre compositions and thus tuneable wetting architectures were obtained. Fibre deposition enabled the control of the wettability gradient along the paper sheet cross section (Fig. 3a); additionally, with fibre printing, the attainment of wettability patterns in the paper sheet plane was possible (Fig. 3d). Janus paper sheets with a wettability gradient along the paper cross section combining hydrophobic and hydrophilic fibres were obtained using layerwise fibre deposition (Fig. 3a–c). Paper sheets with wettability patterns in the paper plane were obtained by printing hydrophobic fibres next to hydrophilic fibres. A certain overlap ensured paper sheet stability (Fig. 3d–f). Both paper types with different integrated wettability architectures were obtained using hydrophilic unmodified cotton linter cellulose fibres. Additionally, hydrophobic, dense silica-coated fibres showed complete water exclusion. This resulted in an asymmetric wettability along the paper sheet cross section in this layered paper architecture (Fig. 3b and c) or in the paper plane in

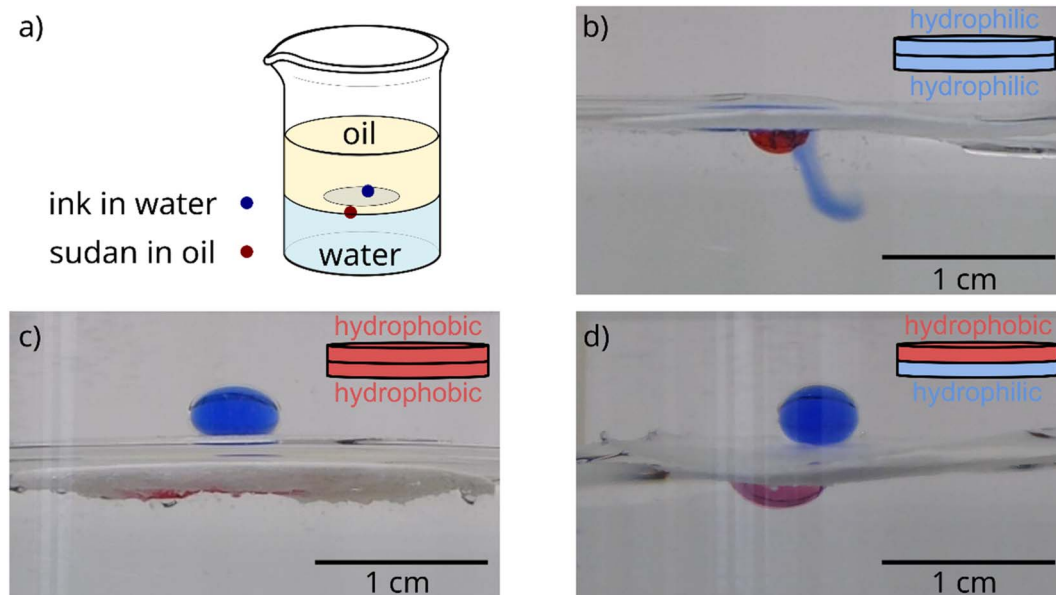
case of printing wettability patterns (Fig. 3e and f). In the layered Janus-type paper sheets, water droplets with a volume of 2  $\mu$ L did not imbibe into the hydrophobic paper side which consists of dense silica coated fibres (Fig. 3b). A direct imbibition of the droplet occurs into the hydrophilic paper side (Fig. 3c). By analogy, water imbibed only into the hydrophilic area of paper sheets with a wettability pattern architecture in the paper plane (Fig. 3e). Consistently, water droplets did not infiltrate into the hydrophobic area of the wettability pattern, and the water fluid front stopped at the junction between the hydrophilic and hydrophobic areas of the two wettability patterns (Fig. 3e and f). The barrier between the hydrophilic and hydrophobic paper patterns became more distinct due to the interrupted horizontal water transport at the junction between the hydrophilic and hydrophobic patterns (Fig. 3f). This approach of generating a library of differently functionalized cellulose fibres and assembling them into paper sheets with designed layered or patterned architectures provides a novel route towards a variety of paper designs.

Interestingly, water imbibition is locally adjusted in the papers with integrated wettability. Unidirectional, liquid polarity-dependent fluid infiltration as well as fluid exclusion is achieved (Fig. 4 and 5). For example, this can be used for the separation of liquid mixtures. As an example, we demonstrate the liquid polarity-dependent infiltration as well as exclusion of oil and water for the two-layer paper sheet with a controlled fibre composition along its cross section due to layerwise deposition



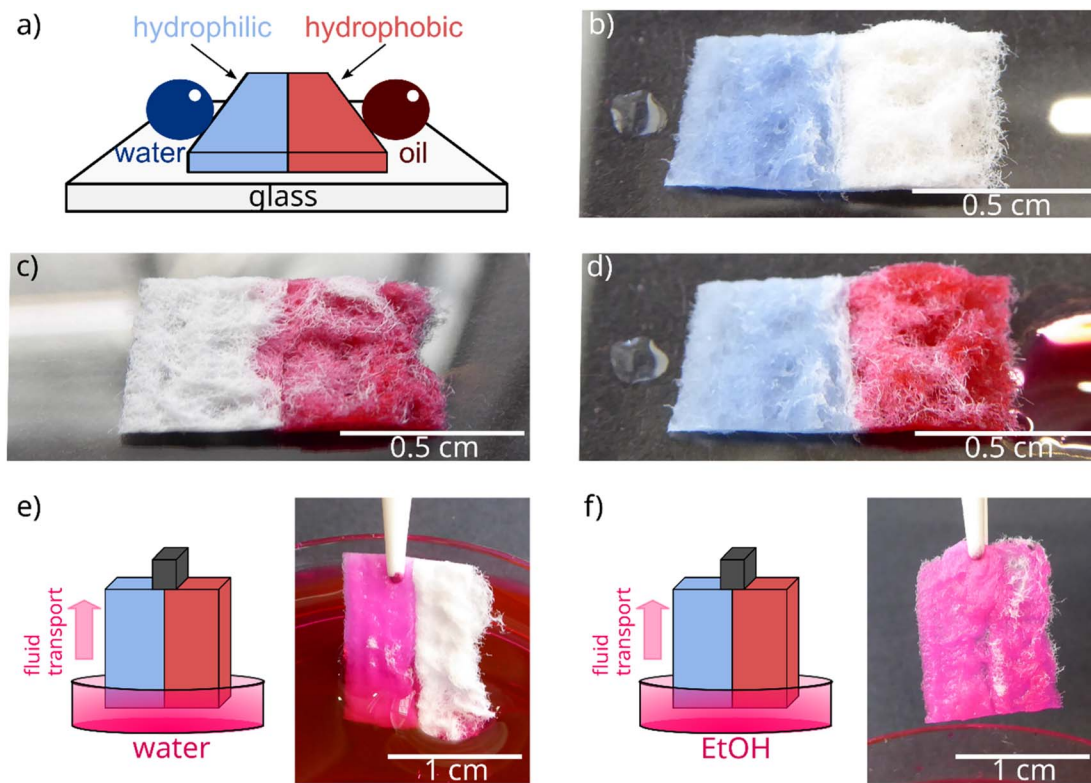


**Fig. 3** (a) Schematic of the paper structure for Janus-like paper sheets with a controlled fibre composition along the paper cross section as a step gradient, resulting in hydrophobic (top side) and hydrophilic (bottom) paper sheets. (b) Hydrophobic paper on the top side of the Janus-like paper with its water exclusion properties. The three water droplets cannot imbibe into the paper top side, whereas the water droplets directly imbibe into the paper bottom side, as shown in (c). (d) Structure of papers with hydrophilic and hydrophobic patterns, which are obtained by controlling the fibre composition along the paper plane via the fibre printing technique. The paper top side with a hydrophilic and hydrophobic pattern is shown in (e). The water droplet imbibe into the hydrophilic paper pattern, whereas the droplet is excluded from entering the hydrophobic pattern. (f) Clearer image of the barrier properties. The water imbibition front stops at the barrier between the hydrophilic and hydrophobic patterns.



**Fig. 4** (a) Experimental setup for analysing the oil/water infiltration or exclusion properties of papers made of functionalized fibres. The paper was placed between the water and oil phases with an oil (coloured with Sudan) and a water droplet (stained with blue ink). (b)–(d) Three different scenarios of exclusion and infiltration of the oil or water droplet. In scenario (b), both sides of the paper are hydrophilic. (c) Second scenario showing the oil/water infiltration or exclusion properties for a paper with two hydrophobic sides. (d) Third scenario in which the paper has Janus-type properties due to the hydrophilic and hydrophobic nature of the paper side.





**Fig. 5** (a) Experimental setup for analysing the oil/water transport of printed paper sheets consisting of hydrophilic and hydrophobic patterns. The patterned paper was placed on a glass substrate and brought into contact with water droplets (stained with blue ink) and oil droplets (coloured with Sudan V) (b). Water can imbibe into the hydrophilic region, whereas oil is transported into the hydrophobic region (c). Both liquids stop at the junction between the hydrophilic and hydrophobic patterns; thus, no mixture of liquids occurs (d). (e) Vertical transport of water into the hydrophilic and hydrophobic paper pattern. Water enters the hydrophilic pattern and is transported in the vertical direction, which is not the case for the hydrophobic pattern. When placing the pattern paper in an ethanol reservoir, the less polar ethanol is transported in both patterns (f).

of unmodified and dense silica-coated fibres. A hydrophilic two-layer paper sheet without static contact angle differences was easily infiltrated and permeated by water. The fiber is accessible for the fluid and fiber swelling occurs. For the same hydrophilic two-layer paper sheet, the cyclohexane oil droplet remains at the paper surface, indicating the exclusion properties for nonpolar liquids (Fig. 4b). Two-layer paper sheets with two hydrophobic layers showed the opposite behaviour (Fig. 4c). The water droplet was not able to permeate the hydrophobic paper side, while the oil droplet easily infiltrated the hydrophobic paper sheet side (Fig. 4c). The dense silica coating prevents the fibre-fluid interaction and thus fibre swelling which leads to the water exclusion properties. The two-layer Janus paper sheet with a wettability step gradient combining a layer of hydrophobic dense silica-modified fibres and a layer of hydrophilic unmodified fibres stopped the water droplet from entering the hydrophobic side, but it was able to enter from the hydrophilic side. Moreover, the oil droplet was stopped from entering the hydrophilic side but was able to enter the hydrophobic side. Thus, the paper sheet with a Janus-type wettability step gradient shows direction-dependent and polarity-dependent infiltration and exclusion properties (Fig. 4d).

We performed water–oil permeation experiments comparable to those described above with papers consisting of a hydrophilic and hydrophobic pattern wetting architecture (Fig. 5a). By using

unmodified fibres for the hydrophilic pattern and dense silica-coated fibres for the hydrophobic pattern, static contact angle differences of  $130^\circ$  were obtained. As expected, the wettability pattern resulted in locally controlled imbibition of water and oil. A 1 mL water droplet imbibed into the hydrophilic areas, while it did not imbibe into the hydrophobic areas of the paper. Furthermore, water imbibition stopped at the transition between the hydrophilic and hydrophobic areas, even though the droplet volume was not fully adsorbed (Fig. 5b and d). Consistently, a Sudan V-stained oil droplet penetrated and was transported into the hydrophobic paper area but did not imbibe into the hydrophilic part of the paper (Fig. 5c and d, red). Due to the stopping of fluid transport, no mixing of the two fluids occurred (Fig. 5d). The different fluid transport properties, depending on the fluid polarity inside papers with hydrophilic and hydrophobic patterns, became even more evident when investigating the vertical fluid flow of water and ethanol (Fig. 5e and f). Water directly imbibed into the hydrophilic areas of the paper sheet, flowing in the vertical direction along the entire length of the hydrophilic area and was excluded from entering the hydrophobic area (Fig. 5e). As expected, a moderately polar liquid such as ethanol imbibes into both the hydrophilic and the hydrophobic areas and was vertically transported along the entire length of the patterned paper sheet (Fig. 5f).



## Conclusion

In this first proof-of-concept study, we showed for the first time locally functionalized paper fabrication by applying a fibre library together with a consecutive paper manufacturing process either by fibre deposition or fibre printing. An initial library of silica-functionalized cotton linter cellulose fibres with a designed silica composition and mesoporosity was generated. The fibre wettability was adjusted by varying the silica coating composition through co-condensation of different silica precursor ratios containing TEOS, MTMS and DMDMS as well as the presence or absence of a mesopore-forming template. The different types of silica-functionalized fibres were directly used for paper sheet manufacturing *via* either fibre deposition or fibre printing. Without any further processing, layerwise fibre deposition resulted in wettability step gradient formation. Fibre printing resulted in paper sheets with wettability pattern architectures. Thus, wettability integration was achieved along all three spatial dimensions of the paper sheet. By using both manufacturing techniques together with extending the fibre library, these complex architectures with adjustable fibre compositions and contact angle gradients were directly accessible. The design of the paper sheets with unidirectional water and oil permeation was demonstrated. For a wettability contrast of 130°, water or oil stopped at the barrier between the hydrophilic and hydrophobic parts of the paper sheet. In addition, pattern-selective and fluid polarity-dependent vertical transport was achieved by a patterned paper architecture. Further work will be related to optimizing the local resolution and extending the fibre library to exploit the design freedom with the additive manufacturing method, as shown for unmodified fibres.<sup>27–29</sup>

The presented approach provides a fascinating perspective of local fibre composition and layered or patterned paper sheet architecture design with specifically controlled wettability or porosity contrasts within one processing step and without using any organic polymer. Precise asymmetric paper sheet design was accomplished, which facilitates a new field of functional paper applications, including but not limited to sensing and separation.

## Experimental section

### Reagents

All chemicals and solvents were purchased from Merck and used as received.

### Cotton linter fibres

Cotton linter fibres, which were obtained from the Eifeltor Mühle factory, were refined in a Voith LR 40 laboratory refiner (SEL 0.7 J m<sup>-1</sup>, set 3-1.6-60) with an effective specific refining energy of 100 kW h t<sup>-1</sup>. A fourfold fibre analysis was carried out with the FS5 Valmet. The refined cotton linter pulp had a fibre curl of 14.9 ± 0.2%, an external fibrillation degree of 1.8 ± 0.1%, a fines content of 17.5 ± 0.6%, and a length-weighted average fibre length of 0.95 ± 0.01 mm. The drainability was 23 ± 1° SR.

### Dense and mesoporous sol-gel solutions

Dense and mesoporous silica coatings on single cotton linter fibres were obtained by using a sol-gel solution containing TEOS, MTMS and DMDMS as precursors with or without the mesopore-forming template Pluronic® F127. The solutions were prepared with the following molar ratios: 0.8/0.2 TEOS : 0.2/0.42 MTMS : 0.08/0.38 DMDMS : 40 EtOH : 0.0075 F127 : 10 H<sub>2</sub>O : 0.028 HCl. A dense silica coating was generated with the same composition but in the absence of the template Pluronic® F127. Before use, the freshly prepared sol-gel solution was stirred for 10 min at room temperature.

### Fibre modification

For the fibre modification, 2.2 g of the fibre suspension with a fibre content of 40 mg g<sup>-1</sup> fibre solution was stirred in 25 mL sol-gel solution for 25 min at room temperature. The stir-coated cotton linter fibres were directly used for the paper manufacturing process.

### Paper manufacturing *via* fibre deposition and printing

The fibre deposition process was applied to the sheet forming process following ISO 5269/2, DIN 54358, and Zellcheming Merkblatt V/8/75. In this process, the paper was formed by depositing fibres from a fibre solution on a metal wire applying vacuum. To downsize this process, a small paper sheet former was designed based on the Rapid Koethen sheet former (see Fig. S2† for more information about the setup). Two-layer papers were fabricated by a subsequent deposition of identical or different fiber layers. In the fibre printer,<sup>27–29</sup> a fibre suspension (with a stock consistency of 0.07%) was applied to a wire through an application nozzle. A wire frame used was similarly to the Rapid-Koethen sheet former, but instead of a metal wire, a PET wire with a mesh size of 102 μm was used for better removability. A suction zone was located below the wire and directly dewatered the fibre suspension with the fibres remaining on the wire. The suction zone was vertically aligned with the application nozzle and moved synchronously. The nozzle with an outlet diameter of 1.298 mm moved along a predefined path, building up the paper from single paths and, in this case, in only one layer. The intended sample size was 40 × 26 mm, with the paths parallel to the long side. The paths overlapped by 25%, which meant that the sample consisted of 16 planned paths. The nozzle speed was 1000 m min<sup>-1</sup>. First, 25 mL of the modified fibre suspension was applied, resulting in approximately four paths. Then, 25 mL of the unmodified fibre suspension was applied directly next to it. The superfluous sol-gel solution was removed in both paper manufacturing processes by applying a vacuum. The freshly formed papers underwent thermal posttreatment where 60 °C was applied for 1 h, then the temperature was further increased to 130 °C in 10 min, and the temperature remained at 130 °C for 2 h. After this process, the samples were cooled to room temperature.



### Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric measurements were performed using a TGA 1 instrument from Mettler Toledo. The silica-coated papers were placed in a 100  $\mu\text{L}$  Al crucible, and the following temperature program was used for the controlled combustion of the organic part. The hybrid material was heated from 25  $^{\circ}\text{C}$  to 600  $^{\circ}\text{C}$  at a rate of 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  under a constant air flow of 30  $\text{mL min}^{-1}$ . A maximum temperature of 600  $^{\circ}\text{C}$  was maintained for 10 min. For the data evaluation, the corresponding program Star1 was used.

### Paper wettability

The wettability of the papers was tested by placing 2  $\mu\text{L}$  water droplets on the top of the paper using an Eppendorf pipette.

### Oil/water infiltration and exclusion

A cylindric backer contained a water phase covered by a cyclohexane phase. The non-pretreated cotton linter paper with or without asymmetric surface modification was placed between the two phases. With an injection needle, a cyclohexane droplet stained with Sudan V was placed at the cotton linter paper surface facing the water phase. A water droplet stained with blue ink was placed on the surface of the cotton linter paper facing the cyclohexane phase.<sup>34</sup> The experiment was recorded using a Panasonic DMC-TZ71 with a DC VARIO-ELMAR 1 : 3.3-6.4/4.3-129 ASPH LEICA objective.

### Oil/water transport and exclusion

A non-pretreated paper sheet with a hydrophobic and hydrophilic pattern was placed on a thin glass substrate. With an Eppendorf pipette, a 1 mL droplet of water stained with ink or cyclohexane stained with Sudan V was placed next to the paper such that the droplet was in constant contact with the paper. The experiment was recorded using a Panasonic DMC-TZ71 with a DC VARIO-ELMAR 1 : 3.3-6.4/4.3-129 ASPH LEICA objective.

### Water/EtOH vertical transport

The vertical transport of water or ethanol in paper with a hydrophilic and hydrophobic pattern was investigated by placing the paper stripe into either a water reservoir or an ethanol reservoir. The fluid transport was recorded using a Panasonic DMC-TZ71 with a DC VARIO-ELMAR 1 : 3.3-6.4/4.3-129 ASPH LEICA objective.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors kindly acknowledge the financial support of the German Research Foundation (DFG) for projects AN1301/8 and 405469627. In addition, the authors would like to thank Peter Hanauer and Martin Schwarz (Workshop Manager, Chemical

Department, TU Darmstadt) for helping with the constructional design of the miniaturized paper sheet former setup as well as processing. We also thank Prof. E. Dörsam and Carl Fridolin Weber (IDD, Department of Mechanical Engineering, TU Darmstadt) for their support with the determination of the paper surface roughness.

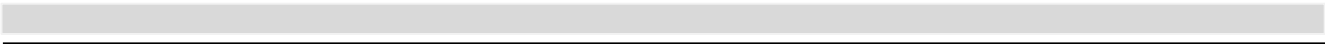
## References

- 1 P. -G. de Gennes, Soft Matter, *Angew. Chem.*, 1992, **31**, 842.
- 2 Ç. K. Söz, S. Trosien and M. Biesalski, Janus Interface Materials: A Critical Review and Comparative Study, *ACS Mater. Lett.*, 2020, **2**, 336.
- 3 J. L. Benedé, A. Chisvert, R. Lucena and S. Cárdenas, A paper-based polystyrene/nylon Janus platform for the microextraction of UV filters in water samples as proof-of-concept, *Microchim. Acta*, 2021, **188**, 391.
- 4 V. K. Rastogi and P. Samyn, Bio-based coatings for paper applications, *Coatings*, 2015, **5**, 887.
- 5 A. Loesch-Zhang, C. Cordt, A. Geissler and M. Biesalski, A Solvent-Free Approach to Crosslinked Hydrophobic Polymeric Coatings on Paper Using Vegetable Oil, *Polymers*, 2022, **14**, 1773.
- 6 S. Thakur, M. Misra and A. K. Mohanty, Sustainable Hydrophobic and Moisture-Resistant Coating Derived from Downstream Corn Oil, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 8766.
- 7 P. Dimitrakellis, A. Travlos, V. P. Psycharis and E. Gogolides, Superhydrophobic Paper by Facile and Fast Atmospheric Pressure Plasma Etching, *Plasma Processes Polym.*, 2017, **14**, 1600069.
- 8 Ç. K. Söz, Z. Özomay, S. Unal, M. Uzun and S. Sönmez, Development of a nonwetting coating for packaging substrate surfaces using a novel and easy to implement method, *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 2021, **36**, 331.
- 9 G. Chen, Durable superhydrophobic paper enabled by surface sizing of starch-based composite films, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **409**, 45.
- 10 S. Jiang, S. Zhou, B. Du and R. Luo, Preparation of superhydrophobic paper with double-size silica particles modified by amino and epoxy groups, *AIP Adv.*, 2021, **11**, 025127.
- 11 H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki and T. Saji, Simple method for preparing superhydrophobic paper: spray-deposited hydrophobic silica nanoparticle coatings exhibit high water-repellency and transparency, *Langmuir*, 2012, **28**, 4605.
- 12 Q. Wang, J. Hiong, G. Chen, O. Xinping, Z. Yu, Q. Chen and M. Yu, Facile approach to develop hierarchical roughness fiber@SiO<sub>2</sub> blocks for superhydrophobic paper, *Materials*, 2019, **12**, 1393.
- 13 C. Cordt, A. Geissler and M. Biesalski, Regenerative Superhydrophobic Paper Coatings by In Situ Formation of Waxy Nanostructures, *Adv. Mater. Interfaces*, 2021, **8**, 2001265.
- 14 W. Zhang, P. Lu, L. Qian and H. Xiao, Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating, *Chem. Eng. J.*, 2014, **250**, 431.



- 15 M. Nau, N. Herzog, J. Schmidt, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen and M. Biesalski, Janus-Type Hybrid Paper Membranes, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, **6**, 1900892.
- 16 Y. Teng, Facile fabrication of superhydrophobic paper with durability, chemical stability and self-cleaning by roll coating with modified nano-TiO<sub>2</sub>, *Appl. Nanosci.*, 2020, **10**, 4063.
- 17 S. Wang, M. Li and Q. Lu, Filter paper with selective absorption and separation of liquids that differ in surface tension, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 677.
- 18 L. Zhang, H. Kwok, X. Li and H. Z. Yu, Superhydrophobic Substrates from Off-the-Shelf Laboratory Filter Paper: Simplified Preparation, Patterning, and Assay Application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 39728.
- 19 E. Carrilho, A. W. Martinez and G. M. Whitesides, Understanding wax printing: a simple micropatterning process for paper-based microfluidics, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 7091.
- 20 A. W. Martinez, S. T. Phillips, M. J. Butte and G. M. Whitesides, Patterned Paper as a Platform for Inexpensive, Low-Volume, Portable Bioassays, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 1340.
- 21 C. Li, M. Boban, S. A. Snyder, S. P. R. Kobaku, G. Kwon, G. Mehta and A. Tuteja, Paper-Based Surfaces with Extreme Wettabilities for Novel, Open-Channel Microfluidic Devices, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 6121.
- 22 Y. Zhang, T. Ren and J. He, Inkjet Printing Enabled Controllable Paper Superhydrophobization and Its Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 11343.
- 23 G. Bretel, J. Rull-Barrull, M. C. Nongbe, J.-P. Terrier, E. Le Grogneec and F.-X. Felpin, Hydrophobic Covalent Patterns on Cellulose Paper through Photothiol-X Ligations, *ACS Omega*, 2018, **3**, 9155.
- 24 T. M. Nargang, R. Dierkes, J. Bruchmann, N. Keller, K. Sachsenheimer, C. Lee-Thedieck, F. Kotz, D. Helmer and B. E. Rapp, Photolithographic structuring of soft, extremely foldable and autoclavable hydrophobic barriers in paper, *Anal. Methods*, 2018, **10**, 4028.
- 25 B. Xu and Y. Ding, Hydrophilic/Hydrophobic SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Enabled Janus-Type Paper through Commercial Glaco Spraying and Air-Plasma Treatment, *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, **9**, 2200934.
- 26 Ç. Koşak Söz, S. Trosien and M. Biesalski, Superhydrophobic Hybrid Paper Sheets with Janus-Type Wettability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 37478.
- 27 F. Kreplin and S. Schabel, *Tailoring Paper Structures by Fiber Printing*, 2021.
- 28 F. Kreplin and S. Schabel, Fiber Printing: new possibilities for fibre-based materials and devices by additive manufacturing, *13th European Congress of Chemical Engineering*, 2021.
- 29 F. Kreplin and S. Schabel, *Fiber Printer: A Machine to Apply 3D Printing Principles on Paper Production*, *Progress in Paper Physics Seminar*, 2020, p. 245.
- 30 J. J. Mikolei, L. Neuenfeld, S. Paech, M. Langhans, M. Biesalski, T. Meckel and A. Andrieu-Brunsen, Mechanistic Understanding and Three-Dimensional Tuning of Fluid Imbibition in Silica-Coated Cotton Linter Paper Sheets, *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, **9**, 2200064.
- 31 J. J. Mikolei, D. Richter, R. Pardehkorram, C. Helbrecht, S. Schabel, T. Meckel, M. Biesalski, M. Ceolin and A. Andrieu-Brunsen, Nanoscale pores introduced into paper via mesoporous silica coatings using sol-gel chemistry, *Nanoscale*, 2023, **15**, 9094.
- 32 C. Dubois, N. Herzog, C. Rüttinger, A. Geißler, E. Grange, U. Kunz, H. J. Kleebe, M. Biesalski, T. Meckel, T. Gutmann, M. Gallei and A. Andrieu-Brunsen, Fluid Flow Programming in Paper-Derived Silica-Polymer Hybrids, *Langmuir*, 2017, **33**, 332.
- 33 J. J. Mikolei, M. Stanzel, R. Pardehkorram, R. Lehn, M. Ceolin and A. Andrieu-Brunsen, Fluid Flow Control in Cotton Threads with Mesoporous Silica Coatings, *Adv. Mater. Interfaces*, 2023, **10**, 2300211.
- 34 C. Chen, D. Weng, A. Mahmood, S. Chen and J. Wang, Separation Mechanism and Construction of Surfaces with Special Wettability for Oil/Water Separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 11006.







---

### 5.3. Einfluss der Faserstruktur auf die Mesoporenbildung während des Beschichtungsprozesses basierend auf dem *Evaporation Induced Self-Assembly* (EISA) Prozess

Wie in dem vorangegangenen Kapitel 5.1 diskutiert wurde, kann über das gezielte Einführen von Mesoporen mittels mesoporöser Silicabeschichtung der Fluidfluss im Vergleich zu nicht modifizierten Papieren beschleunigt werden. In der Arbeit von Christelle Dubois aus unserer Gruppe und in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Markus Gallei (Universität Saarbrücken) konnte gezeigt werden, dass durch eine anschließende Funktionalisierung der mesoporösen Silicabeschichtung mit dem redox-responsiven Polymer PFCMA die Benetzbarkeit des Papiers zwischen hydrophob und hydrophil geschaltet werden kann.<sup>32</sup> Neben der Kontrolle der Benetzbarkeit und des Fluidflusses im Papier eignen sich gezielt eingebrachte Porenräume grundsätzlich auch zur Detektion oder als Kompartiment für chemische Reaktionen. Die Detektion von zum Beispiel Schwermetallionen in Papieren erfolgt durch deren Koordination innerhalb von sogenannten metallorganischen Gerüstverbindungen (engl.: *Metal Organic Frameworks*; MOFs). Diese wurden entweder erst durch die Anordnung der Liganden um das Metallzentrum im Papier gebildet oder direkt in das Papier eingebracht.<sup>122,126</sup> Neben MOFs wurden poröse Nanopartikel in das Papier integriert, welche im nächsten Schritt funktionalisiert werden konnten. Ein Beispiel dafür sind Papiere in denen sich SBA-15 Nanopartikel befinden.<sup>121</sup> Sowohl das Einbringen von MOFs oder mesoporösen Nanopartikeln stellt keine direkte Modifizierung der Papierfaser dar, wodurch die Gefahr der Entfernung der externen eingeführten Poren durch zum Beispiel Extraktion besteht. Dies ist bei der direkten Fasermodifikation mit einer mesoporösen Silicabeschichtung nicht der Fall.

Zur Einführung von Poren und der damit einhergehenden gezielt gestalteten Porosität in Papieren durch mesoporöse Silicabeschichtungen soll der Einfluss der Papierfaser auf den Mesoporenbildungs- und Anordnungsprozess während der Papierbeschichtung über Sol-Gel Chemie und den EISA-Prozess untersucht werden. Dafür wurden Baumwoll- und Eukalyptus Sulfat Papiere, welche sich in ihrer Faserquelle, Kristallinität und chemischen Zusammensetzung unterscheiden (siehe Kapitel 4.1), über den *Dip-Coating* Prozess mit sich in der Templatkonzentration unterscheidenden Sol-Gel Lösungen beschichtet. Es wurden Sol-Gel Lösungen mit einer hohen, mittleren und niedrigen Templatkonzentration verwendet. Zur Vergleichbarkeit der Papiere und der resultierenden Beschichtungen wurden eine identische Grammatur ( $50 \text{ gm}^{-2}$ ) und Mahlgrad ( $100 \text{ kWh}^{-1}$ ) verwendet. Argon Gasadsorption bei 87 K, SAXS und TEM Messungen der Silica-Papier Hybridmaterialien zeigen eine Abhängigkeit der Mesoporenbildung während des Beschichtungsprozesses von der Templatkonzentration in der Sol-Gel Lösung und der papiereignen Fluidtransportgeschwindigkeit. Eine erfolgreiche mesoporöse Beschichtung wirkt sich in der Zunahme der spezifischen Papieroberfläche und dem Auftreten eines Bragg Peaks in den SAXS-Messungen aus. Zusätzlich zeigt sich die Porenbildung auch in den TEM-Aufnahmen der Silicabeschichtung nach der thermischen Entfernung der Papierfasern. Die Sol-Gel Lösungen, mit welchen eine mesoporöse Silicabeschichtung auf Baumwoll- oder Eukalyptus Sulfat Papieren erzielt werden kann, unterscheiden sich in ihrer Mindestkonzentration an Templat bei der eine Mesoporenbildung beobachtet wurde. Die Porenbildung in der Silicabeschichtung für Baumwollpapiere erfordert eine höhere

---

Templatkonzentration als Eukalyptus Sulfat Papiere. Sowohl für Baumwoll-, als auch Eukalyptus Sulfat Papiere bilden sich keine nanoskaligen Poren in der Silicabeschichtung, wenn zu geringe Templatkonzentrationen verwendet werden. Grund für den Unterschied in der erforderlichen kritischen Templatkonzentration für Baumwoll- und Eukalyptus Sulfat Papieren liegt im EISA-Prozess und der papiereigenen Fluidtransportgeschwindigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass in Papieren das Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration zusätzlich durch die intrinsische Fluidtransportgeschwindigkeit beeinflusst wird. Die Sol-Gel Lösung wird im Papier aufgrund des papierintrinsischen kapillargetriebenen Fluidtransport entlang der Zugrichtung während des *Dip-Coating* Prozesses transportiert. Dies kann aufgrund der verschiedenen Fluidtransportgeschwindigkeiten unterschiedlich schnell erfolgen. Baumwoll- und Eukalyptus Sulfat Papiere besitzen trotz identischer Grammaturn unterschiedliche Faserstrukturen, ggf. auch Faserdichten und damit unterschiedliche Fluidtransportgeschwindigkeiten. Für Baumwollpapiere ist die Fluidtransportgeschwindigkeit größer als für Eukalyptus Sulfat Papiere. Deswegen muss die kritische Mizellbildungskonzentration offenbar schneller erreicht werden, wenn man eine nanoskalige Porenbildung erzielen möchte. Bei Papieren mit niedrigerer Fluidtransportgeschwindigkeit wird die Sol-Gel Lösung langsamer in Zugrichtung während des *Dip-Coatings* transportiert (siehe Abbildung 11) und das System hat mehr Zeit die kritische Mizellbildungskonzentration zu erreichen. Dies ist der Fall für die verwendeten Eukalyptus Sulfat Papiere.

Eine homogene Beschichtungsverteilung und damit eine Porenbildung an der Faseraußen- wie auch Innenseite wird von Argon Gasadsorptionsmessungen bei 87 K und CLSM-Messungen nahegelegt. Mit Gasadsorption wurde sowohl Silica nach der thermischen Entfernung der Papierfasern als auch mit mesoporösem oder dichtem Silica beschichtetes Papier als Hybridmaterial untersucht. CLSM-Messungen wurden verwendet, um die Silicabeschichtung zu lokalisieren. Über eine mesoporöse Silicabeschichtung wird eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Hybridmaterials im Vergleich zu nicht beschichteten Papier erhalten. Dabei ist interessanterweise die auf der Beschichtungsmenge basierte theoretisch ermittelte spezifische Oberfläche für die reine mesoporöse Silicabeschichtung kleiner als für die mittels Gasadsorption nach der thermischen Entfernung der Papierfasern bestimmte. Dieser Unterschied in der spezifischen Oberfläche der mesoporösen Silicabeschichtung lässt sich auf den Templatierungseffekt der Faser in die Silicabeschichtung zurückführen. Während der Beschichtung kann die Sol-Gel Lösung in die Fasern eindringen und Mikroporen wie auch Unebenheiten in der Faseroberfläche auffüllen. Dies wird in der Reduktion der spezifischen Oberfläche durch das Abscheiden von einer dichten Silicabeschichtung deutlich, wie auch in den *CLSM*-Aufnahmen, die eine Silicaverteilung auf der Faseroberfläche wie auch an der Faserinnenseite und im Faserlumen zeigen. Nach der thermischen Entfernung der Papierfaser wird ebenfalls eine hohe spezifische Oberfläche für die dichte Silicabeschichtung erhalten, obwohl für dichtes Silica Oberflächen im Größenbereich von nicht beschichteten Papieren zu erwarten sind. Diese Zunahme der spezifischen Oberfläche zusammen mit den *CLSM*-Bildern belegt die Fasertemplatierungseigenschaften, wie auch die Beschichtungsverteilung an und in der Faser. Somit konnten

---

diese Experimente zeigen, dass mit Sol-Gel Chemie und dem EISA-Prozess die nanoskalige Porosität in Papier gezielt eingestellt werden kann. Dabei ist die so erhaltene Porosität abhängig von der Menge der mesoporösen Silicabeschichtung. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass während des *Dip-Coatings* und dem EISA-Prozess der intrinsische kapillargetriebene Fluidtransport im Papier das Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration beeinflusst, weswegen neben der Lösemittelverdampfungsrate und der Templatkonzentration die Geschwindigkeit des Fluidtransports ein wichtiger Faktor zur gezielten Einstellung der Porosität mittels mesoporöser Silicabeschichtungen ist.

*Mein Beitrag zu der Veröffentlichung beinhaltet, neben dem Verfassen des Manuskriptes, die Entwicklung des Beschichtungsprotokolls zur Herstellung von Baumwoll- und Eukalyptus Sulfat Papieren mit einer mesoporösen Silicabeschichtung, die Durchführung und Auswertung der Analytik in Form von Argon und Krypton Adsorption, Kleinwinkel-Röntgenstreuung (in Kooperation mit Prof. Marcelo Ceolin, INIFTA, La Plata, Argentinien) und Thermogravimetrische Analyse.*

*Die Lokalisierung der Silicaverteilung auf der Einzelfaser mittels Konfokal Laserrastermikroskopie (TCS SP8, Leica), wie auch die Evaluierung der Ergebnisse wurde von Dominik Richter (Arbeitsgruppe Prof. Andrieu-Brunsen, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) in Rahmen seiner Masterarbeit unter meiner Betreuung sowie der Betreuung von Dr. T. Meckel und Prof. A. Andrieu-Brunsen durchgeführt.*

*PD Dr. Tobias Meckel (Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) war intensiv in die Diskussion bezüglich der Durchführung und Interpretation der Konfokal Laserrastermikroskopie von silicabeschichteten Einzelfasern eingebunden.*

*Transmissionselektronenmikroskopie Messungen zur Analyse der Poren in der Silicabeschichtung wurden von Dr. Raheleh Pardehkhorrām (Arbeitsgruppe Prof. Andrieu-Brunsen, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) am Gerät JEM 2100F (Arbeitsgruppe Prof. Kleebe, Fachbereich Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) durchgeführt.*

*Christiane Helbrecht und Prof. Samuel Schabel (Fachbereich Maschinenbau, TU Darmstadt) waren in der Vorbereitung des Zellstoffes wie auch der Charakterisierung der Papiere im Hinblick auf Flächendicke, Porosität und Oberflächenrauheit eingebunden.*

*Prof. Markus Biesalski (Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) war in die Diskussion über die Beeinflussung der Papiereigenschaften durch die Silicabeschichtungen involviert und stellte die Laborinfrastruktur für Thermogravimetrische- wie auch Rasterelektronen Mikroskopie Messungen zu Verfügung.*

*Prof. Marcelo Ceolin (INIFTA-UNLAP, CONICET) hat die Durchführung wie auch die Interpretation der Kleinwinkel-Röntgenstreuungsversuche während meines DAAD finanzierten Aufenthaltes in seiner Gruppe in La Plata, Argentinien betreut.*

*Prof. Annette Andrieu-Brunsen hat das Projekt eingeworben, meine Arbeit kontinuierlich betreut und bei der Diskussion der Daten sowie der Konzeptualisierung und dem Verfassen des Manuskriptes mitgewirkt.*

---

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in Nanoscale veröffentlicht:

J. J. Mikolei, D. Richter, R. Pardehkhorrām, T. Meckel, M. Biesalski, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Nanoscale pores introduced into paper by using sol-gel chemistry, *Nanoscale*, 2023, 15, 9094

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber in der elektrischen Version dieses Artikels (<https://doi.org/10.1039/D3NR01247F>) verfügbar.

Publiziert von der *Royal Society of Chemistry* unter der *Creative Common Attribution 3.0 (CC BY 3.0) Unported Licence*.



Cite this: DOI: 10.1039/d3nr01247f

# Nanoscale pores introduced into paper via mesoporous silica coatings using sol–gel chemistry†

 J. J. Mikolei,<sup>a</sup> D. Richter,<sup>a</sup> R. Pardehkhorrām,<sup>a</sup> C. Helbrecht,<sup>b</sup> S. Schabel,<sup>b</sup> T. Meckel,<sup>id</sup> M. Biesalski,<sup>c</sup> M. Ceolin<sup>d</sup> and A. Andrieu-Brunsen<sup>id</sup>\*<sup>a</sup>

Mesopores, with diameters between 2 and 50 nm, not only increase the specific surface area, but also generate hierarchically porous materials with specific properties such as capillary fluid transport, ion specific pore accessibility, or size exclusion. Paper is a strongly hierarchical, porous material with specific properties, such as capillary force-driven fluid transport. However, paper fibers change their morphology during the initial step of wood disintegration. This results in changes of the porous fiber structure. In particular paper fibers lose their mesopores during the final drying step in the fabrication process. Here, we investigate silica mesopore formation in paper by sol–gel chemistry and evaporation induced self-assembly to specifically introduce and rationally design mesopore formation and distribution in cotton linter and eucalyptus sulfate paper sheets. We demonstrate the importance of synchronizing the solvent evaporation rate and capillary fluid velocity to ensure mesopore formation as well as the influence of the fiber type and sol–gel solution composition. The combination of argon and krypton sorption, SAXS, TEM and CLSM provides systematic analysis of the porous structure and the silica distribution along the cellulose paper fiber length and cross-section. These results provide a deeper understanding of mesopore formation in paper and how the latter is influenced by paper fluidic properties.

 Received 17th March 2023,  
Accepted 10th April 2023

DOI: 10.1039/d3nr01247f

[rsc.li/nanoscale](https://rsc.li/nanoscale)

## Introduction

Nanoporous and hierarchically porous materials offer a large platform for several applications in the field of transport, sensing, and separation processes.<sup>1</sup> Upon nanopore functionalization, *e.g.* using stimulus responsive-polymers, complex transport, sensing and separation allowing charge specific ion concentration or exclusion have been demonstrated.<sup>2</sup> Materials with a hierarchical porous structure, such as paper, inherit material properties specifically based on this structural hierarchy. Inexpensive, portable, and easy to use

paper-based devices have been implemented in the field of point-of-care diagnostics, sensor technology, or lab-on-a-chip applications benefiting from capillary driven fluid transport and paper functionalization.<sup>3</sup> However, the intrinsic porous structure of the fibres is affected by drying and rewetting processes, in particular during wood disintegration which is the initial step in pulp fibre preparation. Lovikka *et al.* showed that the specific surface area of dried pulp decreased by about more than 95% compared to that of wet pulp by nitrogen adsorption measurements.<sup>4</sup> The decrease of the specific surface area is ascribed to the collapse of the pores and especially affects the size range of mesopores. S. Cichosz *et al.* explained the collapse of the pores as a combination of capillary forces and the surface tension of water.<sup>5,6</sup> The reduction of specific surface area is ascribed to the collapse of the pores due to dehydration while drying. This process is known as hornification and it is described in the work of Mo *et al.*<sup>7</sup> When rewetting the cellulose fibres, fibre swelling occurs which leads to an increase in the specific surface area.<sup>4,8</sup> Nevertheless, rewetting does not restore the initial specific surface area and thus the fibre porosity as well as the specific surface area of the fibres remain below the initial value detected before the drying procedure.<sup>4,7</sup> To preserve the fibre porosity, drying techniques such as freezing or critical point drying can be used as

<sup>a</sup>Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie; Macromolecular Chemistry – Smart Membranes; Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Strasse 8, D-64287 Darmstadt, Germany.

E-mail: [annette.andrieu-brunsen@tu-darmstadt.de](mailto:annette.andrieu-brunsen@tu-darmstadt.de)

<sup>b</sup>Paper Technology and Mechanical Process Engineering; Technische Universität Darmstadt, Alexanderstraße 8, 64283 Darmstadt, Germany

<sup>c</sup>Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie; Macromolecular and Paper Chemistry; Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Strasse 8, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>d</sup>Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas; Universidad Nacional de La Plata and CONICET, Diag. 113 y 64 (1900), La Plata, Argentina

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3nr01247f>



shown in the work of Lovikka *et al.* and Mo *et al.*<sup>4,8</sup> However, during the paper production, fibres are exposed to different temperatures, which inevitably leads to fibre drying and thus to pore collapse. Because of the structural changes due to the collapse of the mesopores of paper fibres, direct pore functionalization for introducing sensing, gating, and separation properties in ions and small molecules in paper is not trivial. Therefore, composite materials containing metal-organic frameworks (MOFs)<sup>9</sup> or silica nanoparticles<sup>10</sup> can provide a stable porous environment which is already able or which can be functionalized in a further step to sense, separate or gate ions or molecules. Abdelhamid *et al.* and Wang *et al.* showed the possibility of heavy metal ion sensing and removal through the introduction of ZIF-8 or Zn-BTC into lab engineered papers.<sup>11,12</sup> The sensing function of the paper MOF composite material is mainly based on the coordination of the metal in the MOF. Besides heavy metals like Pb(II),<sup>12</sup> As(V)<sup>13</sup> or Cr(III),<sup>14</sup> paper MOF composite materials can also be used for removing organic compounds from water like toluene<sup>15</sup> and benzotriazole,<sup>16</sup> and even the removal of the drug aspirin<sup>17</sup> is possible. MOF paper composite materials can also be used as humidity sensors as shown by Rauf *et al.*<sup>18</sup> integrating a MIL-96 (AL) MOF film on commercially available cotton textiles taking advantage of its high affinity for water which allows the detection of humidity with a detection limit of 0.71% RH. Wang *et al.* showed that it is possible to detect small biomolecules like micro RNAs with paper-based sensors through the integration of gold nanoparticles and copper containing MOFs.<sup>19</sup> Another strategy to insert stable nanoscale pores into paper is to introduce mesoporous silica nanoparticles like SBA-15. Moreira *et al.* demonstrated that amine functionalized SBA-15 particles with immobilized horseradish peroxidase can be used for the detection of ascorbic acid in paper.<sup>10</sup> Another example of paper modified with SBA-15 as an enzyme immunoassay is presented in the work of Scala-Benuzzi *et al.*<sup>20</sup> Again, amino functionalized SBA-15 particles were brought into paper and the anti-ethinylestradiol antibody ethinylestradiol was immobilized in SBA-15. Based on an enzymatic reaction, the synthetically produced estrogen ethinylestradiol which is used in hormone replacement therapies was detectable and the quantity determinable. Ghosh *et al.* showed that ultra-fast detection of Cr(VI) ions is possible with an amino functionalized silica nanoparticle paper composite material, which makes this material an easy to handle sensing device.<sup>21</sup> Also, the amount of histidine and cysteine in human urine is detectable with paper SBA-15 composite materials as shown in the publication of Razavi *et al.*<sup>22</sup> All these studies added porous particles to a paper substrate but did not directly introduce nanoscale pores into the cellulose paper fibre itself.

Ceramic coatings are suitable to template the fibre and on the other hand for fibre coating. During templating, the ceramic penetrates the complete fibre whereby the structure of the fibre is transferred to the ceramic material, resulting in a negative of the fibre itself.<sup>23,24</sup> The templating of properties into ceramic was used by Persson *et al.* to investigate the cell-wall structure of fibres.<sup>25</sup> However, with coating the wetting

properties of the fibre can be modified.<sup>24</sup> In our previous work, we could demonstrate that sol-gel chemistry and evaporation induced self-assembly (EISA) are well suited to influence the cellulose paper wettability as well as the fluid transport velocity with dense and porous ceramic coatings. Due to dense silica coatings, the wettability of the cellulose paper can be tuned from highly hydrophilic to water exclusion.<sup>24,26</sup> With the introduction of well-defined pores into paper, the hydrophilic character remains and the fluid transport through the paper can be accelerated compared to unmodified cellulose papers.<sup>27</sup> Interestingly, the hydrophilic character of the cellulose paper-mesoporous ceramic hybrid material can be switched into hydrophobic by the functionalization of the pores with a stimulus responsive polymer which allows the control of the accessibility of the pores.<sup>26</sup> This finding demonstrates the importance of nanopores in papers and thus their targeted introduction. Besides the control and design of the wettability and fluid transport in cellulose paper, these coatings can be asymmetrically distributed along the paper length or cross-section generating Janus paper allowing even side selective and directed oil-water separation.<sup>24,26,27</sup>

Here we present the systematic investigation and tuning of silica mesopore formation in cotton linter and eucalyptus sulphate paper sheets by sol-gel chemistry and EISA. Mesopore formation during dip-coating based on the EISA process only occurs if the critical micellar concentration (CMC) of the pore forming template is reached upon solvent evaporation. Using krypton and argon 87 K adsorption, transmission electron microscopy (TEM), and small angle X-ray scattering (SAXS) measurements, new insights into the mesopore formation during the EISA process were gained. The interplay of the capillary fluid transport velocity and solvent evaporation rate together with micelle forming template concentration and CMC was determined to be crucial factors in tuning mesopore formation in paper. Correlating 87 K argon adsorption and confocal laser scanning microscopy (CLSM), the silica distribution along the cellulose paper fibre length and cross-section as well as its templating properties were investigated showing mesoporous silica formation on the outer fibre surface as well as inside the fibre lumen.

## Results and discussion

### Interplay of solvent evaporation, critical micellar concentration, and capillary transport velocity for mesopore formation in paper

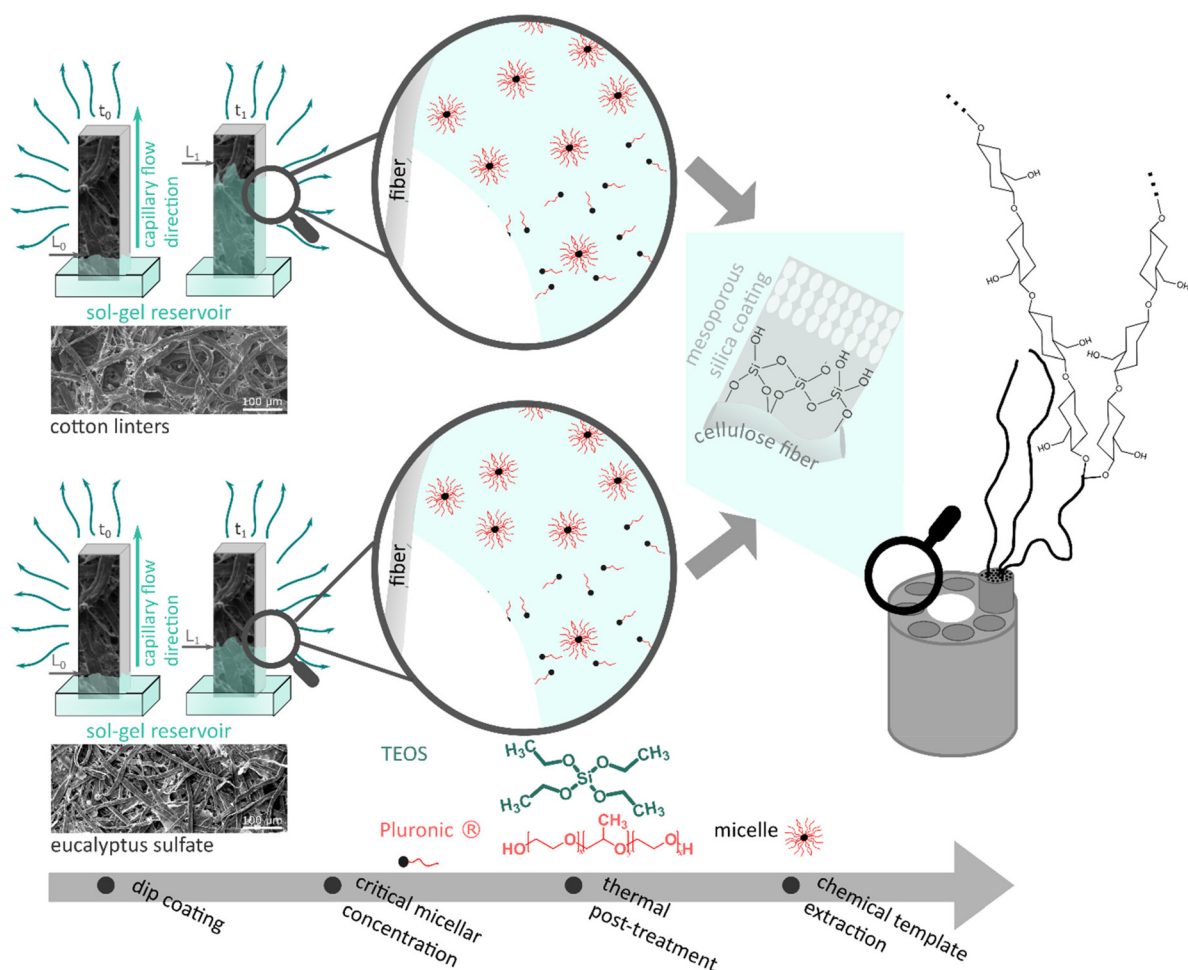
To understand the influence of paper on mesopore formation during the functionalization by sol-gel chemistry and the dip-coating based EISA-process, laboratory-engineered cotton linter and eucalyptus sulphate paper sheets were functionalized with mesoporous silica. Therefore, sol-gel solutions containing the precursor tetraethoxysilane (TEOS) and three different concentrations of a mesopore forming template Pluronic® F127 (TEOS ethanol ratio 1:20; 1:40 and 1:80) were used. After dip-coating, the silica coated paper samples



undergo a thermal post-treatment and the mesopore template is chemically extracted afterwards (Fig. 1, Fig. S1† and Experimental details). The obtained hybrid silica–paper material is analysed with respect to mesopore formation. Interestingly, cotton linter and eucalyptus sulphate paper show a template concentration and cellulose fibre type dependent formation of mesopores as deduced from argon adsorption isotherms and SAXS measurements (Fig. 2a, b, 3a and b). Mesopore formation requires reaching the CMC of the mesopore forming template Pluronic® F 127 upon solvent evaporation from the applied cotton linter paper sheets. The CMC seems to be reached suitably fast only when using the sol-gel solution containing a TEOS: ethanol ratio of 1:20 and thus a high template concentration. When using sol-gel solutions with lower template concentrations with TEOS: ethanol ratios of 1:40 or 1:80 the CMC is not reached sufficiently fast during the coating process, and thus no mesopore formation occurs. In contrast to cotton linter paper sheets, mesopores are generated within the silica coating of eucalyptus sulphate paper sheets when using a sol-gel solution with an intermediate (TEOS: EtOH = 1:40) template concentration (Fig. 3b).

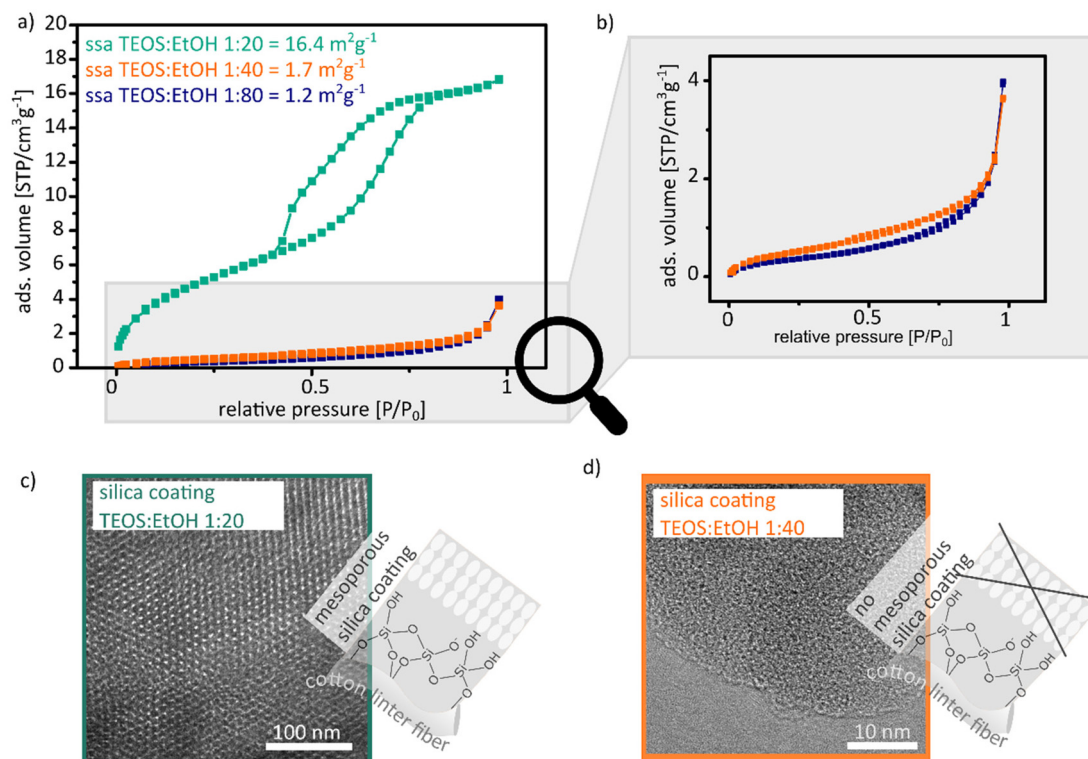
This probably indicates a faster solvent evaporation due to faster capillary transport and thus micelle as well as mesopore formation occurs at lower template concentration in eucalyptus sulphate paper sheets as compared to cotton linter paper sheets.

Analysing the argon adsorption isotherms measured at 87 K, cotton linter paper sheets coated with a TEOS:EtOH ratio of 1:20 show a IV(a) shaped isotherm with a H2(b) hysteresis loop (Fig. 2a dark cyan). This type of isotherm indicates mesopore formation in the paper sheet as well as the presence of pore blocking during the desorption process.<sup>28,29</sup> The specific surface area increases from  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (11-point krypton BET) for unmodified cotton linter paper sheets to  $16.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (11-point BET of the argon measurement) after mesoporous silica coating which is a 13× relative increase. Based on the isotherm as well as the hysteresis loop type, fibre swelling can be excluded. In gas adsorption, fibre swelling is indicated by a type II isotherm with a H3 hysteresis loop.<sup>4,8,30</sup> Upon increasing the TEOS:EtOH ratio from 1:20 to 1:40 and 1:80 and thus decreasing template concentration, an argon adsorption isotherm of type II with a minimal occurrence of a



**Fig. 1** Schematic illustration of the interplay between evaporation rate, critical micellar concentration, capillary transport and withdrawal speed during the dip-coating procedure based on the EISA process and the necessary conditions for pore formation on paper.





**Fig. 2** (a) Argon adsorption isotherms measured at 87 K between 0 and 1 relative pressure of silica cotton linter hybrid paper sheets, which were coated with sol-gel solution containing 1 : 20 (dark cyan), 1 : 40 (orange) and 1 : 80 (blue) TEOS : EtOH ratios after degassing for 12 h at 80 °C. (c) and (d) TEM images of the silica coating with the 1 : 20 (c) and the 1 : 40 (d) TEOS : EtOH ratio after the thermal removal of the paper at 500 °C for 2 h.

H3 hysteresis loop is obtained, which indicates nonporous and microporous silica coating (Fig. 2a and b orange and blue isotherm).<sup>28,29</sup> Thus, a specific surface area of 1.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for the 1 : 40 ratio and a specific surface area of 1.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for the 1 : 80 ratio are obtained, which indicate the absence of mesopore formation in accordance with the shape of the adsorption isotherms. No increase in the specific surface area as compared to unmodified cotton linter papers (specific surface area of 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) is observed for these samples showing a type II isotherm. The observations from argon adsorption are consistent with TEM images (Fig. 2c and d). Mesopores with a diameter of 6 nm are observed in the TEM images from cotton linter paper with a 1 : 20 ratio coating (Fig. 2c). In comparison, the TEM images of cotton linter papers with a 1 : 40 coating show only micropores with a pore diameter <1 nm (Fig. 2d). Table 1 summarizes isotherm as well as hysteresis loop type, specific surface area and mesopore size for the cotton linter paper hybrid materials coated with 1 : 20, 1 : 40 and 1 : 80 TEOS : EtOH ratio containing sol-gel solutions.

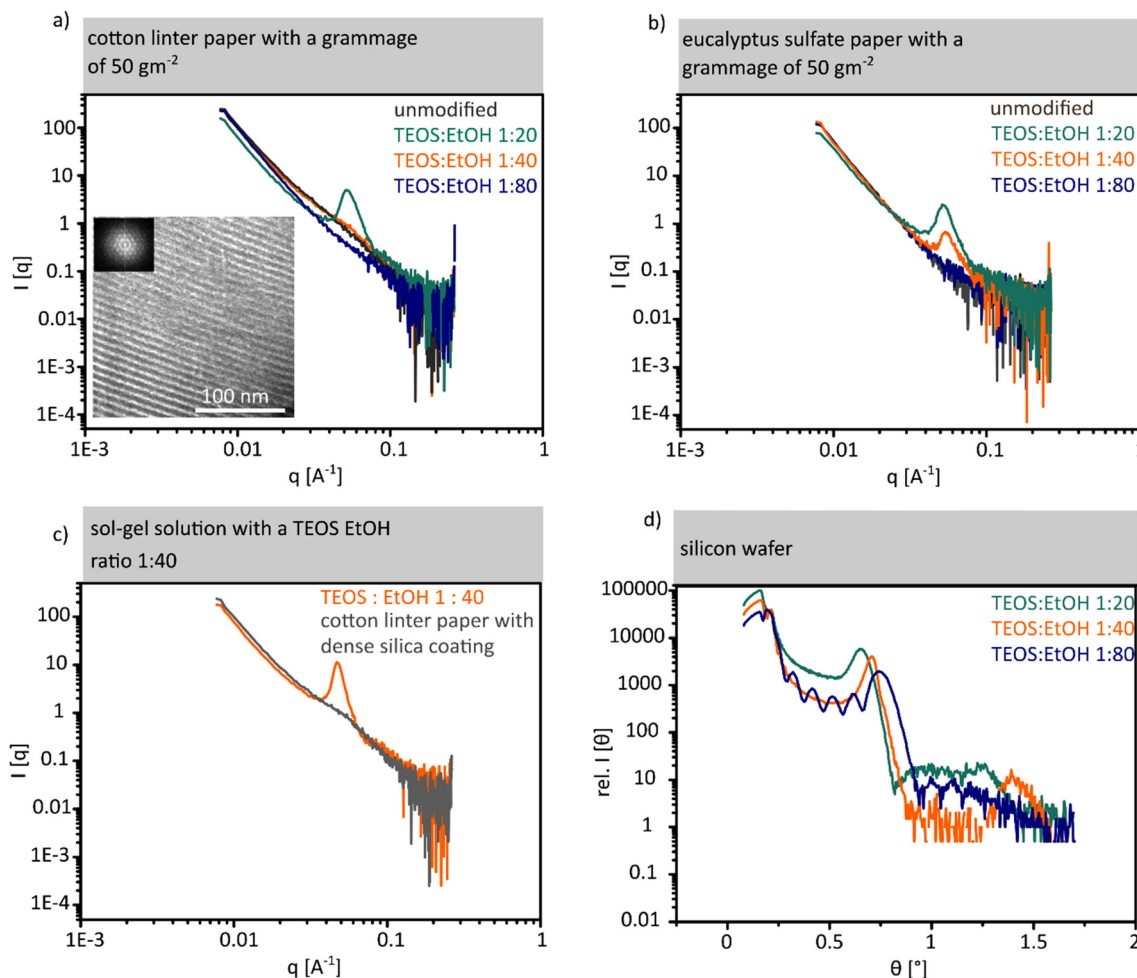
Along with SAXS measurements of unmodified cotton linter papers (Fig. 3a grey SAXS measurement), cotton linter paper coated using sol-gel solutions with high (Fig. 3a, cyan SAXS measurement), intermediate (Fig. 3a, orange SAXS measurement), and low (Fig. 3a, blue SAXS measurement) template concentrations are consistent with argon adsorption and TEM measurements. The SAXS measurement of the paper sheet

coated with a high template concentration shows a broad Bragg peak at 0.51 nm<sup>-1</sup>. This peak is caused by scattering centres in the mesopore size range which are arranged in a regular distance of 12.3 nm in accordance with the interpore distance obtained from TEM images (Fig. 3a TEM image). In silica coated cotton linter paper samples using an intermediate as well as a low template concentration (Fig. 3 orange and blue SAXS measurements) and in unmodified cotton linter paper sheets, no Bragg peaks are observed (Fig. 3a grey SAXS measurement) indicating the absence of ordered mesopores in accordance with gas sorption results (Fig. 2a and b).

For eucalyptus sulphate paper coated with both sol-gel solutions with high (Fig. 3b cyan SAXS measurement) and intermediate (Fig. 3b orange SAXS measurement) template concentrations, a Bragg peak at 0.51 nm<sup>-1</sup> (Fig. 3b) is observed indicating mesopore formation under both conditions in contrast to cotton linter paper sheets. Therefore, the Bragg peak of the eucalyptus sulphate papers coated with sol-gel solution with a high template concentration shows a higher intensity as compared to the eucalyptus paper sheet coated with intermediate template concentration of TEOS : EtOH = 1 : 40. The sol-gel solutions do not only differ in their template concentration but also in the precursor concentration. With a higher TEOS precursor concentration, a larger amount of silica coating is deposited and with this a thicker coating layer







**Fig. 3** (a) and (b) SAXS results of unmodified cotton linter and eucalyptus sulphate paper with high (cyan), medium (orange) and low (blue) concentration of the template in the sol-gel solutions. TEM image and the corresponding FFT of the mesoporous silica coating after the removal of the fibre (c) SAXS results for dense silica followed by a mesoporous silica coating with medium concentration sol-gel solution coated cotton linter paper. (d) Results of the XRR experiments on silicon wafer coated with high, medium and low concentration sol-gel solutions.

**Table 1** Summary of the isotherm as well as hysteresis loop type, specific surface area determined by a 11 point BET and pore size extracted from the TEM image of unmodified, with 1 : 20, 1 : 40 and 1 : 80 TEOS : EtOH ratio containing sol-gel solutions

	Unmodified paper	<b>High</b> template con. TEOS : EtOH (1 : 20)	<b>Intermediate</b> template con. TEOS : EtOH (1 : 40)	<b>Low</b> template conc. TEOS : EtOH (1 : 80)
Isotherm type	Krypton 11 point BET	IV (a)	II	II
Hysteresis loop type	—	H2 (b)	H3	H3
11 point MBET [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	1; $R = 0.9995$	16.4; $R = 0.9999$	1.7; $R = 0.9999$	1.2; $R = 0.9995$
Pore size [nm]	—	6	<1	<1

seems to be formed. Based on TGA measurements a silica coating amount of 6 wt% on eucalyptus sulphate paper was deposited (SI eqn (1)†) when using a sol-gel solution with a TEOS:ethanol ratio of 1 : 20 (high template concentration). With a TEOS:ethanol ratio of 1 : 40 (intermediate template concentration) 3.5 wt% silica is deposited onto the paper sheet. A lower amount of silica coating contains a smaller quantity of scattering centres in the silica coating which results in the lower intensity of the Bragg signal as compared

to that due to a higher silica amount containing more scattering centres. Table 2 summarizes the conditions under which mesopore formation occurs on cotton linter paper, eucalyptus sulphate paper and planar silicon wafer. Assuming that a higher capillary fluid transport velocity relative to the evaporation rate is necessary for reaching the CMC and thus for mesopore formation in paper, a sufficient reduction in capillary fluid imbibition speed should result again in mesopore formation even under conditions where this did not happen



**Table 2** Summary of the isotherm as well as hysteresis loop type, specific surface area determined by a 11 point BET and pore size extracted from the TEM image of unmodified, with 1 : 20, 1 : 40 and 1 : 80 TEOS : EtOH ratio containing sol-gel solutions

TEOS : EtOH ratio	Cotton linter paper High capillary transport velocity = $2.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$	Eucalyptus sulfate paper Low capillary transport velocity = $2 \pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$	Silicon wafer No capillary transport velocity = $0 \text{ cm}^{-1}$
1 : 20 High template conc.	Yes	Yes	Yes
1 : 40 Intermediate template conc.	No	Yes	Yes
1 : 80 Low template conc.	No	No	Yes

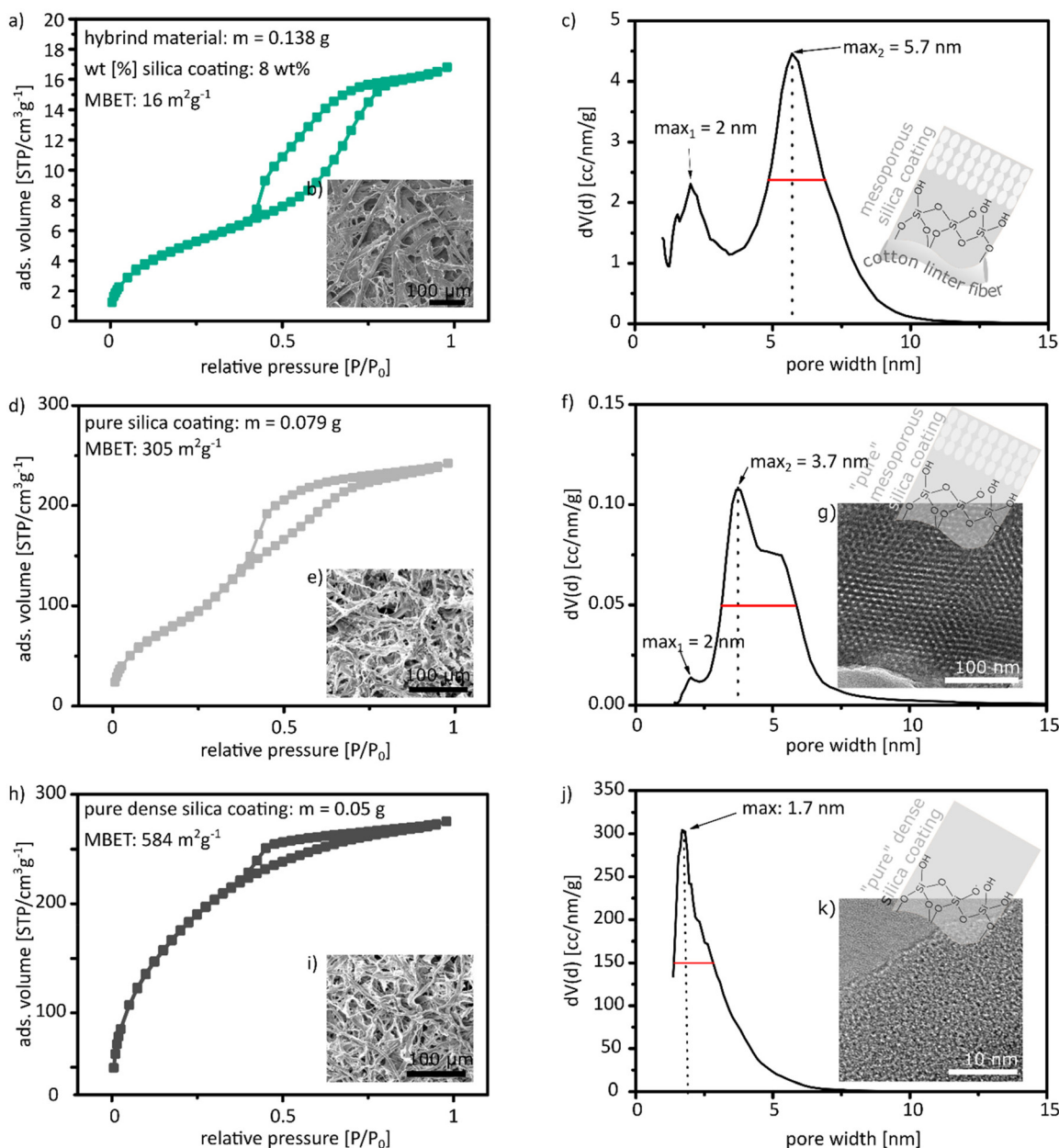
with faster capillary fluid transport. One possibility to reduce the fluid transport velocity of paper is to deposit a dense silica coating. SAXS measurements of dense silica coated cotton linter paper do not show a Bragg signal in the range of mesopores (Fig. 3c). Using the sol-gel solution (TEOS : EtOH = 1 : 40) with an intermediate concentration of the template did not result in mesopore formation in unmodified cotton linter paper sheets. A Bragg signal is observed at  $0.51 \text{ nm}^{-1}$  for dense silica coated cotton linter papers demonstrating that on slowing down the capillary fluid transport in cotton linter paper sheet with the use of a dense silica coating, mesopore formation becomes again possible. Furthermore, mesopore formation is observed for all three applied sol-gel solution compositions showing a highly ordered arrangement when coating them onto a planar silicon wafer. The porosity and the pore arrangement of the thin mesoporous silica films on silicon wafers were investigated by X-ray reflectometry (XRR). Fig. 3d shows XRR measurements for all three silica films on the wafer. A critical angle below  $0.22^\circ$  (the value expected for bulk  $\text{SiO}_2$ ) is observed, which clearly indicates that the film has a lower density arising from the mesoporous structure. Moreover, the observation of diffraction peaks indicates that the mesoporous structure displays a high degree of crystallinity (also confirmed by GISAXS experiments). Film density, interplanar distances and film thickness are presented in the ESI (Fig. S4†). These results clearly indicate that mesopore formation in paper sheets using dip-coating and EISA strongly depends on the TEOS : EtOH ratio and thus on the template concentration as well as the fibre type which is related to the interplay of the evaporation rate reaching the CMC and the solution capillary transport velocity. The CMC has to be reached relatively fast as otherwise the paper fibre structure seems to prevent micelle and thus mesopore formation. This is attributed to a non-synchronized capillary solution transport into paper, solvent evaporation, and critical micellar concentration and not reaching the CMC in a suitable timescale before the mesopore forming template is probably trapped into the cellulose paper fibres not being able to arrange into micelles anymore. Therefore, for papers with a high capillary transport rate, higher evaporation and a high template concentration are required in order to reach the critical micellar concentration rapidly, and thus allow mesopore formation and arrangement. Consequently, mesopore formation on cotton

linter and eucalyptus sulphate papers is related to different capillary flow velocities (for cotton linter:  $2.7 \pm 0.2 \text{ cm s}^{-1}$  and eucalyptus sulphate:  $2 \pm 0.16 \text{ cm s}^{-1}$ ) in the corresponding paper sheets which is also caused by differences in the fibre origin (Fig. S3 and S10†). The capillary flow velocity affects the available time for solvent evaporation and thus for reaching the CMC. This accordingly also influences micelle formation which results in mesopores after calcination. In cotton linter paper sheets, the fluid transport is faster than in eucalyptus sulphate paper despite having identical grammage and refining degree (Fig. S3†). Consequently, the capillary transport of the sol-gel solution is faster in cotton linter paper while the evaporation rate is constant. Therefore, the evaporation rate determines the time to reach the CMC which then induces micelle arrangement required for mesopore formation upon calcination. Thus, faster capillary transport seems to allow uptake and transport of the sol-gel solution into the cellulose paper fibres before reaching the CMC which apparently prevents sufficiently rapid micelle formation and arrangement and thus prevents mesopore formation.

#### Localization of the silica coating as well as pore formation on and in cotton linter fibres

For understanding mesopore formation and mesoporous silica coating properties such as the specific surface area, pore size and pore size distribution and the local distribution of the silica coating in the paper sheet, both the silica-paper hybrid material and the mesoporous silica coating after cellulose paper fibre calcination were analysed by adsorption and CLSM imaging. Due to the low amount of mesoporous silica coating (up to 8 wt%) the specific surface area of the silica-hybrid material increases from  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for unmodified paper to  $16.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and mesopores with a pore diameter of 5.7 nm are inserted into the paper sheet (Fig. 4a and c). Therefore, the mesoporous silica coating amount of up to 8 wt% does not change the structural paper composition on the micrometre scale (Fig. 4b). There are two options to obtain the specific surface area of the mesoporous silica coating without the paper material. First the sample amount from the gas adsorption measurement can be reduced to the coating amount based on the silica residue obtained by TGA measurements or second by the thermal removal and the gas adsorption measurement of the remaining silica coating (information





**Fig. 4** (a), (d) and (h) argon 87 K adsorption isotherms for the silica-paper hybrid material (cyan), the mesoporous silica coating after the thermal cellulose removal (light grey) and for the dense silica coating after the thermal cellulose removal (black). The paper silica hybrid material as well as the silica residue after the thermal removal of the cellulose were degassed at 80 °C for 12 h. (c), (f) and (j) Pore size and pore size distribution of the silica-paper hybrid material, the mesoporous and dense silica coating after the thermal cellulose removal. (b), (e) and (i) SEM images of the silica-paper hybrid material (b), the mesoporous (e) and dense (i) silica coating after the thermal cellulose removal. (g) and (k) TEM images of the mesoporous (g) and dense (k) silica coating after the thermal removal of the cellulose at 500 °C of 2 h.

regarding the surface area estimation can be taken from the  $\text{ESI}^\dagger$ ).

Upon thermally removing cellulose fibres at 500 °C for 2 h only the silica remains. This remaining silica shows fibre-like structures with cracks indicating that the coating bursts upon fibre calcination (Fig. 4e). The isotherm of the remaining silica coating has a type IV(a) shape and a H2(a) hysteresis loop (Fig. 4d).<sup>28,29</sup> Compared to the silica paper hybrid material, the argon adsorption isotherm for the mesoporous silica after

cellulose removal has a steeper increase of adsorbed volume in the relative pressure range from 0.25 to 0.5. At a relative pressure higher than 0.5, gas uptake does not increase significantly further and a constant volume is reached. The small but steady increase of the adsorbed volume in the hysteresis loop indicates a change of the pore size and pore size distribution in the silica coating which can be caused by the thermal removal of the cellulose. Based on the BET method, a specific surface area of 305 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> is determined for the remaining



“paper-free” mesoporous silica coating obtained by a thermal treatment up to 500 °C. Compared to the silica-paper hybrid material, this is an increase of 19 times. This is a 6 times higher specific surface area than the specific surface area after the sample amount adjustment based on the TGA results. The specific surface area considering only the weight of the mesoporous silica coating was calculated to a specific surface area of 206 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, which is within the range of the specific surface area of never dried pulp. Furthermore, after the thermal paper calcination the remaining silica contains micropores with a pore diameter of 2 nm and mesopores with a pore diameter of 3.7 nm and 5.7 nm, with a broad peak for the mesopores showing a maximum at 3.7 nm and a shoulder at 5.7 nm (Fig. 4f). Fig. 4g shows the corresponding TEM image of the mesoporous silica coating after the thermal removal of the cellulose fibres. In the TEM image spherical shaped pores with a diameter of 6 nm are observed. The pores have a hexagonal arrangement in the silica coating. The pore size distribution for the silica coating after the paper removal by calcination shows that during the thermal treatment the micropores and the mesopores with a pore diameter of 2 nm and 5.7 nm remain but also pores with a diameter of 3.7 nm are detected. The differences between the specific surface area of the mesoporous silica coating before and after paper calcination are attributed to the imprinting or templating of the cellulose paper fibre structure into the silica coating. During the coating process the sol-gel solution is distributed in the entire fibre. After the thermal removal of the cellulose paper fibres, the imprinted structures in the silica coating are accessible for the gas during the gas adsorption measurement which leads to a larger specific surface area for the “paper-free” mesoporous silica after the thermal removal of the cellulose as compared to the mathematically adjusted value.

The imprinting properties of the fibre are also indicated by the specific surface area of 584 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> from cotton linter papers coated with dense silica after the thermal removal of the cellulose (Fig. 4h and i SEM image of the remaining dense silica coating). This large increase in the specific surface area as compared to 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for cotton linter paper with a dense silica coating (Fig. S6a†) is caused by micropores with a pore size of 1.7 nm (Fig. 4j and k TEM image) and is attributed to the imprinting of the fibre into the dense silica coating. Table 3

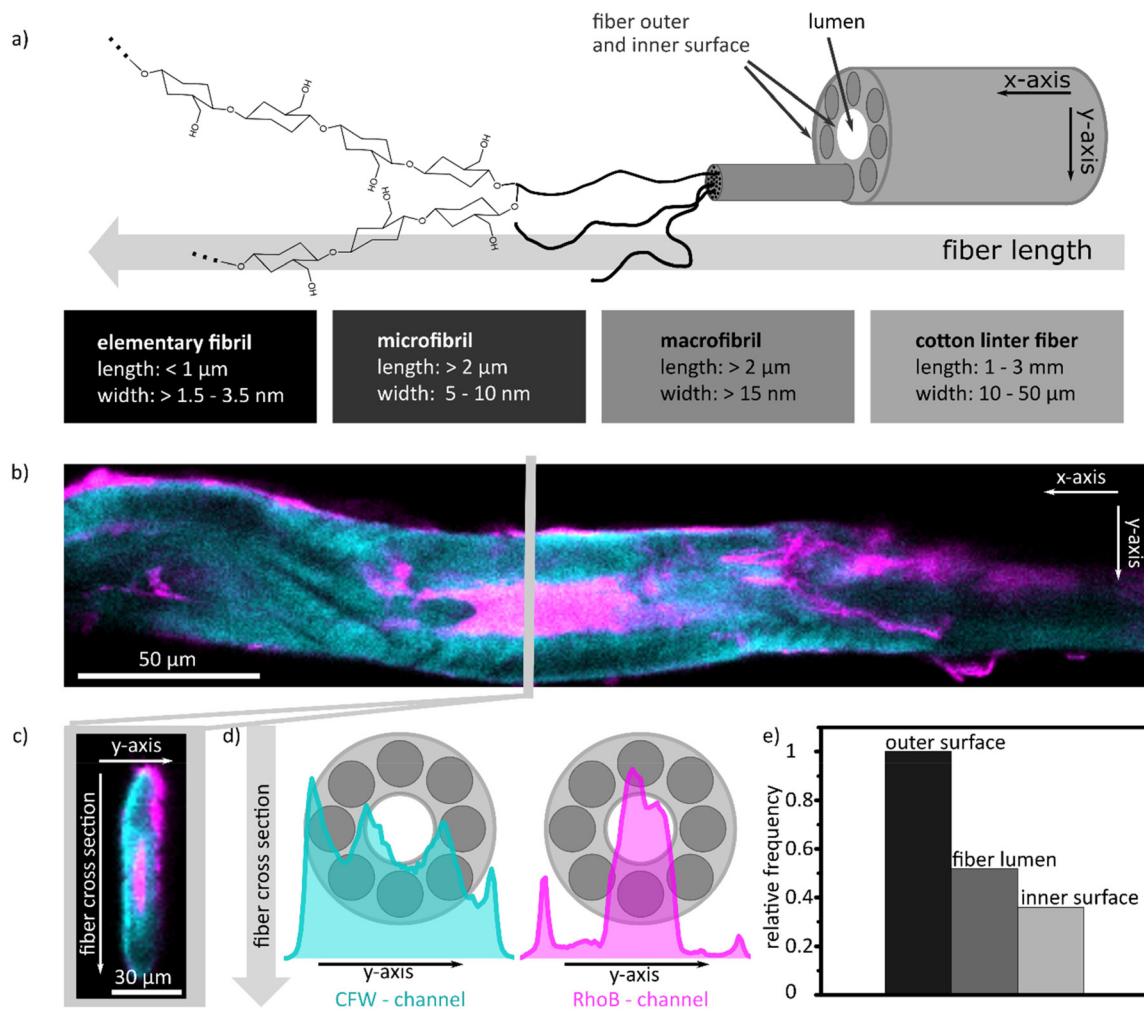
summarises the isotherm as well as hysteresis loop type, specific surface area, pore size and pore size distribution of mesoporous or dense silica coated cotton linter paper as hybrid material or after the thermal removal of the cellulose fibre.

The distribution of the silica coating within the cellulose paper fibres was analysed by fluorescence microscopy imaging (CLSM). To visualize the outer and inner cellulose paper fibre surfaces, the cotton linter fibre was stained with calcofluor white (CFW) before coating with silica. The silica coating was stained with rhodamine B (RhoB) which was added to the dense silica forming sol-gel solution as already demonstrated in previous studies.<sup>24,27,31</sup> Single cotton linter fibres were coated with the fluorophore containing sol-gel solution *via* dip-coating and underwent a thermal post-treatment before they were characterized by CLSM recording the z-stacks (Fig. S9†) to analyse the silica distribution along the fibre length (Fig. 5a and b) and at fibre cross-sections (Fig. 5a and c). On the molecular level, cotton linter fibres largely consist of cellulose polymers. During cell wall synthesis, several cellulose polymer chains bundle together to form microfibrils which again arrange to the next larger structural unit, the macrofibrils.<sup>32</sup> Later, the cell wall producing cell dries out and leaves an empty lumen surrounded by this cell wall, which is then harvested as cotton or cotton linters (Fig. 5a). Due to this hierarchical arrangement of cellulose into micro- and macrofibrils, micro-, meso- as well as macropores are present in paper cellulose fibre. After thermal treatment, mesopores in the cellulose paper fibre largely collapse and only micro- and macropores remain.<sup>4,5</sup> Based on the resolution limitations of the CLSM, individual micro- and macrofibrils cannot be resolved but the fibre outer and inner surfaces as well as the fibre lumen can be distinguished from one another (Fig. 5a-c). Fig. 5b shows a lateral (XY) confocal scan of a dense silica coated single fibre. In the figure, the CFW stained fibre is shown in cyan and the rhodamine B dyed dense silica coating in magenta. A very thin and homogeneous rhodamine B containing silica layer is located at the outer surface of the fibre. Also, a rhodamine B signal can be detected at the inner surface of the cellulose paper fibre and in the fibre lumen, as shown in an axial (XZ) confocal scan of the fibre's cross-section (Fig. 5c). For the fibre shown in Fig. 5b, the fibre lumen is filled with the dense silica coating. The silica distri-

**Table 3** Summary of the isotherm as well as hysteresis loop type, specific surface area determined by a 11 point BET, pore size and pore size distribution of mesoporous and dense silica coated cotton linter paper as hybrid material or after the thermal removal of the cellulose fibre at 500 °C for 2 h

	Mesoporous silica paper hybrid material	Mesoporous silica coating of the hybrid material	Mesoporous silica coating after thermal paper removal	Dense silica paper hybrid material	Dense silica coating after thermal paper removal
Isotherm type	IV (a)	IV (a)	IV (a)	Kr 77 K 11 point BET	II
Hysteresis loop type	H2 (b)	H2 (b)	H2 (a)	—	H2 (a)
11 point MBET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	16.4; <i>R</i> = 0.9999	206; <i>R</i> = 0.9999	305; <i>R</i> = 0.9988	1; <i>R</i> = 0.9995	584; <i>R</i> = 0.9997
Pore size [nm]	2; 5.7	2; 5.7	2; 3.7	—	1.7
Pore size distribution [nm]	4.9–6.9	4.9–6.9	3.1–5.8	—	1.4–2.8
Bragg Peak	Yes	Yes	Yes	No	No





**Fig. 5** (a) Structure of a cotton linter fibre.<sup>32</sup> (b) CLSM image of a confocal cross section of the fibre length. The fibre walls are stained with CFW and is shown in the CLSM image in cyan blue. The silica coating is marked with rhodamine B and is shown in magenta. (c) CLSM image of a dense silica coated fibre cross section with the same colour code. (d) CFW and rhodamine B intensity profiles along the fibre cross section. (e) Relative frequency of the silica at the outer and inner surfaces of the fibre and as well as in the fibre lumen.

bution along the fibre cross-section was analysed from the line profile of the intensity values of the pixels for rhodamine B dye along the fibre cross-section. High grey values for rhodamine B and with this for the silica were obtained at the outer and inner surface of the fibre. Based on the pixel intensity and signal width, most of the silica coating is located in the fibre lumen (Fig. 5d). All of the 25 investigated single cotton linter fibres which were coated with silica by dip coating have silica on the outer fibre surface. In more than 50% of the fibres, silica is also present on the inner fibre surface and in more than 40% the silica coating fills the fibre lumen (Fig. 5e).

The CSLM results demonstrate that the sol-gel solution reaches the cotton linter fibre along the entire cross-section. As a result, silica is not only present on the outer cellulose paper fibre surface but also on the inner wall and in the fibre lumen. These observations indicate that mesopore formation takes place outside as well as in the fibre lumen of cellulose paper fibre.

## Experimental section

### Reagents

All chemicals and solvents were purchased from Merck and used as received.

### Paper fabrication

Lab-engineered papers were produced with cotton linter fibres which were provided by the Eifeltor Mühle factory and eucalyptus sulphate fibres. The cotton linter pulp and the eucalyptus sulphate pulp were refined in a Voith LR 40 laboratory refiner (SEL  $0.7 \text{ J m}^{-1}$ , set 3–1.6–60) with an effective specific energy of  $100 \text{ kW h t}^{-1}$ . From these pulps, lab-engineered paper sheets with a grammage of  $50 \text{ g}^{-2} \pm 3\%$  were fabricated using a conventional Rapid-Koethen (FRANK-PTI GmbH, Birkenau, Germany) hand sheet maker according to DIN 54358 and ISO 5269/2 in the absence of additives and fillers. Fiber and paper characteristics can be taken from Tables S2 and S3 in the ESI.†

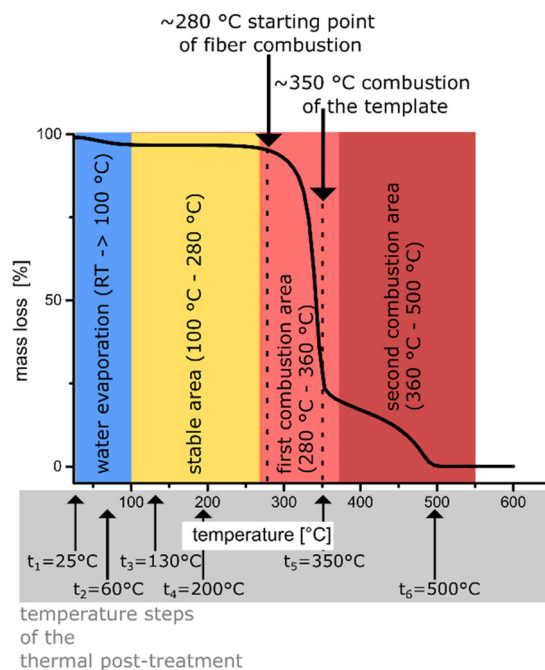


### Mesoporous and dense silica coatings

Mesoporous silica coatings were synthesized *via* sol-gel chemistry based on the precursor tetraethoxysilane (TEOS) and the template Pluronic® F127 according to our previous studies.<sup>24,26</sup> Three different coating solutions with the respective reagent ratios shown in Table 4 were prepared and stirred at room temperature for 24 h. For the dense silica coating, the sol-gel solution with the TEOS:ethanol ratio of 1:20 and without Pluronic® mesopore template was used.

Dry cotton linter (water content: 0.053 wt%; fluid flow velocity:  $2.7 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) and eucalyptus sulphate (water content: 0.063 wt%; fluid flow velocity:  $2 \pm 0.16 \text{ cm}^{-1}$ ) paper strips (acclimatized at  $50 \pm 2\%$  RH and  $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) with a dimension of  $2 \times 6 \text{ cm}$  were dip-coated using different sol-gel solutions under a relative humidity of  $50 (\pm 5)\%$  and a temperature of  $25 (\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>26,33</sup> 30 ml of sol-gel solution was used and  $9 \text{ cm}^2$  of the paper strips was covered with the sol-gel solution for 5 s before the paper strips were withdrawn with a speed of  $2 \text{ mm s}^{-1}$ . Subsequently, the paper sheets coated with the template containing sol-gel solutions were aged for 1 h under the same conditions as the dip-coating was performed before they underwent thermal post-treatment. Papers with a dense silica coating directly undergo the thermal post-treatment without the aging step. For the thermal post-treatment, the paper sheets with the mesoporous as well as with the dense silica coating were placed in an oven (Carbolite Gero GmbH, Neuenhausen, Germany).

The thermal treatment was carried out starting with a temperature increase from  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  in 10 min. After reaching  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , the temperature was maintained constant for 1 h, followed by a second temperature increase from  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  in 10 min. The final temperature of  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  was maintained for 2 h before cooling to ambient temperature by waiting. For removing the cellulose paper fibres, a subsequent temperature increase to  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  with a rate of  $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  was performed. The temperature of  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  was maintained for 2 h before cooling to room temperature. After the thermal treatment up to the final temperature of  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , the template in mesoporous silica coated cotton linter paper samples was chemically extracted by placing the samples in 125 mL of acidic ethanol (0.01 M HCl) for three days. After the chemical extraction, the samples were dried under ambient conditions at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h. The change in the sample weight during the post-treatment steps is shown in Fig. S1b, c† and Fig. 6.



**Fig. 6** TGA measurement of unmodified cotton linter paper. The different mass loss areas are connected to structural changes of the paper.

### Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA analysis was performed on a TGA 1 instrument (Mettler Toledo, Gießen, Germany) and the evaluation of the obtained curves was performed with the corresponding program Star1 (Mettler Toledo, Gießen, Germany). The mesoporous silica coated paper sample is placed in a 100  $\mu\text{L}$  Al crucible and it is heated from  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  at a rate of  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  under constant air flow of  $30 \text{ mL min}^{-1}$ . The maximum temperature of  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  was maintained for 10 min.

### Scanning electron microscopy (SEM)

SEM images were obtained using an ECO 10 (Zeiss, Aalen, Germany) scanning microscope operating at an acceleration voltage of 10 kV in a high vacuum mode. Before performing SEM imaging, a 10 nm thick platinum(80)/palladium(20) (ESG Edelmetall-Service Rheinstetten; charge number IN0145660) layer was applied with a Cressington 208HR sputter coater (TESCAN GmbH, Dortmund, Germany).

**Table 4** Sol-gel solution for mesoporous silica coatings with the following molar ratios according to the published protocols<sup>24,26,33</sup>

	High template concentration		Medium template concentration		Low template concentration	
	Molar ratio	Solution composition	Molar ratio	Solution composition	Molar ratio	Solution composition
TEOS	1	13.18 mL	1	6.59 mL	1	3.30 mL
EtOH	20	67.56 mL	40	67.56 mL	80	67.56 mL
Pluronic® F127	0.05	3.64 g	0.05	1.82 g	0.05	0.91 g
Water	5	5.21 mL	5	2.60 mL	5	1.30 mL
conc. HCl	0.01	0.05 mL	0.01	0.03 mL	0.01	0.01 mL



## Argon and krypton adsorption

Surface area determination of unmodified paper samples and dense silica powder were performed using krypton gas sorption at 77 K in a relative pressure range of 0.05 to 0.3 using an Autosorb iQ (Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen, Germany). With argon adsorption at 87 K, full isotherms in the relative pressure range of 0 to 1 were measured. Based on the argon isotherms the specific surface area, pore size and the pore size distribution of mesoporous silica coated paper samples as well as of the coating material after combustion of the fibre were determined. Before each measurement, the samples were degassed at 80 °C for 12 h under high vacuum. The measured adsorption isotherms were evaluated based on the Brunauer–Emmett–Teller (BET; 11 points between 0.05 and 0.3  $P/P_0$ ) model and the NLDFT kernels using the program ASiQwin (Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen, Germany).

## Transmission electron microscopy (TEM)

TEM images were recorded on a JEM 2100F microscope (JOEL, Freisingen, Germany) with a maximum resolution of 2.2 Å at an acceleration voltage of 200 kV. TEM samples were prepared by drop-casting ~5 µL of the silica film dispersion in ethanol (sonicated for five minutes beforehand) on carbon-coated copper grids (3.05 mm, 200 mesh size) followed by air-drying overnight.

## Small angle X-ray scattering (SAXS) and grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS)

SAXS experiments were performed in a XEUSS 1.0 SAXS setup (XENOCOS, Grenoble, France). Monochromatic X-rays ( $\lambda = 0.15419$  nm) were produced with a GENIX 3D micro-focus tube. The incoming X-ray beam was collimated to have a size at the sample position of  $0.5 \times 0.5$  mm<sup>2</sup>. Scattered photons were detected using a PILATUS 100 K detector placed at  $D = 2500$  mm sample to detector distance (calibrated using Silver Behenate as standard). XRR and GISAXS experiments were performed under similar conditions except for the beam size that was maintained at  $0.15 \times 0.15$  mm<sup>2</sup> at the sample position.

## Confocal laser scanning microscopy (CLSM)

For the localization of the silica coating along the fibre length and the fibre cross-section, cotton linter fibres were stained with calcofluor white (CFW) while stirring in a  $2.5 \times 10^{-7}$  M ethanolic CFW solution for 1 h. The CFW stained fibres were dried under air and fixed on a 3D-printed perforated grid (Fig. S7†). The labelling of the silica coating was achieved by dip coating the fibres into a pre-condensed dense silica sol-gel solution containing 20 µM rhodamine B. The dip coating of the single fibres was carried out under the same conditions as described above under mesoporous and dense silica coatings for the paper modification. Confocal microscopic imaging was performed using a TCS SP8 microscope (Leica, Wetzlar, Germany) equipped with a 63× water objective and HyD detector. Images of the fibres were then recorded as three-dimensional z-stacks detecting the fluorescence of CFW (410–483 nm)

and rhodamine B (557–707 nm) under excitation with a 405 nm and 552 nm laser, respectively. Data processing of the obtained images was conducted with the software Fiji,<sup>34</sup> including two steps of background subtraction and application of a median filter. Line profiles of the corrected grey value data within an appropriate confocal section were finally evaluated to identify structural characteristics of the fibres and to analyse and correlate the position of the silica coating with the latter (Fig. S9†).

## Conclusions

The combination of insights from argon adsorption, SAXS, TEM and CLSM measurements for cotton linter and eucalyptus sulphate paper sheets coated by sol-gel chemistry and EISA under varying TEOS precursor, and thus mesopore-forming template concentrations, reveals that the solvent evaporation rate, the critical micellar concentration, and the capillary transport velocity are the determining factors for mesopore formation in paper. Therefore, the paper properties and especially the cellulose paper fibre type, the fibrillation degree, the fibre content as well as the pulping and bleaching process are crucial as they determine the capillary fluid flow velocity in paper. The CLSM results furthermore showed the silica distribution along the cellulose paper fibre length and the cellulose paper fibre cross-section, demonstrating the presence of silica both at the outer surface and inside the fibre lumen. Therefore, the processes occurring within the paper cellulose fibre wall at small length scales remain an interesting open question for future studies. Based on this fundamental understanding of mesopore formation and placement in paper sheets, we aim to broaden the application potential of paper in separation, sensing, and transport or even generating hierarchically porous silica paper sheets after thermal removal of the cellulose paper fibres.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The authors kindly acknowledge the financial support by the German Research Foundation (DFG) in the project AN1301/8 and the PAK-962 as well as the German Academic Exchange Service (DAAD) for supporting the research stay at the Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP/CONICET) in La Plata, Argentina where the SAXS experiments were performed. MC is a staff member of CONICET Argentina. In addition, the authors thank Prof. E. Dörsam and Carl Fridolin Weber (IDD, Technische Universität Darmstadt, Germany) for supporting with the determination of the paper surface roughness. Finally, the authors thank Prof. O. Azzaroni for the opportunity to work in his research group at INIFTA in La Plata, Argentina.



## References

- C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall and L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **2**, 696.
- (a) G. Pérez-Mitta, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, W. A. Marmisollé and O. Azzaroni, *Adv. Mater.*, 2019, **37**, 1901483; (b) R. Pardehkorram and A. Andrieu-Brunsen, *Chem. Commun.*, 2022, **34**, 5188.
- E. Noviana, T. Ozer, C. S. Carrell, J. S. Link, C. McMahon, I. Jang and C. S. Henry, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 11835.
- V. A. Lovikka, P. Khanjani, S. Väisänen, T. Vuorinen and T. C. Maloney, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, 326.
- S. Cichosz and A. Masek, *Polym. Degrad. Stab.*, 2019, 33.
- S. Park, R. Venditti, H. Jameel and J. Pawlak, *Carbohydr. Polym.*, 2006, **1**, 97.
- W. Mo, K. Chen, X. Yang, F. Kong, J. Liu and B. Li, *Carbohydr. Polym.*, 2022, 119434.
- W. Mo, F. Kong, K. Chen and B. Li, *Wood Sci. Technol.*, 2022, **3**, 867.
- H. N. Abdelhamid and A. P. Mathew, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 214263.
- C. M. Moreira, M. L. Scala-Benuzzi, E. A. Takara, S. V. Pereira, M. Regiart, G. J. Soler-Illia, J. Raba and G. A. Messina, *Talanta*, 2019, 186.
- H. N. Abdelhamid, D. Georgouvelas, U. Edlund and A. P. Mathew, *Chem. Eng. J.*, 2022, 136614.
- N. Wang, X.-K. Ouyang, L.-Y. Yang and A. M. Omer, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **11**, 10447.
- M. Schelling, M. Kim, E. Otal, M. Aguirre and J. P. Hinestroza, *Cellulose*, 2020, **11**, 6399.
- S. Bo, W. Ren, C. Lei, Y. Xie, Y. Cai, S. Wang, J. Gao, Q. Ni and J. Yao, *J. Solid State Chem.*, 2018, 135.
- X. Cui, X. Sun, L. Liu, Q. Huang, H. Yang, C. Chen, S. Nie, Z. Zhao and Z. Zhao, *Chem. Eng. J.*, 2019, 898.
- H. Zhu, X. Yang, E. D. Cranston and S. Zhu, *Adv. Mater.*, 2016, **35**, 7652.
- J. Cui, X. Xu, L. Yang, C. Chen, J. Qian, X. Chen and D. Sun, *Chem. Eng. J.*, 2020, 125174.
- S. Rauf, M. T. Vijjapu, M. A. Andrés, I. Gascón, O. Roubeau, M. Eddaoudi and K. N. Salama, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **26**, 29999.
- H. Wang, Y. Jian, Q. Kong, H. Liu, F. Lan, L. Liang, S. Ge and J. Yu, *Sens. Actuators, B*, 2018, 561.
- M. L. Scala-Benuzzi, E. A. Takara, M. Alderete, G. J. A. A. Soler-Illia, R. J. Schneider, J. Raba and G. A. Messina, *Microchem. J.*, 2018, 287.
- R. Ghosh, S. Gopalakrishnan, T. Renganathan and S. Pushpavanam, *Sci. Rep.*, 2022, **1**, 5673.
- F. Razavi and H. Khajehsharifi, *Chem. Pap.*, 2021, **7**, 3401.
- (a) A. Ott, J. Peter, L. Wiehl, V. Potapkin, U. I. Kramm, H.-J. Kleebe, R. Riedel and E. Ionescu, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2022, **2**, 838; (b) K. E. Shopsowitz, J. A. Kelly, W. Y. Hamad and M. J. MacLachlan, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **3**, 327.
- M. Nau, N. Herzog, J. Schmidt, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen and M. Biesalski, *Adv. Mater. Interfaces*, 2019, **18**, 1900892.
- P. V. Persson, J. Hafrén, A. Fogden, G. Daniel and T. Iversen, *Biomacromolecules*, 2004, **3**, 1097.
- C. Dubois, N. Herzog, C. Rüttiger, A. Geißler, E. Grange, U. Kunz, H.-J. Kleebe, M. Biesalski, T. Meckel, T. Gutmann, M. Gallei and A. Andrieu-Brunsen, *Langmuir*, 2017, **1**, 332.
- J. J. Mikolei, L. Neuenfeld, S. Paech, M. Langhans, M. Biesalski, T. Meckel and A. Andrieu-Brunsen, *Adv. Mater. Interfaces*, 2022, **19**, 2200064.
- M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051.
- C. Schlumberger and M. Thommes, *Adv. Mater. Interfaces*, 2021, **4**, 2002181.
- M. Kimura, Z.-D. Qi, H. Fukuzumi, S. Kuga and A. Isogai, *Cellulose*, 2014, **5**, 3193.
- T. Fujii, A. Ishii and M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol., A*, 1990, **2**, 231.
- (a) H. Zhu, Z. Jia, Y. Chen, N. Weadock, J. Wan, O. Vaaland, X. Han, T. Li and L. Hu, *Nano Lett.*, 2013, **7**, 3093; (b) S. Zhu, S. K. Biswas, Z. Qiu, Y. Yue, Q. Fu, F. Jiang and J. Han, *Prog. Mater. Sci.*, 2023, 101025; (c) T. Li, C. Chen, A. H. Brozena, J. Y. Zhu, L. Xu, C. Driemeier, J. Dai, O. J. Rojas, A. Isogai, L. Wågberg and L. Hu, *Nature*, 2021, **7844**, 47.
- (a) D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, A. Ayril, H. Amenitsch and F. Babonneau, *Chem. Mater.*, 2001, **5**, 1848; (b) C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty and L. Nicole, *Chem. Mater.*, 2008, **3**, 682; (c) G. J. Soler-Illia and P. Innocenzi, *Chemistry*, 2006, **17**, 4478; (d) C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 579.
- J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak and A. Cardona, *Nat. Methods*, 2012, **7**, 676.





---

## 5.4. Steuerung von Trocknungs- und Benetzungsprozessen in Baumwollpapieren über silicabasierte Beschichtungen

Eine gezielte Kontrolle der Wasserverteilung im Papier ist essenziell für die Verwendung als Hightech-Material. So setzt die Verwendung von Papier im Bereich der Soft Robotics als Aktuator ein kontrolliertes Expandieren und wieder Komprimieren über Faserquellung und -trocknung voraus.<sup>240,241</sup> Wohingegen für die Anwendung von Papier als Konstruktionsmaterial zum Beispiel als Fassadenverkleidung eingeführte Barrieren oder gerichteter Feuchtigkeitstransport in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit entscheidend sind. Ebenfalls von großem Interesse sind bioaktive Papiere, welche über die Immobilisierung von Biomolekülen wie zum Beispiel Enzymen im Bereich der Diagnostik und Sensorik verwendet werden können.<sup>242–244</sup> Alle drei Anwendungsbeispiele setzten eine Kontrolle der Wasserverteilung im komplett benetzten Zustand, während der Trocknung und der Kondensation voraus.

Zur Untersuchung des Einflusses von Silicabeschichtungen auf die Wasserverteilung während dem Benetzungsvorgangs, der Trocknung sowie bei der Wasserkondensation wurde SAXS wie auch gravimetrische Wasserdampfsorptions Messung mit kontrollierter Temperatur und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Mittels SAXS konnten bei vollständig mit Wasser gesättigten nicht modifizierten Baumwollpapieren sowohl „freies-“ wie auch „gebundenes-Wasser“ identifiziert werden. Dabei befindet sich das „freie-Wasser“ in den Faser-Faser Zwischenräumen und geht keine Wechselwirkung mit der Faser ein, wohingegen das „gebundene-Wasser“ sich an der Faseroberfläche sowie in der Faser befindet und mit den Hydroxylgruppen interagiert.<sup>245</sup> Mit einer dichten Silicabeschichtung wird die Papierfaser vor dem Eindringen des Wassers abgeschirmt. Durch die Abschirmung der Papierfaser mit der dichten Silicabeschichtung liegt im Papier kein „gebundenes-Wasser“, sondern nur „freies-Wasser“ vor. Der beobachtete abschirmende Effekt der dichten Silicabeschichtung stimmt mit den Ergebnissen der Fluidimbibitionsexperimente am CLSM überein, bei denen das imbibierte Fluid nur in den Faser-Faser Zwischenräumen lokalisiert wurde (Kapitel 5.1). Papiere mit einer mesoporösen Silicabeschichtung enthalten, im vollständig mit Wasser gesättigten Zustand, neben „freiem-“ und „gebundenem-Wasser“ auch sogenanntes „Silicamesoporen-Wasser“ in den Mesoporen der mesoporösen Silicabeschichtung.

Die unterschiedliche Verteilung von Wasser, wie auch das Vorhanden- oder Nichtvorhandensein von „freien-“, „gebundenen-“ oder „Silicamesoporen-Wasser“ wirkt sich auf den Trocknungsprozess aus. So zeigen nicht modifizierte und mit mesoporösem Silica beschichtete Baumwollpapiere einen zweistufigen Trocknungsprozess, wohingegen die Trocknung von mit dichtem Silica beschichteten Papieren ein einstufiger Prozess ist. Bei sowohl nicht modifizierten Papieren wie auch mit dichtem oder mesoporösem Silicabeschichtung besteht der erste Trocknungsschritt aus der Verdampfung des „freien-Wassers“. Erst nach der vollständigen Entfernung des „freien-Wassers“ verdampft das „gebundene-“ oder „Silicamesoporen-Wasser“, wobei zwischen „gebundenen-“ und „Silicamesoporen-Wasser“ nicht unterschieden werden kann.

---

Neben der Wasserverteilung bei vollständig mit Wasser gesättigten Papieren und deren Trocknung wurde die Wasseraufnahme über Kondensation bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit untersucht. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft von Papier wird bei allen relativen Luftfeuchtigkeiten Wasser adsorbiert, das sich in einer Gewichtszunahme der Probe auswirkt. Nicht modifiziertes Baumwollpapier nimmt sowohl bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % und 90 % geringfügig mehr kondensiertes Wasser auf, als Papiere mit dichter oder mesoporöser Silicabeschichtung. Interessanterweise führt die Aufnahme von kondensiertem Wasser zu keinen Strukturveränderungen, welche mittels SAXS detektiert und in Verbindung zu „freien-“ oder „gebunden-Wasser“ gebracht werden können. Nur bei Papieren mit einer mesoporösen Silicabeschichtung kann bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % das Kondensieren von Wasser in die Silicamesoporen und somit das Bilden von „Silicamesoporen-Wasser“ mittels SAXS beobachtet werden. Die Kondensation von Wasser in die Mesoporen der Silicabeschichtung nimmt mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit bis hin zur vollständigen Mesoporenfüllung durch Kondensation zu. Das Gleichgewicht zwischen „Silicamesoporen-Wasser“ und der umgebenden relativen Luftfeuchtigkeit stellt sich direkt ein, so dass die Menge an kondensiertem „Silicamesoporen-Wasser“ von der umgebenden relativen Luftfeuchtigkeit abhängig ist und nicht von der Messzeit. Eine Verlängerung der Messzeit zeigt keinen Unterschied in der Intensität des Bragg-Peaks und somit in der aufgenommenen Wassermenge. Es wurde dementsprechend gezeigt, dass durch silicabasierte Funktionalisierungen die Wasserverteilung und die Art des vorhandenen Wassers („freien-“, „gebundenen-“ und „Silicamesoporen-Wasser“) in Papier gezielt gesteuert werden kann. Dabei beeinflusst die Wasserverteilung direkt die in Papier auftretenden Trocknungsprozesse, welche einstufig für Papiere mit dichter Silicabeschichtung oder zweistufig für nicht modifizierte oder mit mesoporöser Silicabeschichtung sein können. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Silicabeschichtungen sich nicht signifikant auf die Wasseraufnahme bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu nicht modifizierten Baumwollpapieren auswirken.

*Mein Beitrag zu der Veröffentlichung beinhaltet, neben dem Verfassen des Manuskriptes, die Herstellung der silicabeschichteten Baumwollpapieren wie deren Untersuchung im Hinblick auf Benetzung- und Trocknungsprozessen mittels gravimetrischer Wasserdampfsorption und Kleinwinkel-Röntgenstreuung (in Kooperation mit Prof. Marcelo Ceolin, INIFTA, La Plata Argentinien). Der Forschungsaufenthalt in Argentinien wurde durch ein DAAD-Stipendium finanziert, welches von mir eingeworben wurde.*

*Prof. Markus Biesalski (Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) hat mit seiner fachlichen Expertise die Interpretation der erhaltenen Daten unterstützt.*

*Prof. Marcelo Ceolin (INIFTA-UNLAP, CONICET) hat die Durchführung wie auch die Interpretation der Kleinwinkel-Röntgenstreuungsversuche während meines DAAD finanzierten Aufenthaltes in seiner Gruppe in La Plata, Argentinien betreut.*

*Prof. Annette Andrieu-Brunsen hat das Projekt eingeworben, meine Arbeit kontinuierlich betreut und bei der Datendiskussion sowie der Konzeptualisierung und dem Verfassen des Manuskriptes mitgewirkt.*

---

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in Cellulose veröffentlicht:

J. J. Mikolei, M. Biesalski, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Local water management in cotton linter papers with silica-based coatings, **Cellulose**, 2024

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber in der elektrischen Version dieses Artikels (<https://doi.org/10.1007/s10570-024-05945-2>) verfügbar.

Publiziert von Springer Nature unter der *Creative Common Attribution 4.0 (CC BY 4.0) Unported Licence*.



# Local water management in cotton linter papers with silica-based coatings

Joanna J. Mikolei · Markus Biesalski ·  
Marcelo Ceolin · Annette Andrieu-Brunsen

Received: 26 January 2024 / Accepted: 4 May 2024  
© The Author(s) 2024

**Abstract** Paper with its mechanical strength as well as due to its microfluidic properties has emerged as an interesting sustainable material for future high-tech applications. Examples include paper-based sensors and actuators, paper-based construction materials and paper-based membranes. These examples have in common that a precise control of the water distribution inside the paper sheet during fluid water imbibition, water vapor adsorption, or drying affects the fluidic properties of the paper, which are crucial for its performance. Here silica-based coatings are applied to control the water distribution in the paper sheet during imbibition, adsorption and drying. By

using dense silica coatings, the fibers are shielded from water penetration which limits the water distribution into the fiber–fiber voids. Whereas with a mesoporous silica coating, mesopores can be inserted into the paper, providing an additional space for water imbibition and adsorption. Water location upon imbibition, adsorption and drying were investigated using small angle x-ray scattering and gravimetric water vapor adsorption. Thereby, water distribution upon imbibition and adsorption depends on the type of silica coating. In addition, the drying mechanism and water distribution during drying is as well determined by the silica-based coating. The obtained results allow to deduce design criteria for local water management in paper sheets.

---

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10570-024-05945-2>.

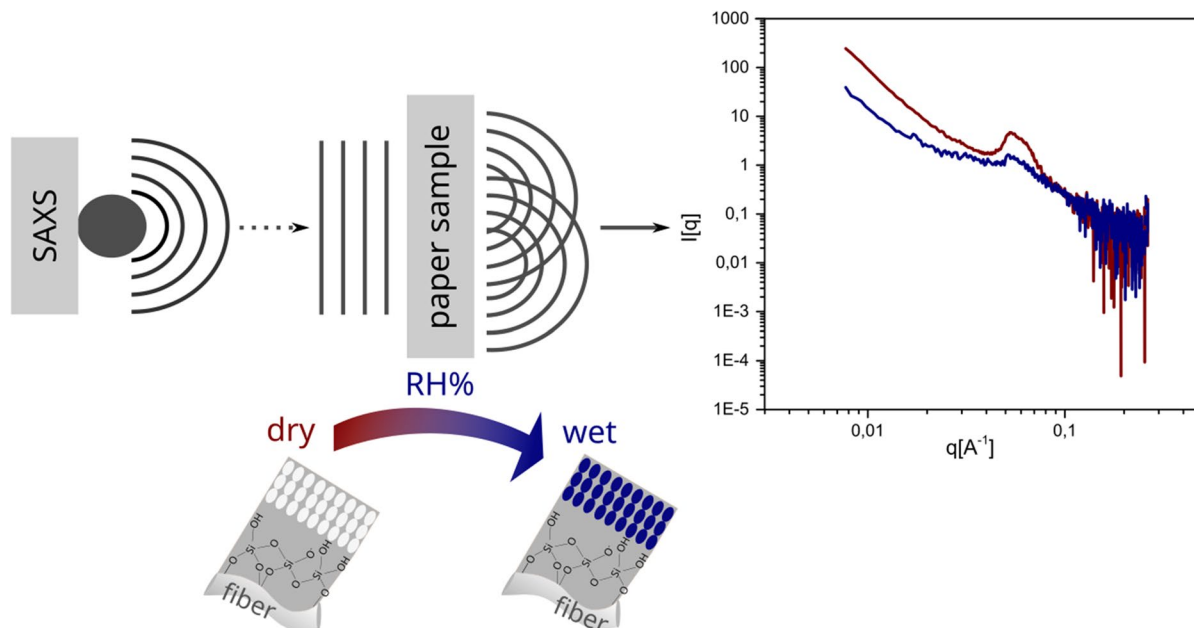
---

J. J. Mikolei · A. Andrieu-Brunsen (✉)  
Ernst-Berl Institut Für Technische Und Makromolekulare Chemie, Macromolecular Chemistry – Smart Membranes, Technische Universität Darmstadt, Peter-Grünberg-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany  
e-mail: [annette.andrieu-brunsen@tu-darmstadt.de](mailto:annette.andrieu-brunsen@tu-darmstadt.de)

M. Biesalski  
Ernst-Berl Institut Für Technische Und Makromolekulare Chemie, Macromolecular and Paper Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Peter-Grünberg-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany

M. Ceolin  
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata and CONICET, Diag. 113 y 64 (1900), La Plata, Argentina

## Graphical Abstract



**Keywords** Microfluidic · Cotton Linter Paper · Silica Coatings · Nanopores · Water Condensation and Drying

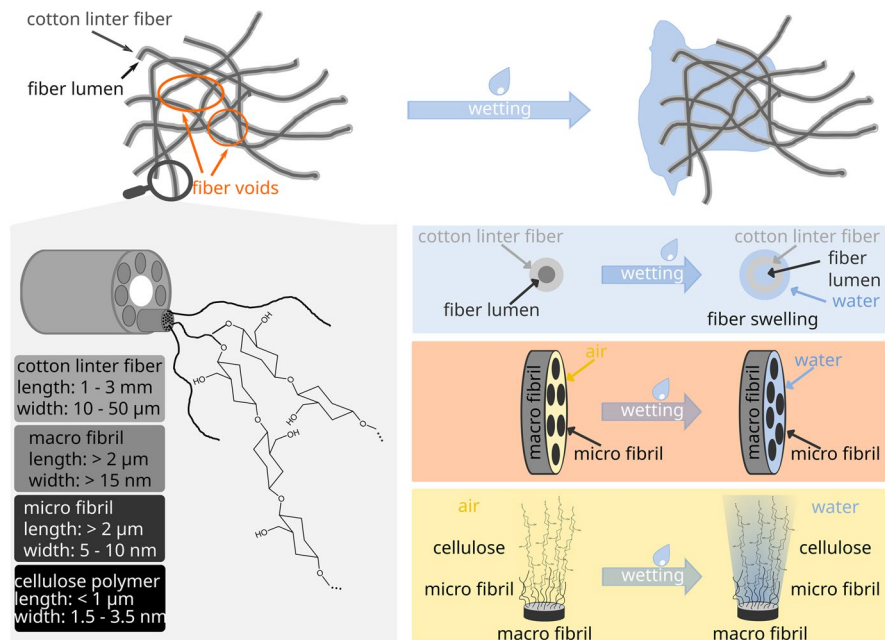
## Introduction

In the recent years paper-based materials underwent a transformation from a simple consumer material such as tissue paper or graphic paper toward a possible and future use as high-tech materials for construction, smart packaging, sensing, or actuator for soft robotics (Liu et al. 2021; Venkatesan et al. 2023; Li et al. 2019). The latter is driven by a rich and broad property-profile of paper which originates from a chemical complex and hierarchical paper fiber structure. Cotton linter fibers, for example, are 1 – 3 mm long and 10 – 50  $\mu\text{m}$  wide. They consist of macrofibrils (length > 2  $\mu\text{m}$ ; width > 15 nm), which in turn are composed of bundled microfibrils with a length larger than 2  $\mu\text{m}$  and a width between 5–10 nm. These microfibrils contain cellulose chains with a length less than 1  $\mu\text{m}$  and a width between 1.5 – 3.5 nm (Fig. 1) (Zhu et al. 2013, Zhu et al. 2023, Li et al. 2021). Due to this structural organization as well as the hydrogen

bonds between the fibers, cellulose-based materials are mechanically highly stable. In addition, fluid can be taken up and transported by capillary forces (Lee et al. 2016, Bedane et al. 2016, Dano and Bourque 2009, Chen et al. 2022, Klemm et al. 2005) Thereby, water uptake significantly affects the mechanical stability, as water screens the hydrogen bonds, causes fiber swelling, and can finally debond individual fibers which leads to a disintegration of the paper sheet. Paper intrinsic transport properties open the possibility for unidirectional moisture delivery which is of relevance for paper as a construction material or for paper in packaging applications (Shi et al. 2023, Bordenave et al. 2007). Fiber swelling and the related material expansion make paper a promising material for sustainable moisture-responsive actuators (Liu et al. 2021, Lee et al. 2016, Chen et al. 2022, Ryu et al. 2020). Up to now, the water distribution inside the paper on the fiber level is not well understood, although it is essential for the paper mechanical stability, fluid transport, and fiber swelling.

It has been reported that paper cellulose fibers adsorb water from water vapor (Sinquefeld et al. 2020). Adsorbed water vapor or imbibed liquid water is classified into ‘free-’ and ‘bound-water’ (Weise

**Fig. 1** Possible water location in unmodified cotton linter paper sheets upon complete wetting in contact with liquid water



et al. 1996, Samyn 2013, Bechtold et al. 2013). The bound water is subdivided into ‘freezing-’ and ‘non-freezing-water’ (Nakamura et al. 1981). This classification is based on the water location within the paper and its physical or chemical interaction with the cellulose fiber (Samyn 2013). ‘Free-water’ is located between the fibers, in the fiber lumen as well as in the pores of the fiber wall and forms no hydrogen bond with the hydroxyl groups of the fiber (Samyn 2013). ‘Freezing-’ and ‘non-freezing water’ instead is located close to the fiber surface and in the pores of the fiber wall (Samyn 2013, Nakamura et al. 1981). Thereby, ‘non-freezing water’ forms hydrogen bonds with the hydroxyl groups of the cellulose polymer chain which prevents the water from freezing. Below a critical pore size of 4 nm only ‘non-freezing water’ exist. Whereas in pores with a large size both bound water types, freezing and non-freezing water, have been reported (Nakamura et al. 1981). Mainly differential thermal calorimetry (DSC), nuclear magnetic resonance (NMR) or near-infrared hyperspectral imaging (NIR) are used to distinguish between ‘free-’ and ‘bound-water’ (Weise et al. 1996, Lovikka et al. 2018, Kaewnopparat et al. 2008, Heikkinen et al. 2006, Ogiwara et al. 1970, Ma et al. 2020). NIR imaging turned out to be a promising method to visualize the drying process. By using NIR imaging Ma et al. were able to follow the drying process in

lignocellulosic materials and to visualize changes in the water distribution of ‘free-’ as well ‘bound-water’ during drying (Ma et al. 2020). Analytical techniques used to date in this context, however, do not allow to extract information on the fiber structure during swelling and deswelling upon wetting and drying. Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) enables the hierarchical structure of cellulose fibers containing nanoscale sized units to be investigated under different ambient conditions (Martínez-Sanz et al. 2015). Penttilä et al. as well as Larsson et al. proposed analytical models for modelling SAXS data recorded from cellulose-based materials under dry and wet conditions with respect to the arrangement of the fibrils inside the cellulose fiber (Penttilä et al. 2019, Larsson et al. 2022).

Independently of the location of the water, the water amount decreases with increasing number of drying and rewetting steps (Weise et al. 1996, Samyn 2013). Jayme et al. explained this decrease in water amount upon drying and rewetting with a change in the fiber structure which they named hornification (Jayme 1944; Jayme and Hunger 1956). Lovikka et al. showed that during this hornification the fiber specific surface area decreases due to a collapse of the fiber intrinsic mesopores (Lovikka et al. 2016). Consequently, less water is adsorbed within subsequent water adsorption cycles upon increasing the

humidity (Lovikka et al. 2018, Lovikka et al. 2016). The change in the amount of adsorbed water due to the several drying and rewetting steps is expected also to influence the deformability of the paper due to less fiber swelling upon drying and rewetting, which impacts, for example, the motion of an actuator.

Here we present the first insights into local water distribution at the cellulose chain, the microfibril and the cellulose polymer during wetting and drying of model cotton linters paper sheets using SAXS. We show the possibility to tune the local water distribution by suppressing fiber swelling due to the control of ‘free-’ and ‘bound-water’ using different silica coatings on the paper fibers. Three different silica functionalization dependent drying mechanisms were observed. Silica-based coatings enable precise local water management in cotton linter papers which is of high-tech paper materials with possible applications as constructing material, smart packaging or as stimuli-responsive actuators.

## Materials and Methods

### Reagents

All chemicals and solvents were purchased from Merck and used as received.

### Paper Fabrication

For the preparation of lab-engineered paper substrates cotton linter fibers (curl: 18.7%, fibrillation degree: 1.6%, fines content: 37.1%) were used which were provided by the Eifeltor Mühle factory. The cotton linter pulp was refined in a Voith LR 40 laboratory refiner with an effective specific energy of 200 kWh t<sup>-1</sup>. From these pulp lab-engineered paper sheets with a grammage of 50 – 53 g m<sup>-2</sup> were fabricated using a conventional Rapid-Koethen hand sheet maker according to DIN 54358 and ISO 5269/2 in absence of additives and fillers.

### Dense and Mesoporous Sol–Gel Solutions

To prepare a mesoporous silica coating at cotton linter papers, a sol–gel solution containing TEOS as precursor and the micelle forming template Pluronic® F127 was prepared with the following molar

ratios: 1 TEOS:20 EtOH: 0.05 F127: 5 H<sub>2</sub>O: 0.01 conc. HCl. A dense silica coating was realized with the same chemicals in the same ratio but in the absence of the template F127. Before use, the freshly prepared sol–gel solution was stirred for 24 h at room temperature.

### Paper Functionalization

Dip coating was used to apply the silica in contact with fibers. Cotton linter papers with a length of 6 cm and a width of 2 cm were dipped into the sol–gel solution and withdrawn at a speed of 2 mm s<sup>-1</sup>. The dip-coating procedure was performed at a relative humidity of 50 ± 5% and a temperature of 25 ± 1 °C. To develop a mesoporous silica coating on the fiber, the samples were dipped in a sol–gel solution which contains the micelle forming template Pluronic® F127. For a dense silica coating on the fibers, the papers samples were dipped in a sol–gel solution without the micelle forming template. After dip coating, the cotton linter papers with a mesoporous silica coating were first aged for 1 h under the same humidity and temperature before undergoing thermal post-treatment. To form a dense silica coating aging was omitted and the samples were underwent thermal post-treatment directly. The post thermal treatment consisted of raising the sample temperature first to 60 °C in 10 min and then held at that temperature for 1 h followed by another increase of the temperature to 130 °C in 10 min. The final sample temperature of 130 °C was kept for 1 h before cooling down to room temperature. To remove template in the case of the mesoporous silica coating, an extraction was made in a 1 m acidic ethanol bath for 3 days.

### Small Angle X-Ray Acattering (SAXS)

Most of the SAXS experiments were performed in a XEUSS 1.0 SAXS setup (XENOCOS, Grenoble, France). Monochromatic X-rays ( $\lambda=0.15419$  nm) were produced with a GENIX 3D micro-focus tube. The incoming X-ray beam was collimated to have a size at sample position of 0.5 × 0.5 mm<sup>2</sup>. Scattered photons were detected using a PILATUS 100 K detector placed at  $D=2500$  mm sample to detector distance (calibrated using Silver Behenate as standard). For following the drying and the wetting process, a square paper samples with a dimension of

2.25 cm<sup>2</sup> was placed in a chamber with controlled humidity. A 15 µL water droplet was placed onto the paper sample and the SAXS measurements were started immediately after putting the drop. The drying process was followed for 15 min, recording one SAXS diagram every minute. Along the experiment, the relative humidity was set to 50 ± 5% using a humidity controller. Temperature of the samples were kept at 25 °C along all the experiments. Before starting every experiment, paper samples were dried at 100 °C for 1 h. Ultra low SAXS experiments (USAXS) were performed at the CATERETE beam line of the SIRIUS accelerator (Campinas, Brazil) as part of the project 20220451. The X-ray beam energy was at to 10 keV ( $\lambda=0.1239$  nm) and the sample-to-detector distance was either 28 m or 10 m (depending on q-range). X-ray beam attenuation was calculated using the signal available from a pin-diode placed in front of the scattering detector normalized to the count rate obtained in the absence of sample (around 20000 counts per sec) (see Figure S1).

### Vapor Sorption

Moisture sorption was measured using the SPSx-1µ Advance form ProUmid (ProUmid GmbH, Ulm, Germany). Samples with a disk shape and a diameter of 2.5 cm underwent adsorption (0% to 90% in 10% steps) and desorption (80% to 0% in 10% steps) at 25 °C. The overall measuring time was 4 days with an equilibration time of 40 min for each relative humidity. For the evaluation of the moisture sorption measurements, the sample weight was plotted against the corresponding humidity after reaching equilibrium.

## Results and Discussion

### Structural changes and water distribution inside cotton linter papers upon drying with and without silica functionalization

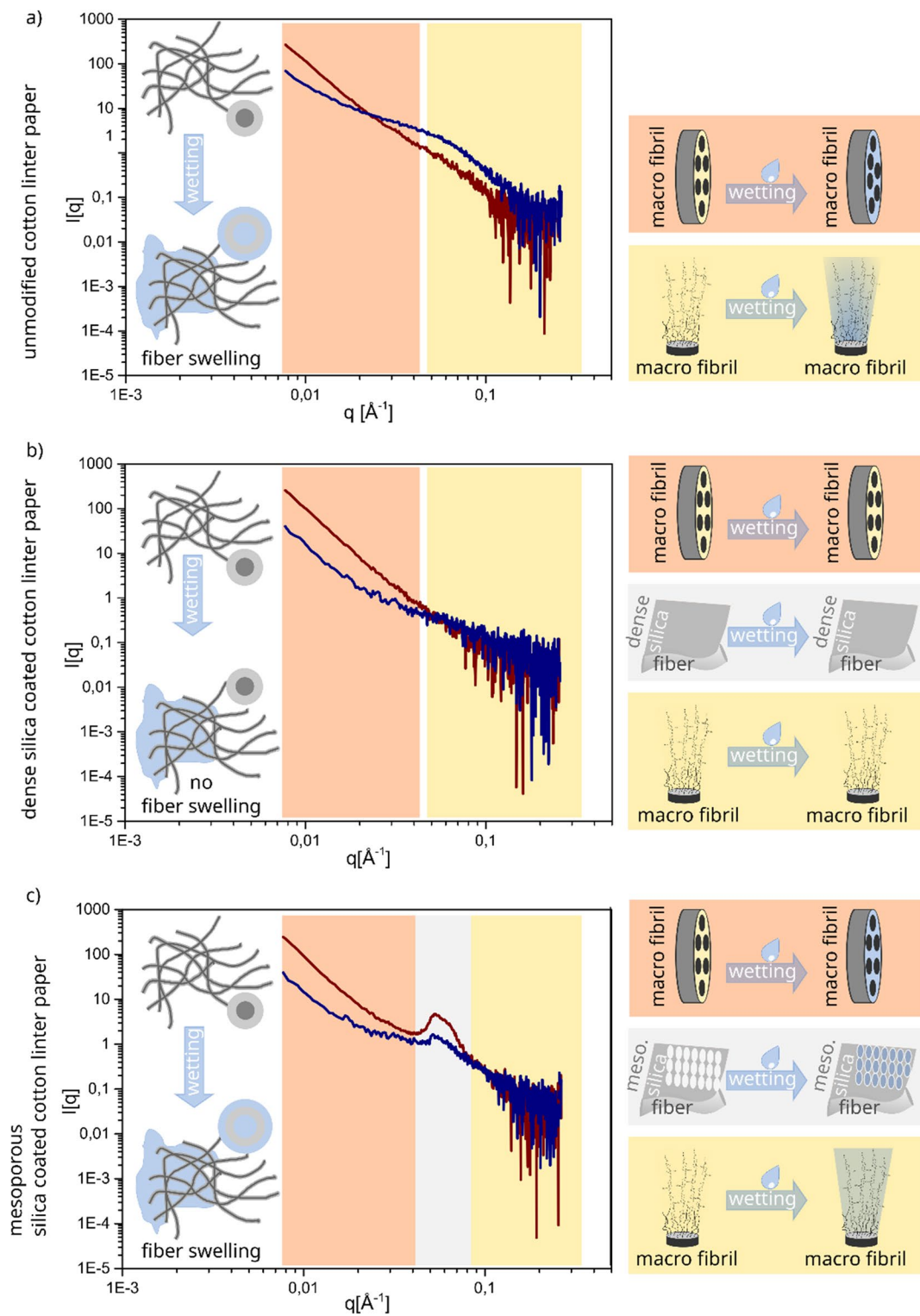
To investigate the drying and wetting processes in cotton linter paper as well as the water distribution upon condensation in dependence of the relative humidity, cotton linter paper sheets were modified with dense and mesoporous silica coatings. To obtain a mesoporous silica coating, a paper sheet was dip coated into a sol-gel solution containing the

mesopore forming template Pluronic® F127 and the silica precursor TEOS. Dense silica coatings were realized using TEOS in acidic ethanol without adding mesopore forming template. Dip-coating was performed at a relative humidity of 50% ± 5% and a temperature of 25 °C ± 1 °C. The control of the environmental conditions is of great importance because the evaporation induced self-assembly of the mesopore forming template is highly affected by the solvent evaporation rate, the template concentration, and the paper intrinsic fluid transport velocity as we demonstrated in a previous study (Mikolei et al. 2022, Mikolei et al. 2023). After dip-coating the paper sheet was aged for one hour under the environmental conditions used for dip-coating followed by a thermal post-treatment with the final temperature of 130 °C. The thermal post-treatment facilitates the hydrolysis and condensation reaction of the silane precursor and thus silica network formation. For the mesoporous silica coating the template was extracted after the thermal post-treatment using a 0.01 M acidic ethanol bath for 3 days.

When completely wetting cotton linter paper sheets, water can be located within the fibers (Fig. 1 lower part) as well as between the fibers (Fig. 1 upper part). Water being located within the fibers can be located within the different structural units of a fiber such as the lumen or the macro-, or micro fibrils. SAXS measurements allow to distinguish between water being located within the micro fibril and the cellulose polymer. Thus, a precise understanding of water distribution at the fiber level can be obtained.

In order to discuss the SAXS results obtained from paper samples, both, during water uptake and release, SAXS diagrams were normalized to take into account the changes in signal attenuation due to the presence of water inside the paper structure (following the procedure described in the section Materials and Methods). Beyond the attenuation produced by water into X-ray beam, the temporal evolution of the water content forces us to take into account the differential effects on the attenuation of the beam. In order to verify our models, the attenuation obtained for fully wet samples (0.3) was in fair agreement with the value calculated using a linear combination of the attenuation calculated for pure cellulose and water assuming a 12% w/w amount of water (0.31). Calculations were performed using the algorithm implemented by The Center of X-ray





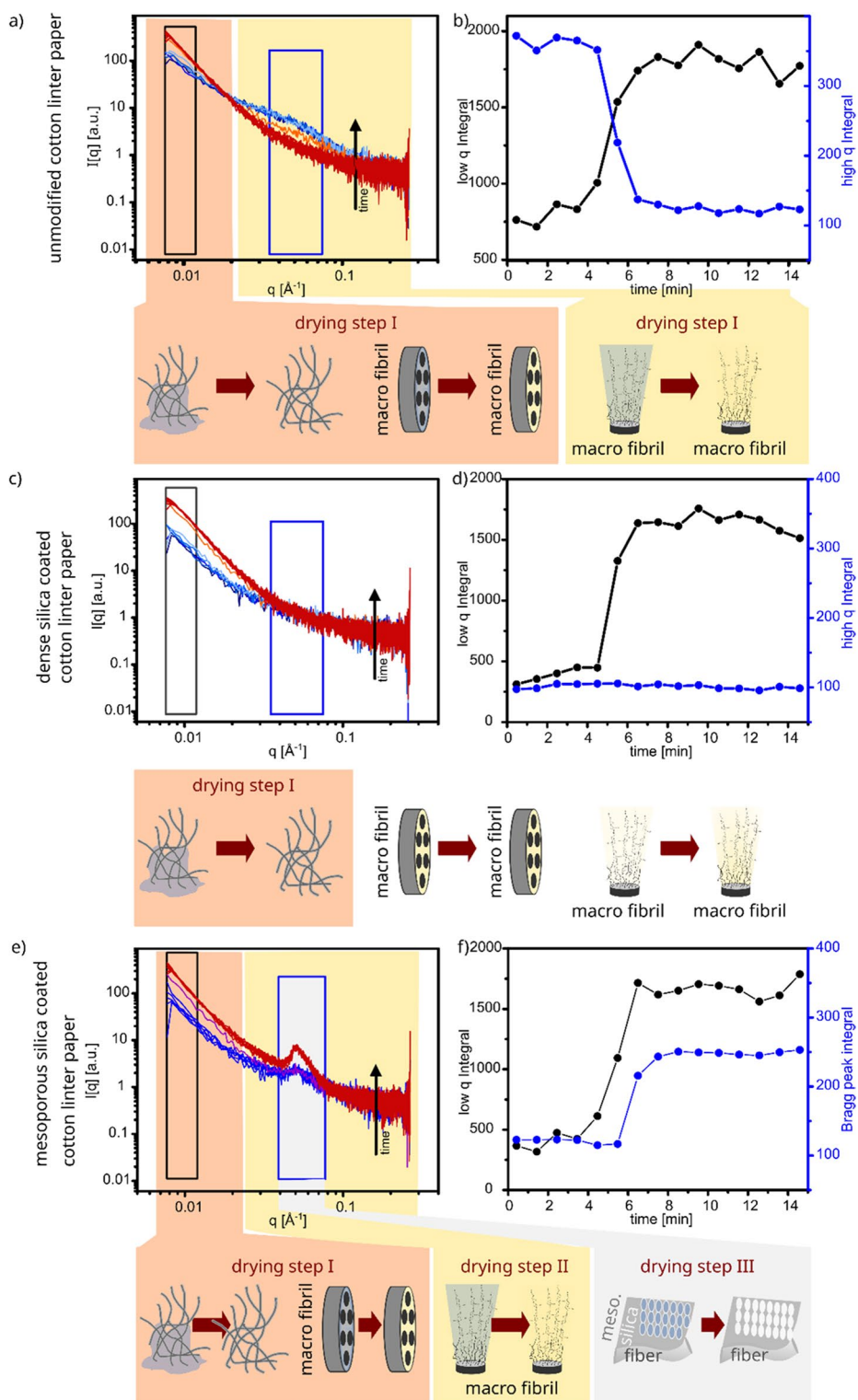
◀**Fig. 2 a** SAXS measurements of unmodified cotton linter paper in dry and wet state with the correlation of the water location on microfibril and cellulose polymer size range. **b** SAXS measurement of dry and wet dense silica coated cotton linter paper, showing the shielding property of the dense silica coating which hinders water to penetrate the fibers. **c** SAXS measurements of cotton linter paper with mesoporous silica coating in dry and wet state, showing that water is located at the complete fiber and enters the pores of the coating

Optics ([https://henke.lbl.gov/optical\\_constants/filte r2.html](https://henke.lbl.gov/optical_constants/filte r2.html)). Figure S1 also shows a typical attenuation curve corresponding to the drying of unmodified paper. Hereinafter, SAXS results should be interpreted as attenuation normalized SAXS results.

The SAXS measurements of unmodified, dry cotton linter papers show a constant intensity decrease in the range between  $0.08 \text{ nm}^{-1}$  and  $3 \text{ nm}^{-1}$  (Fig. 2 a red). This range in scattering vector is correlated to structures with a size between 2 and 80 nm, which corresponds to microfibrils and the cellulose polymer in the cotton linter paper (Fig. 2 a red). The constant decrease of the intensity with increasing scattering angle indicates the absence of any preferential orientations of the cellulose polymer and the microfibrils inside the unmodified cotton linter paper under dry conditions. Upon wetting a  $2.25 \text{ cm}^2$  cotton linter paper sheet with a  $15 \mu\text{L}$  water droplet, two main changes in the SAXS measurement as compared to the dry state (Fig. 2 a blue) are observed: firstly, in the low  $q$  region (below  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ) the intensity decreased with increasing scattering angle as a result of the contrast reduction due to the filling of the fiber–fiber voids and the intersection between the microfibrils inside the macrofibril with so-called free-water (Figure S2) (Weise et al. 1996, Samyn 2013); secondly, in the high  $q$  region, above  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ , an intensity increase with increasing scattering angle was observed indicating an increase in the contrast due to the interplay of the so-called bound water with the cellulose polymers and the swelling of the microfibrils (Fig. 2 a blue) (Weise et al. 1996, Samyn 2013). Consequently, SAXS data of unmodified cotton linter papers show that upon contact with liquid water the voids between the cotton linter fibers as well as the intersection between the microfibril are filled with water. Resulting in swelling of the macrofibrils and an interaction between the water and the cellulose polymer occurs.

Interestingly, no structural changes were detected, when comparing dry dense silica-coated with the unmodified, dry cotton linter paper. The intensity of the SAXS data decreases with increasing scattering angle as observed for the unmodified cotton linter paper (Fig. 2 b red). Immediately after wetting with a  $15 \mu\text{L}$  water droplet the dense silica coated paper sheet, the SAXS diagram show a constant decrease in the intensity along the complete scattering angle range. Thereby, the intensity of the SAXS measurement from the wet sample is lower in the range of  $0.08$  to  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$  due to the presence of ‘free-water’ (Fig. 2 b red and blue). For a  $q$  value of  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  and with further increasing scattering angle identical SAXS data are observed for dry and wet dense silica coated cotton linter paper. This is caused by an equal contrast which indicates the absence of interaction between water and the cellulose polymer as well the absence of fiber swelling. Consequently, the dense silica coating seems to shield the cellulose fibers from water penetration and thus prevents the swelling of the cellulose fibers. Accordingly, no ‘bound-water’ was detected and water is exclusively located in the fiber–fiber voids as ‘free-water’ (Fig. 2 b). This observation by SAXS is in accordance with characterization of liquid water imbibition by confocal laser scanning microscopy (CLSM) indicating water only in the fiber–fiber voids and the suppression of fiber swelling when applying a dense silica coating at the cotton linter paper as we investigated in our previous studies (Mikolei et al. 2022).

Mesoporous silica coated; dry cotton linter paper shows a Bragg peak at  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  which is attributed to the regularly arranged mesopores. A mesopore distance of  $\sim 12.3 \text{ nm}$  has been deduced (Fig. 2 c red) and already described in our previous study (Mikolei et al. 2023). When wetting the mesoporous silica coated paper with water, the fiber–fiber voids are filled with ‘free-water’ as well as with ‘bound-water’ which interacts with the cellulose polymer and also fiber swelling occurs. The presence of ‘free-water’ and ‘bound-water’ are indicated by the reduced intensity of the SAXS measurement for scattering angles larger than  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  and the slight increase in the intensity at scattering angle larger than  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$  as compared to the dry mesoporous silica coated sample (Fig. 2 c blue). In addition, water is present within the mesopores as indicated by the decreased intensity of the Bragg peak due



◀**Fig. 3** SAXS measurements of unmodified cotton linter paper (a), dense silica (c) and mesoporous silica coated paper (e) which were taken during the drying process every minute for 15 min. In the upper part of the SAXS measurements the correlated fiber structure units are mentioned. Gray and blue boxes indicate the area from which the integrals were determined for integral depended illustration of the drying process from unmodified (b), dense silica (d) and mesoporous silica coated cotton linter paper (f)

to electronic density matching. In the following, the water inside the mesopores of the silica coating (Fig. 2 c), is called ‘mesopore-water’.

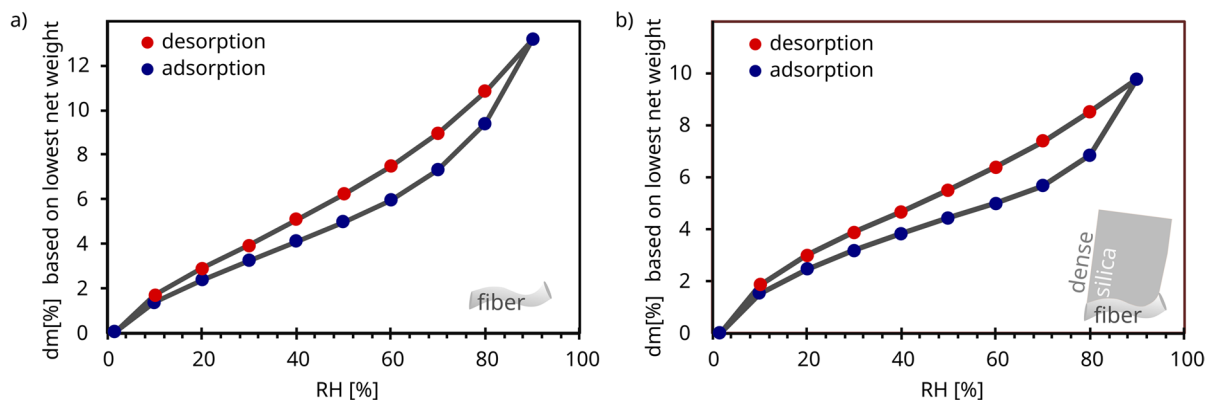
In addition to the fluid water distribution, the three differently silica-functionalized paper sheets differ in their drying mechanisms due to the varying water distribution. To investigate the drying process, the completely wetted, unmodified cotton linter paper sheets and the dense- as well as the mesoporous silica coated cotton linter paper sheets ( $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ ) were characterized upon increasing drying time using SAXS in transmission mode. A first SAXS measurement was recorded directly after the 15  $\mu\text{L}$  water deposition as well as every minute up to 15 min. To ensure constant conditions, the measurements were performed at a relative humidity of  $50\% \pm 5\%$  and a temperature of  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Unmodified and mesoporous silica coated cotton linter paper sheets show a two-step drying process: first the so-called ‘free-water’ evaporates, subsequently the ‘bound-water’ evaporates in the second step (Fig. 3 a, and e). Dense silica coated cotton linter papers, which only contain free water, show a one-step drying process upon evaporation of the so-called ‘free-water’ (Fig. 3 c). The first step within the drying process of removing the ‘free-water’ seems to be identical for all paper sheets independently of their modification. Thereby, water evaporation is deduced from the intensity increase for scattering angles below  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  until the scattering intensity adapts to the SAXS curve of the dry paper (Fig. 3 a, c, and e). This is observed after 7 min of drying independently of the paper modification (Fig. 3 b, d, and f). While drying, the integral of the area below the SAXS intensity measurement curve, representing the ‘free-water’ (Fig. 3 a, c, and e black box), increases due to the evaporation of the ‘free-water’. The strongest increase in the integral intensity occurs between 4 and 7 min. After 8 min a complete removal of the ‘free-water’ was observed which is reflected in a nearly constant value of the integral (Fig. 3 b, d, and f black box).

The second step of the drying process is ascribed to the evaporation of so-called ‘bound-water’ and is thus only observed for unmodified and mesoporous silica coated paper sheets (Fig. 3 a, b, e, and f). Thereby, the intensity of the SAXS measurement in the scattering angle larger than  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  decreased for drying times longer than 7 min until the SAXS measurement for a dry sample is reproduced (Fig. 3 a, and e). For unmodified paper as well the integral intensity which represents the ‘bound-water’ decreases (Fig. 3 b blue) after 5 min of drying. The ‘bound-water’ in unmodified paper is fully removed after 8 min indicated by reaching a constant value of the integral depicting the ‘bound-water’. In mesoporous silica coated paper sheets the ‘mesopore-water’ evaporates together with the ‘bound-water’ during this second drying step. Due to the overlapping areas ascribed to the mesopores inside the coating (Bragg-Peak at  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ) and the cellulose polymer (scattering angle larger  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ ) in the SAXS measurement, the removal of ‘bound-’ and ‘mesopore-water’ cannot be totally distinguished in mesoporous silica coated papers. The evaporation of the ‘mesopore-water’ is represented by the increase in the intensity of the Bragg peak upon drying. Due to the decrease in the electron density inside the pores which results in a higher contrast and is clearly shown in the increase of the integral representing the ‘mesopore-water’ after 6 min of drying under the applied conditions (Fig. 3 e, and f).

The observed different water types in cotton linter paper sheets and the step wise evaporation of these different water types clearly underline the influence of the hierarchical paper structure and indicates possibilities for humidity-dependent local water management in paper sheets.

#### Water vapor adsorption in different silica coated cotton linter paper

Besides controlling fluid water distribution in paper, water management in paper sheets needs understanding and regulation of local water vapor adsorption and condensation. Interestingly SAXS measurements of unmodified and dense silica coated paper sheets at 95% relative humidity do not show structural changes which are correlated to ‘free-’ and ‘bound-water’ (Figure S3). This is unexpected because with gravimetric water vapor adsorption weight gain starting at 10% relative humidity is detected. At a relative



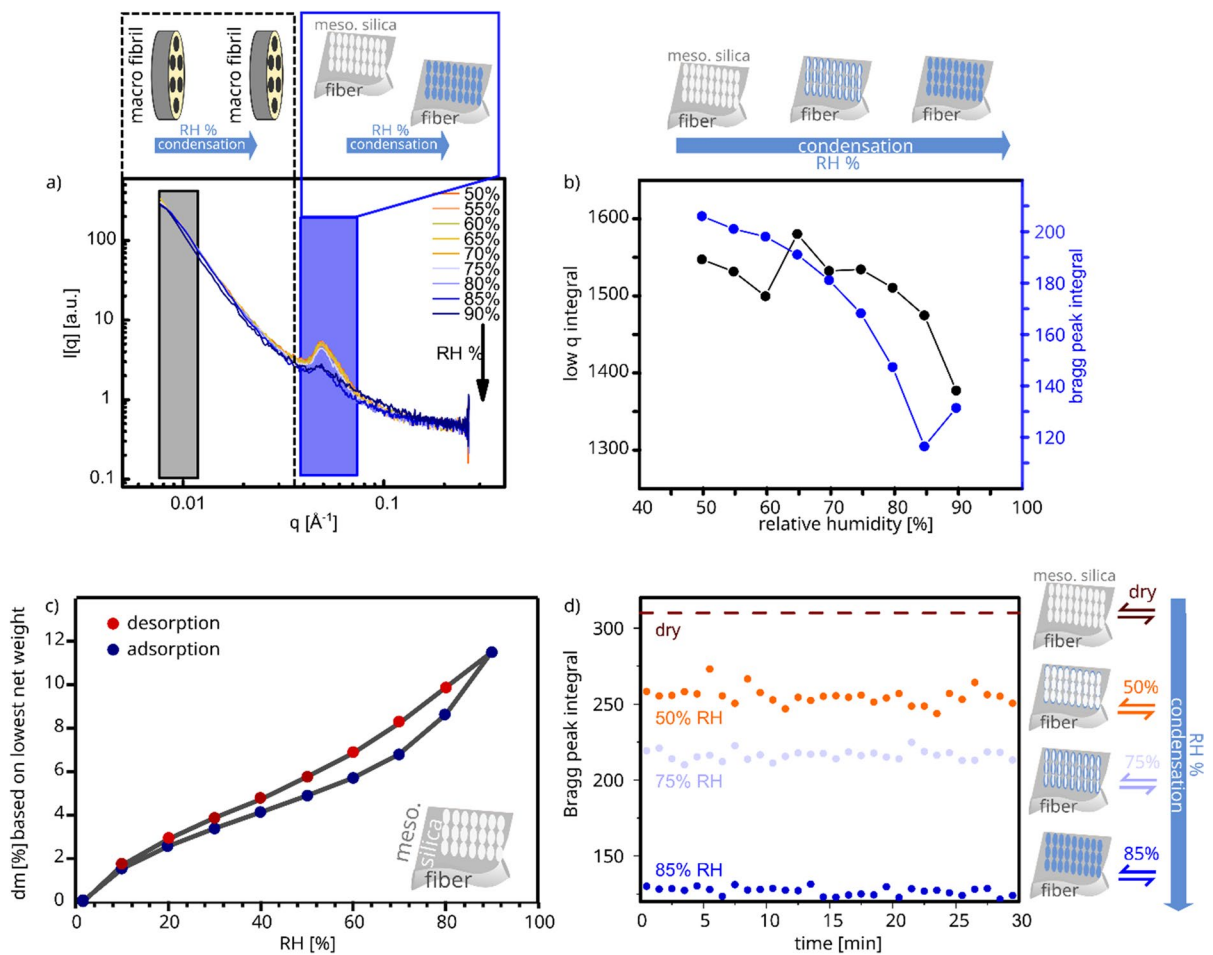
**Fig. 4** Water vapor adsorption (red circles) and desorption (blue circles) isotherms in the range of 0% to 90% relative humidity for unmodified (a) and dense silica coated (b) cotton linter paper

humidity of 50% a total weight gain of 5 wt% for unmodified and 4 wt% for dense silica coated papers as compared to the dry sample weight is obtained (Fig. 4 a and b). By increasing the relative humidity from 50 to 90% a total weight gain of 13 wt% for unmodified and 10 wt% for dense silica coated paper was detected (Fig. 4). Thereby, the different amount of adsorbed water may have different origins. It may be affected by the provided surface area. Unmodified cotton linter paper has a specific surface area of  $1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , which is slightly larger than the specific surface area of  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for dense silica cotton linter paper sheets for unmodified cotton linter (Mikolei et al. 2023). Another explanation might be the suppression of fiber swelling and thus the absence of ‘bound-water’ and different water locations within the paper sheet due to the dense silica coating. For unmodified as well as with dense silica coated paper the amount of adsorbed water at a relative humidity of 95% is not sufficient to obtain structural changes visible by SAXS corresponding to ‘free-’ or ‘bound-water’ (Figure S3).

Using SAXS the condensation of water vapor into the mesopores and thus the formation of ‘mesopore-water’ in mesoporous silica coated paper sheets is observed (Fig. 5 a). At a relative humidity of 50% condensation of water vapor into the mesopores starts as deduced from the Bragg peak intensity decrease at  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ . Because of the higher electron density resulting in contrast matching due to the water condensation inside the mesopores of the silica coating a Bragg peak

intensity decrease is observed. With a further increase of the relative humidity above 50% water continues condensing into the mesopores until completely filled mesopores are obtained, which results in the almost complete disappearance of the Bragg peak due to index matching at the relative humidity of 90% (Fig. 5 a). It must be noted that no change in the integral intensity of the Bragg peak was observed over time by keeping a specific relative humidity of 50%, 75% or 85% for 30 min (Fig. 5 d) indicating that the water adsorption and condensation into the mesopores is faster than the duration of the experiment.

The formation of only ‘mesopore-water’ by increasing the relative humidity is clearly confirmed through the decrease of the integrals below the Bragg peak (Fig. 5 b blue) while the integral related to ‘free-water’ stays constant indicating the absence of ‘free-water’ for increasing relative humidity (Fig. 5 b black). In addition to ‘mesopore-water’ the water content in the paper increases due to water vapor adsorption which results in a total weight gain of 5 wt% at a relative humidity of 50% and 11 wt% at the relative humidity to 90% (Fig. 5 c). This total weight gain is slightly below the one for unmodified cotton linter paper of 13 wt% (Fig. 4 a, and 5 c), even though mesoporous silica coated papers have additional ‘mesoporous-water’. Also, the specific surface area of mesoporous silica coated cotton linter paper is 13-times larger than the one for unmodified paper (Mikolei et al. 2023).



**Fig. 5** a) SAXS measurements of mesoporous silica coated cotton linter paper which were exposed to relative humidity in a range of 50% to 90% in 5% steps. The areas, which were taken for the integrals are highlighted with a black and a blue box and plotted in dependence of the relative humidity in b). c) Water vapor adsorption (red circles) and desorption (blue circles) isotherms in the range of 0% to 90% relative humidity for mesoporous silica coated cotton linter paper. d) integrals below the Bragg peak of SAXS measurements taken at dry condition and at 50%, 75% and 85% relative humidity every one minute

## Conclusion

Using SAXS and water vapor adsorption measurements mechanistic insights into wetting, drying, and water condensation in cotton linter paper with and without dense and mesoporous silica functionalization was obtained. Using SAXS, three types of water were detected: so-called ‘free-water’, located in the fiber–fiber voids, in the macrofibrils between the microfibrils, and is present in unmodified, dense and in mesoporous silica modified cotton linter paper sheets; so-called ‘bound-water’, which interacts with the cellulose polymer and which could not be detected in dense silica modified cotton

linter paper; finally, ‘mesopore-water’, detected in mesoporous silica functionalized cotton linter paper. ‘Mesopore-water’ is located within the silica mesopores as indicated by changes in the Bragg peak. ‘Free-’ as well as ‘bound-water’ are present in unmodified cotton linter paper when they are in contact with liquid water. In the dense silica coated paper only ‘free-water’ exists which is attributed to the shielding effect of the coating which prevents the penetration of water molecules into the fiber. In mesoporous silica functionalized cotton linter paper, all three types of water are present. Furthermore, the type of water present and the hierarchical paper structure influences the drying process.

Firstly, the so-called ‘free-water’ evaporates. Secondly, the so-called ‘bound-’ and ‘mesopore water’ evaporates. Consequently, a two-step drying process is observed for wetted unmodified and mesoporous silica functionalized cotton linter paper. For dense silica coated paper sheets water is not able to penetrate the cotton linter fiber and thus only ‘free-water’ is present resulting in a one-step drying process.

Water vapor adsorption experiments performed gravimetrically as well as using SAXS measurements show a water uptake and the filling of the mesoporous inside of the silica coating due to water vapor absorption at different relative humidity. Thereby no ‘free-’ or ‘bound-water’ was detected as for liquid water contact in unmodified, dense, and mesoporous silica coated cotton linter paper, even when being deposited under high relative humidity of 95% overnight. Starting from a relative humidity of 50% water condenses into the silica mesopores up to pore filling and thus so-called ‘mesopore-water’ is generated.

Consequently, the local water distribution can be tuned by the silica coating and the relative humidity. In addition, liquid water can be generated into mesoporous silica coated paper even if only in contact with water vapor by using the effect of water vapor condensation in nanoscale pores. The gained insights on water distribution and especially the possibility of binding liquid water upon water condensation in mesopores of mesoporous silica coated paper sheets offers fully new possibilities in the context of paper as a construction and food packaging or as an actuator using moisture as external stimulus-trigger.

**Acknowledgements** The author would like to thank Christiane Helbrecht and Prof. S. Schabel (Technische Universität Darmstadt/PMV) for the support with refining the fiber material and the paper production process. In addition, the authors thank Prof. O. Azzaroni for the opportunity to work in his research group at INIFTA in La Plata Argentina.

**Author contributions** J.M. conducted the experiments, analyzed data, wrote the manuscript.

M.C. supervised SAXS experiments and related data evaluation and Figure generation together, Manuscript section writing with J.M. in INIFTA, La Plata, Argentina.

M.B. supported the discussion related to paper and provided access to equipment for paper fabrication.

AAB wrote the project proposal, secured funding, supervised the PhD thesis of J.M., supported experiment design, data evaluation, figure design, manuscript writing all authors reviewed the manuscript.

**Funding** Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL. The authors kindly acknowledge the financial support by the German Research Foundation (DFG) in the project AN1301/8. The SFB 1194 as well as the DAAD are acknowledged for supporting the research stay at the Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLAP/CONICET) in La Plata, Argentina in where the SAXS experiments were performed. MC is a staff member of CONICET Argentina. MC wants to acknowledge partial financial support from CNPEN (Brazil) under project 20220451.

**Data availability** The datasets and materials used in the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

**Declarations**

**Ethical approval** Not applicable.

**Conflict of interest** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article’s Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article’s Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

## References

- Bechtold T, Manian AP, Öztürk HB, Paul U, Sirok B, Sirok J, Soliman H, Ltt Vo, Vu-Manh H (2013) Ion-interactions as driving force in polysaccharide assembly. *Carbohydr Polym* 93:316–323. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.064>
- Bedane AH, Eic M, Farmahini-Farahani M, Xiao H (2016) Theoretical modeling of water vapor transport in cellulose-based materials. *Cellulose* 23:1537–1552. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0917-y>
- Bordenave N, Grelier S, Pichavant F, Coma V (2007) Water and Moisture Susceptibility of Chitosan and Paper-Based Materials: Structure-Property Relationships. *J Agric Food Chem* 55:9479–9488. <https://doi.org/10.1021/jf070595i>

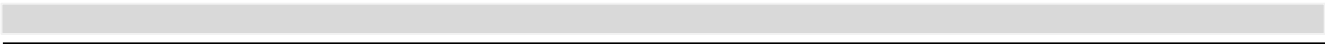
- Chen W, Sun B, Biehler P, Zhang K (2022) Cellulose-Based Soft Actuators. *Macromol Mater Eng* 307:2200072. <https://doi.org/10.1002/mame.202200072>
- Dano ML, Bourque JP (2009) Deformation behavior of paper and board subjected to moisture diffusion. *Int J Solids Struct* 46:1305–1316. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2008.10.035>
- Heikkinen S, Alvilä L, Pakkanen TT, Saari T, Pakarinen P (2006) NMR imaging and differential scanning calorimetry study on drying of pine, birch, and reed pulps and their mixtures. *J Appl Polym Sci* 100:937–945. <https://doi.org/10.1002/app.23051>
- Jayme G (1944) Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoff. *Wochenblatt Papierfabrik* 6:187–194
- Jayme G, Hunger G (1956) Verhornungserscheinungen an Cellulosefaserstrukturen in elektronenoptischer Sicht. *Monatshefte Für Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften* 87:8–23. <https://doi.org/10.1007/BF00903586>
- Kaewnopparat S, Sansernluk K, Faroongsarn D (2008) Behavior of freezable bound water in the bacterial cellulose produced by *Acetobacter xylinum*: An approach using thermoporosimetry. *AAPS PharmSciTech* 9:701–707. <https://doi.org/10.1208/s12249-008-9104-2>
- Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A (2005) Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff. *Angew Chem* 117:3422–3458. <https://doi.org/10.1002/ange.200460587>
- Larsson PT, Stevanic-Srnđovic J, Roth SV, Söderberg D (2022) Interpreting SAXS data recorded on cellulose rich pulps. *Cellulose* 29:117–131. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04291-x>
- Lee M, Kim S, Kim HY, Mahadevan L (2016) Bending and buckling of wet paper. *Phys Fluids* 28:042101. <https://doi.org/10.1063/1.4944659>
- Li H, He Y, Yang J, Wang X, Lan T, Peng L (2019) Fabrication of food-safe superhydrophobic cellulose paper with improved moisture and air barrier properties. *Carbohydr Polym* 211:22–30. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.107>
- Li T, Chen C, Brozena AH, Zhu JY, Xu L, Driemeier C, Dai J, Rojas OJ, Isogai A, Wagberg L, Hu L (2021) Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. *Nature* 590:47–56. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-03167-7>
- Liu Y, Shang S, Mo S, Wang P, Yin B, Wei J (2021) Soft actuators built from cellulose paper: A review on actuation, material, fabrication, and applications. *J Sci: Adv Mater Dev* 6:321–337. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.06.004>
- Lovikka VA, Khanjani P, Väisänen S, Vuorinen T, Maloney TC (2016) Porosity of wood pulp fibers in the wet and highly open dry state. *Microporous Mesoporous Mater* 234:326–335. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.032>
- Lovikka VA, Rautkari L, Maloney TC (2018) Changes in the hygroscopic behavior of cellulose due to variations in relative humidity. *Cellulose* 25:87–104. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1570-9>
- Ma T, Inagaki T, Tsuchikawa S (2020) Rapidly visualizing the dynamic state of free, weakly, and strongly hydrogen-bonded water with lignocellulosic material during drying by near-infrared hyperspectral imaging. *Cellulose* 27:4857–4869. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03117-6>
- Martínez-Sanz M, Gidley MJ, Gilbert EP (2015) Application of X-ray and neutron small angle scattering techniques to study the hierarchical structure of plant cell walls: A review. *Carbohydr Polym* 125:120–134. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.010>
- Mikolei JJ, Neuenfeld L, Paech S, Langhans L, Biesalski M, Meckel T, Andrieu-Brunsen A (2022) Mechanistic Understanding and Three-Dimensional Tuning of Fluid Imbibition in Silica-Coated Cotton Linter Paper Sheets. *Adv Mater Interfaces* 9:2200064. <https://doi.org/10.1002/admi.202200064>
- Mikolei JJ, Richter D, Pardehkhorrām R, Helbrecht C, Schabel S, Meckel T, Biesalski M, Ceolin M, Andrieu-Brunsen A (2023) Nanoscale pores introduced into paper via mesoporous silica coatings using sol-gel chemistry. *Nanoscale* 15:9094–9105. <https://doi.org/10.1039/D3NR01247F>
- Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H (1981) Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry. *Text Res J* 51:607–613. <https://doi.org/10.1177/004051758105100909>
- Ogiwara Y, Kubota H, Hayashi S, Mitomo N (1970) Temperature dependency of bound water of cellulose studied by a high-resolution NMR spectrometer. *J Appl Polym Sci* 14:303–309. <https://doi.org/10.1002/app.1970.070140204>
- Penttilä PA, Rautkari L, Österberg M, Schweins R (2019) Small-angle scattering model for efficient characterization of wood nanostructure and moisture behavior. *J Appl Crystallogr* 52:369–377. <https://doi.org/10.1107/S1600576719002012>
- Ryu J, Mohammadifar M, Tahernia M, Chun H, Gao Y, Choi S, (2020) Paper Robotics: Self-Folding, Gripping, and Locomotion. *Adv Mater Technol* 5:1901054. <https://doi.org/10.1002/admt.201901054>
- Samyn P (2013) Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications. *J Mater Sci* 48:6455–6498. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7519-y>
- Shi W, Bai H, Cao M, Wang X, Ning Y, Li Z, Liu K, Jiang L (2023) Unidirectional Moisture Delivery via a Janus Photothermal Interface for Indoor Dehumidification: A Smart Roof. *Advanced Science* 10:2301421. <https://doi.org/10.1002/advs.202301421>
- Sinquefield S, Ciesielski PN, Li K, Gardner DJ, Ozcan S (2020) Nanocellulose Dewatering and Drying: Current State and Future Perspectives. *ACS Sustain Chem Eng* 8:9601–9615. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01797>
- Venkatesan S, Afroz M, Navaratnam S, Gravina R (2023) Circular-Economy-Based Approach to Utilizing Cardboard in Sustainable Building Construction. *Buildings* 13:181. <https://doi.org/10.3390/buildings13010181>
- Weise U, Maloney T, Paulapuro H (1996) Quantification of Interaction of Water in Different States with Wood Pulp Fibres. *Cellulose* 3:189–202. <https://doi.org/10.1007/BF02228801>
- Zhu H, Jia Z, Chen Y, Chen Y, Weadock N, Wan J, Vaaland O, Han X, Li T, Hu L (2013) Tin Anode for Sodium-Ion Batteries Using Natural Wood Fiber as a Mechanical Buffer



and Electrolyte Reservoir. *Nano Lett* 13:3093–3100. <https://doi.org/10.1021/nl400998t>

Zhu S, Kumar Biswas S, Qiu Z, Yue Y, Fu Q, Jiang F, Han J (2023) Transparent wood-based functional materials via a top-down approach. *Prog Mater Sci* 132:101025. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101025>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



---

## 5.5. Kontrollierte Einstellung von Fluidtransport in Baumwollfäden über die Verwendung von silicabasierte Beschichtungen

Baumwollfäden besitzen aufgrund ihres strukturellen Aufbaus, ähnlich wie Papiere, einen intrinsischen mikrofluidischen Fluidtransport und lassen sich leicht über Verknüpfungen zu modularen dreidimensionalen Netzwerken verbinden, wodurch komplexe Separations- oder Detektionsprobleme adressiert werden können. Somit stellen sie ein ideales Material für den Aufbau komplexer mikrofluidischer Systeme dar. Dies motiviert den Versuch, Silicabeschichtungen auf dieses Material zu übertragen. Die Verwendung von Baumwollfäden als Matrix für biomedizinische Assays wurde schon im Jahr 2020 von Reches et al. vorgestellt.<sup>142</sup> Mittels auf Fäden basierenden biomedizinischen Assays konnten Infektionsmarker wie *H pylori* oder Hepatitis,<sup>143</sup> sowie verschiedene Antikörper,<sup>246</sup> welche zum Beispiel in einem Tropfen Blut enthalten sein können, detektiert werden. Entscheidend für Sensitivität und Selektivität, insbesondere für Antigen-Antikörper basierte Nachweise, ist eine ausreichend lange Interaktionszeit zwischen den beiden Komponenten.<sup>247</sup> Dies lässt sich durch die Veränderung der Flussgeschwindigkeit in der Faser erzielen, was durch Anpassung der Benetzungseigenschaften mittels Beschichtungen,<sup>247,248</sup> Plasmabehandlungen<sup>249</sup> oder durch das Einbringen von Knoten<sup>250</sup> erreicht werden kann.

Die hier untersuchte Oberflächenmodifikation der Baumwollfäden mit dichtem bzw. mesoporösem Silica basiert auf den vorangegangenen Arbeiten zur Einstellung von Benetzung und Fluidflüssen in Papieren (Kapitel 5.1 und 5.2). Die dafür verwendeten Sol-Gel Lösungen bestanden aus den Präkursoren TEOS, MTMS und DMDMS in Anwesenheit und Abwesenheit des mesoporenformenden Templats Pluronic® P127. Dabei wurde die Mesoporenentstehung und deren regelmäßige Anordnung sowohl bei der Beschichtung mit einer ausschließlich aus TEOS vorkondensierter Sol-Gel Lösung als auch mit der co-kondensierten Sol-Gel Lösung mittels SAXS und TEM Messungen gezeigt. Durch die Co-Kondensation der unpolaren Präkursoren MTMS und DMDMS mit TEOS wird eine Funktionalisierung der Oberflächen in der Beschichtung erzielt und eine Hydrophobierung der Beschichtung selbst erreicht. Im Vergleich zu nicht modifizierten Baumwollfäden führt eine mesoporöse Silicabeschichtung ohne Porenfunktionalisierung zu einer Beschleunigung der Wassertropfenimbibition. Dabei wird der hydrophile Charakter des Baumwollfadens beibehalten. Die Beschleunigung wird auf die zusätzlich wirkende Kapillarkraft aufgrund der eingeführten Mesoporen zurückgeführt. Durch die Funktionalisierung der in der Silicabeschichtung befindlichen Mesoporen über die Co-Kondensation mit unpolarem MTMS und DMDMS wird die Wassertropfenimbibition hingegen verlangsamt. Kompletter Wasserausschluss und somit superhydrophobe Eigenschaften werden hingegen mit dichten Silicabeschichtungen erzielt. Analog zu den vorher untersuchten Papieren wirkt sich die mesoporöse Silicabeschichtung mit und ohne Porenfunktionalisierung auf die Regulierung der Fluidflussgeschwindigkeit entlang des Fadens aus.

Durch die Verknüpfung von Fäden mit mesoporöser oder dichter Silicabeschichtung kann der Fluidfluss beschleunigt oder verlangsamt, wie auch Fluidfluss stoppende Abschnitte in ein dreidimensionales Fadennetzwerk eingebracht werden. Je nach Zusammensetzung des Fadennetzwerkes und Polarität des Fluides

---

kann dieses gezielt durch das Netzwerk geleitet werden. Dies bietet eine Grundlage für den Aufbau von zum Beispiel Sensornetzwerken bestehend aus Baumwollfäden. Somit konnte gezeigt werden, dass die für Papiere entwickelten Beschichtungsstrategien zur Kontrolle des mikrofluidischen Fluidtransports nicht nur für Papiere, sondern auch für andere Materialien mit einer intrinsischen Mikrofluidik verwendet werden können. Durch die Übertragung auf Baumwollfäden öffnen sich damit vielfältige Möglichkeiten nicht nur für Fasermodifikation, sondern auch für den Aufbau komplexer dreidimensionaler Systeme durch Verknüpfung von unterschiedlich modifizierten Baumwollfäden.

*Mein Beitrag zu der Veröffentlichung beinhaltet, neben dem Verfassen des Manuskriptes, die Herstellung der silicabeschichteten Baumwollfäden wie deren Strukturcharakterisierung mittels Thermogravimetrie, Elektronenmikroskopie und Kleinwinkel-Röntgenstreuung (in Kooperation mit Prof. Marcelo Ceolin, INIFTA, La Plata, Argentinien). Ebenfalls wurden die Benetzungseigenschaften, der Fluidtransport und die Versuche zur gezielten Steuerung der Fluidverteilung in Baumwollfadennetzwerken von mir durchgeführt.*

*Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Sol-Gel Lösungen beruhen auf den Vorarbeiten von Dr. Mathias Stanzel (Arbeitsgruppe Prof. Andrieu-Brunsen, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt).<sup>239</sup>*

*Transmissionselektronenmikroskopie Messungen zur Analyse der Poren in der Silicabeschichtung wurden von Dr. Raheleh Pardehkhorrām (Arbeitsgruppe Prof. Andrieu-Brunsen, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) am Gerät JEM 2100F (Arbeitsgruppe Prof. Kleebe, Fachbereich Materialwissenschaften, TU-Darmstadt) durchgeführt.*

*Konfokal Laserrastermikroskopie Aufnahmen zur Analyse der Beschichtungsverteilung wurden von Dr. Robert Lehn (Arbeitsgruppe Prof. Andrieu-Brunsen, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) am Gerät TCS SP8 von Leica (Arbeitsgruppe Prof. Biesalski, Fachbereich Chemie, TU Darmstadt) gemacht.*

*Prof. Macrelo Ceolin (INIFTA-UNLAP, CONICET) hat die Durchführung wie auch die Interpretation der Kleinwinkel-Röntgenstreuungsversuche während meines DAAD finanzierten Aufenthaltes in seiner Gruppe in La Plata, Argentinien betreut.*

*Prof. Annette Andrieu-Brunsen hat das Projekt eingeworben, meine Arbeit kontinuierlich betreut und bei der Datendiskussion sowie der Konzeptualisierung und dem Verfassen des Manuskriptes mitgewirkt.*

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in *Advanced Materials Interfaces* veröffentlicht:

J. J. Mikolei, M. Stanzel, R. Pardehkhorrām, R. Lehn, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Fluid Flow Control in Cotton Threads with Mesoporous Silica Coatings, **Adv. Mater. Interfaces**, 2023, 2300211

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber in der elektrischen Version dieses Artikels (<https://doi.org/10.1002/admi.202300211>) verfügbar.

Publiziert von John Wiley and Sons unter der Creative Commons Attribution Non-Commercial License CC BY-NC.

# Fluid Flow Control in Cotton Threads with Mesoporous Silica Coatings

Joanna J. Mikolei, Mathias Stanzel, Raheleh Pardehkorram, Robert Lehn, Marcelo Ceolin, and Annette Andrieu-Brunsen\*

Microfluidic devices are important, e.g. in the field of point of care diagnostics. They are of special importance, if they are fabricated out of cheap and renewable materials. Tackling complex separation or sensing problems profits from modular three-dimensional fluidic devices. Using cotton threads as renewable material allows the modular design of three-dimensional fluidic devices and networks. Here, fluidic threads with modular designed and tunable thread wettability are presented. The wettability is gradually adjusted from highly hydrophilic to hydrophobic. The thread wettability directly affects the fluid imbibition velocity as well as the distance, which the fluid imbibes into the thread. The wettability adjustment is based on a simple dense or mesoporous silica coating applied onto the cotton thread using sol-gel chemistry and evaporation induced self-assembly. In addition to wettability, the mesoporosity and the pore functionalization are used to tune the fluid velocity within the thread. Connecting different silica functionalized threads into one device by knotting them together, fluids can be guided through this network in a predicted manner, which allows a modular design of 3D microfluidic thread-based devices.

scale is possible based on the already existing infrastructure, which makes them a cheap basic material.<sup>[2,3,4]</sup> To date, fluid imbibition and transport in paper are often controlled by the deposition of hydrophobic barriers with polymers or waxes.<sup>[3,5,6]</sup> The hydrophobic barriers create channels, and the fluid flow through the paper is tuned, for example, by the different channel width. This allows control of the fluid flow in the two dimensions of the paper sheet, which turned out as a limitation for more complex analytical systems.<sup>[3]</sup> With sudoku or origami paper-based microfluidic devices, which are combinations of printed hydrophobic barriers and multiple layers, three-dimensional (3D) devices were realized extending the potential of the common paper-based microfluidic devices.<sup>[7]</sup> Such sudoku or origami paper-based devices require a rather complex design with different sample application areas as well as

## 1. Introduction


Microfluidic devices are increasingly applied especially in the area of point of care diagnostic (PoC).<sup>[1]</sup> From the material perspective, paper or thread-based materials are integrated into microfluidic devices, because they show intrinsic microfluidic fluid transport due to their structure.<sup>[2]</sup> Paper as well as threads can be obtained from renewable resources and the production on a large

detection zones, which need to get into contact resulting in systems that are complex to handle. Another option to create 3D fluidic devices, is the use of threads. Caused by the natural shape of the threads, no channels need to be created and the threads can easily be knotted to 3D networks.<sup>[2,8,9]</sup> Already in 2010, Reches et al. demonstrated the possibility of using threads as a matrix for biomedical assays.<sup>[10]</sup>

Seth et al. developed a microfluidic device containing cotton threads as fluid channels and nitrocellulose membranes as sensing areas. The threads were used to apply typical infection markers like IgG, H pylori, or Hepatitis A from the sample pad to the detection area containing anti-bodies in a controlled manner. With this set-up and based on the fluidic transport through the cotton threads, an immunochromatographic diagnosis of the mentioned reagents was established.<sup>[11]</sup> In the work of Tomimuro et al., a fluidic device based on cotton threads was designed for detecting different anti-bodies in a blood droplet. As a sensing mechanism, a bioluminescent reaction carried out at the cotton threads was implemented. This allows to evaluate the results easily and even camera-supported.<sup>[12]</sup> Ulum et al. show the application of cotton threads to separate blood cells from the blood plasma to detect the amount of Albumin in the next step, which is a biomarker for kidney or heart diseases.<sup>[13]</sup> Due to enzyme immobilization at the surface of cotton threads, Promphet et al. detected glucose and urea in sweat, which are markers for

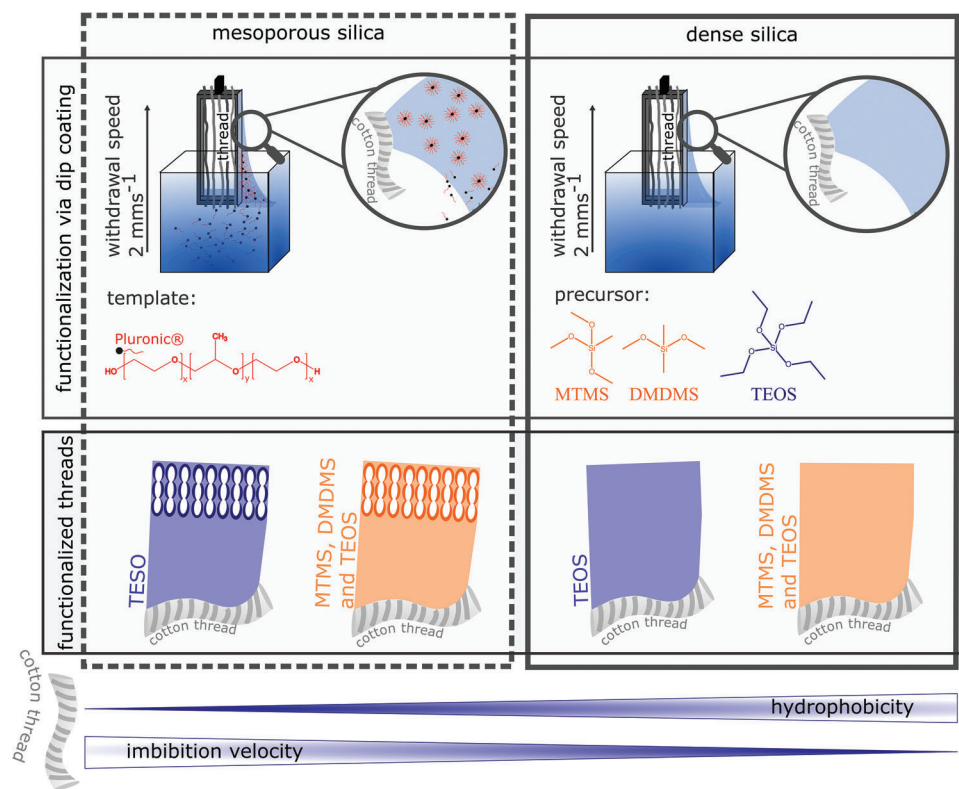
J. J. Mikolei, M. Stanzel, R. Pardehkorram, R. Lehn, A. Andrieu-Brunsen  
Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
Peter-Grünberg-Straße 8, D-64287 Darmstadt, Germany  
E-mail: annette.andrieu-brunsen@tu-darmstadt.de

M. Ceolin  
Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas  
Universidad Nacional de La Plata and CONICET.  
Diag. 113 y 64, La Plata (1900), Argentina

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/admi.202300211>

© 2023 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/admi.202300211

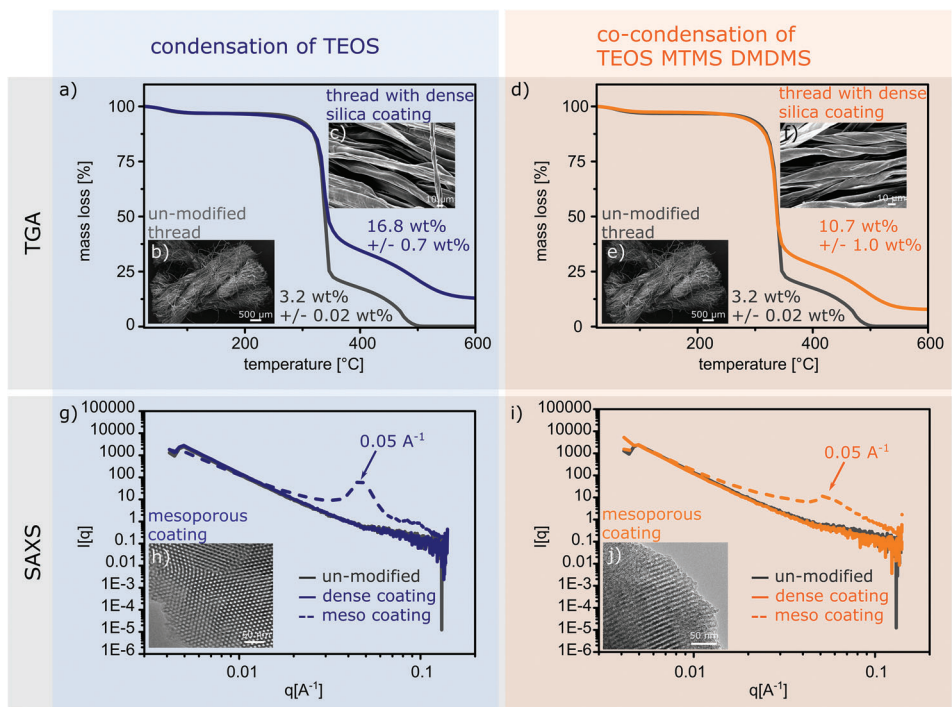


**Figure 1.** Schematic illustration of mesoporous and dense silica coatings with TEOS, MTMS, and DMDMS containing sol-gel solutions, and how the hydrophobicity as well as the imbibition velocity of the cotton thread is influenced by the silica coating.

diabetes or kidney failure.<sup>[14]</sup> They used a simple colorimetric system as read out unit, which provides an easy-to-use thread-based diagnostic device. However, all the microfluidic devices dealing with the detection of biomarkers with the corresponding antibodies which require a certain interaction time. Large interaction time increases the sensitivity of the devices.<sup>[3,5,15]</sup> To increase the interaction time, the flow rate of the thread needs to be reduced, which was achieved by tuning of the thread intrinsic structural and thus microfluidic properties. On the one hand, this can be realized with different kinds of knots as demonstrated by Safavieh et al.<sup>[16]</sup> and Ballerini et al.<sup>[9]</sup> On the other hand, this was achieved by surface modifications. To create a homogenous hydrophilic wettability along the cotton thread, various plasma treatments can be performed as have been reported by Caschera et al.<sup>[17]</sup> Ya Dan et al. used a chitosan-based coating to maintain the hydrophilic character of cotton threads.<sup>[18]</sup> A reduction of the fluid transport velocity, which is especially of great importance to increase the sensitivity, was realized in the work of Choi et al. using polysiloxane based coatings.<sup>[15]</sup> Due to the polysiloxane coating, they were able to reduce the fluid flow of the cotton thread, which results in an optimum interaction between antigen and antibody and an improvement of the thread-based immunoassay. Another approach to extend the interaction time between two compounds is to trap the analyte inside the test zone. This was demonstrated in the work of Wu et al. applying temperature-dependent wax patterns at the thread surface.<sup>[19]</sup> Complete water exclusion at cotton threads can be realized with a diamond-like

carbon coating, which was demonstrated by Caschera et al.<sup>[17]</sup> However, the strategies to tune the microfluidic character of the threads are limited to surface modifications. To the best of our knowledge, the control of the fluid transport velocity in cotton threads by the insertion of mesopores with polymer functionalization has not been addressed in the literature so far.

Here, we present a strategy to tune the intrinsic wettability of cotton threads from highly hydrophilic to highly hydrophobic using silica-based coatings. The silica-based coatings were generated using sol-gel solutions containing the silica forming precursors tetraethoxysilane (TEOS) as well as methyltrimethoxysilane (MTMS) and dimethyldimethoxysilane (DMDMS). Thereby, the coatings were applied with and without a mesopore forming template. We report the conditions for mesopore formation at cotton threads during the coating procedure based on the evaporated induced self-assembly process (EISA), the impact of the mesopores on the fluid imbibition as well as a further wettability control due to pore functionalization. Based on the change of the wettability due to the silica coatings, the fluid imbibition velocity inside the threads can be accelerated as well as slowed down, or even complete exclusion of water can be obtained. While creating thread networks containing different functionalized threads, we are able to guide a liquid flow through the thread network with tunable fluid velocity and including fluid stop barriers. A controlled guidance of liquid based on different thread wettability is of great interest for more complex separation or detection processes in 3D thread-based devices.



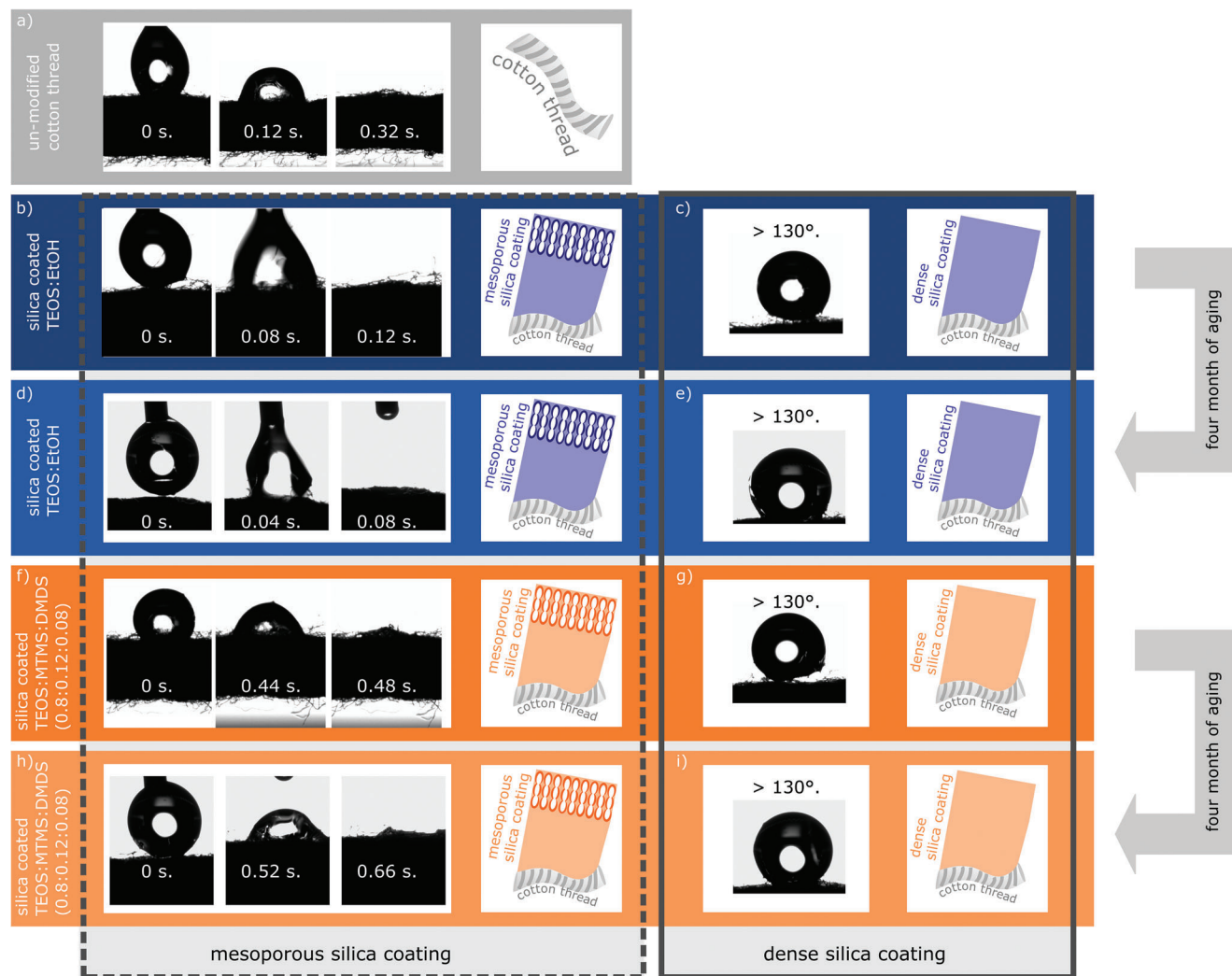
**Figure 2.** TGA measurements of unmodified threads (grey plot), threads coated with sol-gel solution only containing TEOS (blue plot) and with co-condensed sol-gel solution (orange TGA plot) are shown in (a) and (d). b,e show SEM images of unmodified cotton thread. c shows the SEM image of a cotton thread coated with a sol-gel solution containing only TEOS. f) SEM image of a thread coated with a sol-gel solution containing TEOS, MTMS, and DMDMS as precursor. g,i show SAXS measurements of an unmodified thread (grey plot), threads coated with dense silica coatings (blue and orange plots) and with mesoporous silica coatings (dashed blue and orange plots). h,j show TEM images of threads coated with mesoporous silica after the thermal removal of the thread. The sample size  $n$  for the TGA measurements is 3. The SEM, TEM, as well as SAXS measurements were performed on selected samples.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Surface Modification of Cotton Thread with Silica-Based Coatings

The intrinsic microfluidic properties of commercially available cotton threads were tuned based on a surface modification applying different silica coatings using sol-gel chemistry, EISA, and the dip-coating process. Dip coating was performed at a temperature of  $25 \pm 1$  °C and a relative humidity of  $50 \pm 5$  %. Functionalized threads were subsequently aged for one hour before they undergo a thermal post-treatment at a final temperature of 130 °C. The temperature treatment up to 130 °C ensures a complete condensation of the silica precursor (Figure S1, Supporting Information). Cotton threads were modified either using silica (precursor TEOS) or using co-condensed silica containing the precursors MTMS and DMDMS in addition to TEOS. Thereby MTMS and DMDMS induce a hydrophobization of the coating. In addition to silica composition variation, both coatings were applied either with or without a mesopore forming template resulting in mesoporous or dense silica coatings. Depending on the applied silica coating, the hydrophobicity of the cotton thread can be tuned from highly hydrophilic to hydrophobic, and even water exclusion is possible. Consequently, the fluid imbibition velocity of water or other fluids within the thread can be adjusted (Figure 1).

The amount of silica coated on the threads was determined using thermogravimetric analysis (TGA). For unmodified cotton threads, a residue of  $3.2 \pm 0.02$  wt.% remains after a temperature treatment up to 600 °C (Figure 2a,b grey). After coating dense silica, a coating amount of  $13.6 \pm 0.7$  wt.% is deposited onto the cotton thread (Figure 2a blue). With dense silica coatings containing MTMS and DMDMS in addition to TEOS as the silica precursor, a silica residue of  $7.5 \pm 0.1$  wt.% is obtained (Figure 2d orange). This silica coating amount of the coatings containing MTMS, DMDMS, and TEOS is 6 wt.% lower as compared to the dense silica coating amount, which indicates the calcination of the organic groups from MTMS and DMDMS during thermogravimetric analysis. Comparing the SEM image, no structural differences between unmodified cotton threads (Figure 2b,e; Figure S5, Supporting Information) and cotton threads with dense silica coating (Figure 2c with TEOS and f with TEOS, MTMS, and DMDMS as precursor) are observed. This is in agreement with the relatively low coating amount of  $13.6 \pm 0.7$  wt.% and  $7.5 \pm 0.1$  wt.%, which seems to be homogeneously distributed along the cotton thread. Small angle X-ray scattering (SAXS) measurements of unmodified as well as dense silica coated cotton threads show identical results (Figure 2g,i), which further support the absence of significant structural changes. Neither the SAXS measurements for unmodified cotton threads (Figure 2g grey, Figure 2i grey) nor the corresponding dense silica coated cotton threads (Figure 2g blue, Figure 2i orange) display diffraction peaks ruling out the

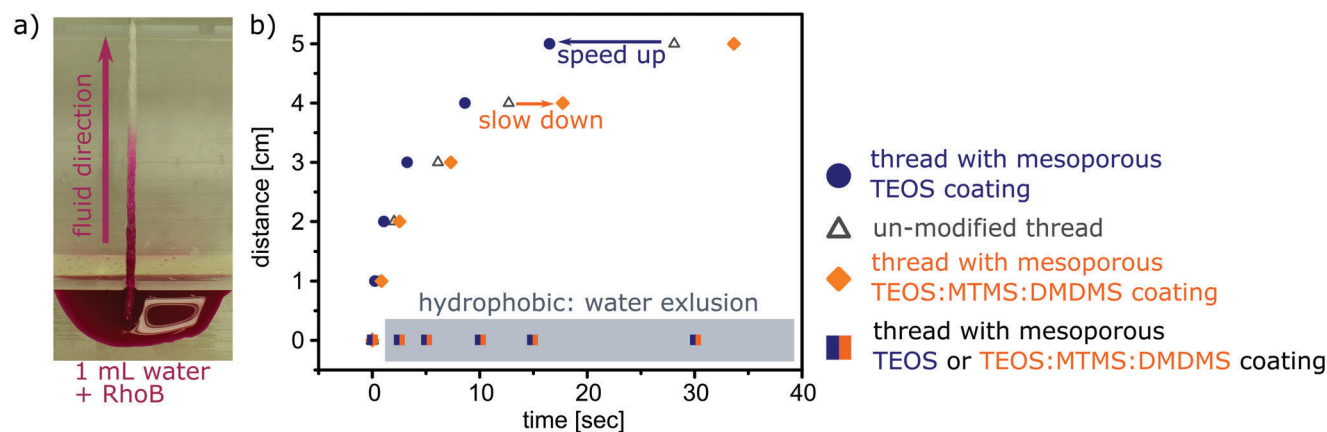


**Figure 3.** a,b,f show the imbibition process of a 2  $\mu\text{L}$  water droplet into an unmodified a), with a freshly mesoporous silica coated b) and a freshly mesoporous silica coated thread with in situ pore functionalization f). d,h) show the imbibition process of mesoporous silica coated d) and mesoporous silica coated threads with in situ pore functionalization h) they aged for 4-month. c,g) show the static contact angle for threads coated with a dense sol-gel solution containing only TEOS c) and a co-condensed sol-gel solution e). The hydrophobic character remains after the samples aged for 4-months, which is shown in (e) and (i). At least 3 samples were analyzed using static contact angle measurements. CA was measured at 3 to 5 different spots at the thread surface to ensure a uniform wettability due to the silica coating ( $n = 3-5$ ).

existence of translational order. Contrary, in case of mesoporous silica coated cotton threads, a broad Bragg peak is indicating ordered mesopore formation (Figure 2g dashed blue and Figure 2i orange dashed). For both mesoporous silica coatings (TEOS and TEOS, MTMS, DMDMS), a Bragg peak at  $0.05 \text{ nm}^{-1}$  is obtained, whereby the intensity as well as shape of the peak is more pronounced for the unfunctionalized mesoporous silica coating containing only TEOS. These Bragg peaks indicate scattering centers in mesoporous size range, which are arranged in a regular distance of  $\approx 12.3 \text{ nm}$ . The structural information obtained by SAXS is in accordance with the TEM results. In the TEM images of the unfunctionalized mesoporous silica coating (Figure 2h; Figure S6, Supporting Information) as well as for the mesoporous silica coating containing MTMS and DMDMS (Figure 2j, Figure S6, Supporting Information), mesopores are visible in the size of  $6 \pm 0.5 \text{ nm}$ . The more defined, sharper, and intense Bragg peak

for the unfunctionalized mesoporous silica coating implies a larger number of mesopores and a higher orientation of the structural domains to each other as compared to the mesoporous silica coating containing TEOS, MTMS, and DMDMS. This is consistent with TGA results showing a slightly larger coating amount for silica coated threads. An unfunctionalized mesoporous silica coating amount of  $13.0 \pm 0.5 \text{ wt.}\%$  is deposited at the threads. Whereas with the TEOS, MTMS, and DMDMS co-condensed sol-gel solution, a mesoporous silica amount of  $10.3 \pm 0.3 \text{ wt.}\%$  is deposited. In the case of threads coated with TEOS, MTMS, and DMDMS, the broad Bragg diffraction peaks indicate that although the system displays crystalline order, the size of the domains is small as reflected by peak broadening. Moreover, inspection of the diffraction image recorded by the detector indicates that the crystalline domains do not display noticeable preferential orientation. The differences in the domain size are supported by





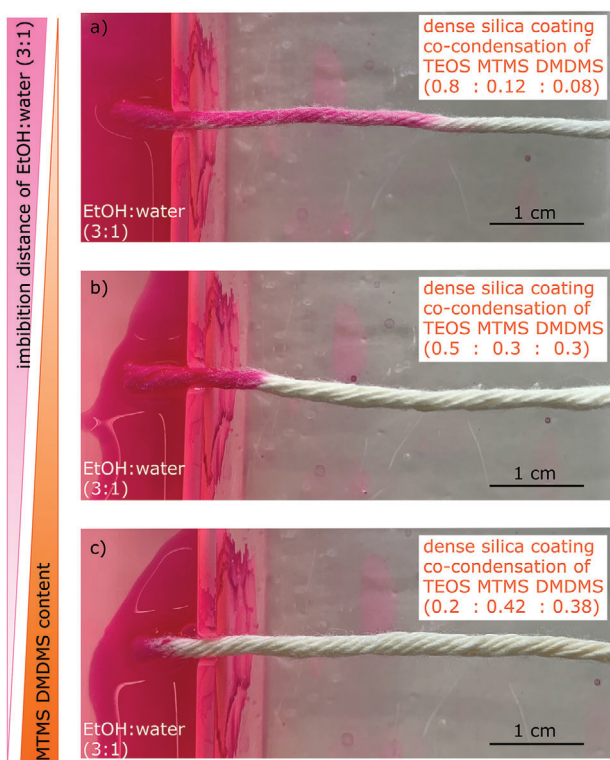
**Figure 4.** a) shows the set-up for the dynamic imbibition experiments using water dyed with Rhodamine B. The plot in (b) shows the time that the fluid front needs to pass a certain distance. Dynamic imbibition experiments were performed at 5 samples per silica functionalization. The mean value was used for creating the imbibition distance related to the time plot ( $n = 5$ ).

the TEM images. In the TEM image of the thread sample coated with the unfunctionalized mesoporous silica coating, it is clearly observable that pores are arranged in a hexagonal structure inside their domains, and the domains as well show an orientation to each other (Figure 2h). The pore orientation inside the domains and the lower domain-domain orientation are in accordance with

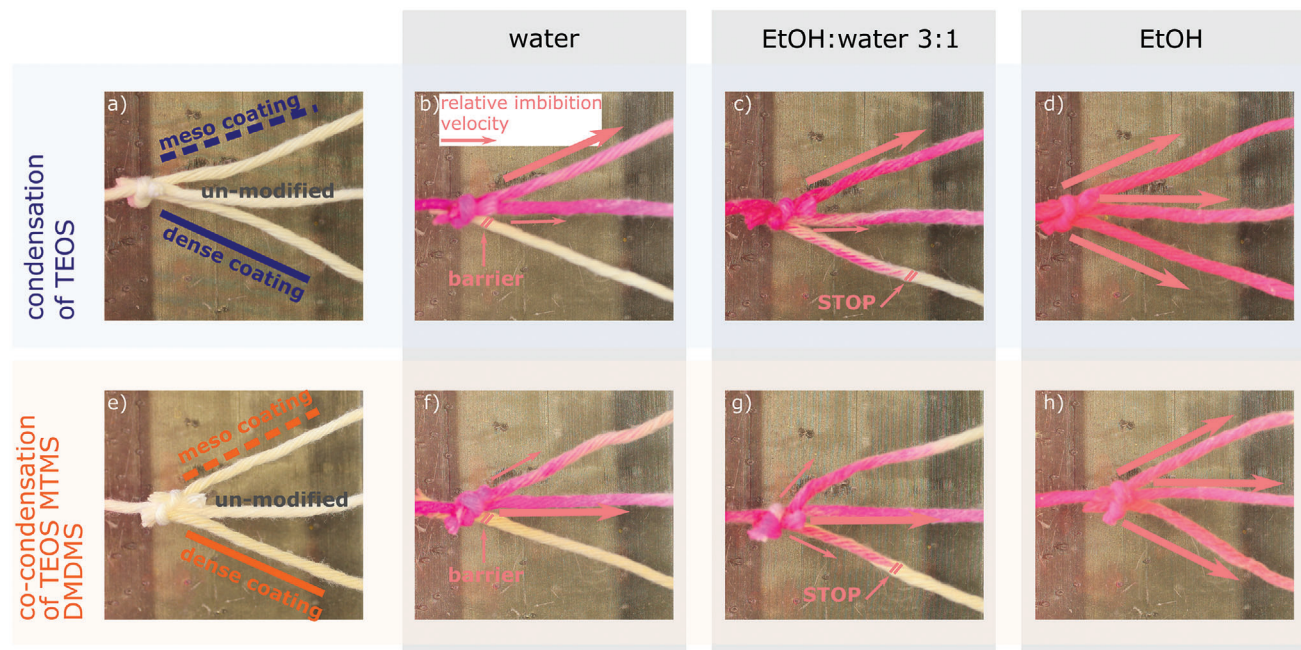
the TEM image for the thread coated with the MTMS, DMDMS, and TEOS containing mesoporous silica coating (Figure 2j).

## 2.2. Influence of Cotton Thread Surface Modification with Silica-Coatings on the Wettability as well as on the Fluid Transport

To investigate the influence of the silica coatings on the wettability of the cotton threads, static water contact angles were recorded. Unmodified cotton threads are highly hydrophilic as it is shown in Figure 3a. A 2  $\mu$ L water droplet imbibes into the thread within 0.32 s after the deposition at the thread surface. This hydrophilicity is accompanied by an intrinsic microfluidic water uptake, which allows the transport of fluids in these threads. For a controlled fluid transport, especially with regard to thread-based assays,<sup>[10]</sup> the wettability, and with this the fluid transport within the threads, needs to be tuned in a controlled manner. When applying mesoporous silica coatings, the cotton threads remain hydrophilic (Figure 3b,d), and the water droplet imbibes into the thread directly after the droplet deposition. In cotton threads with an unfunctionalized mesoporous silica coating, the 2  $\mu$ L water droplet completely imbibes within 0.12 s (Figure 3a). Compared to the unmodified thread, the imbibition is accelerated due to the introduction of unfunctionalized silica mesopores, which is indicating an increased capillary force. When applying a mesoporous silica coating containing MTMS and DMDMS, the fluid imbibition velocity is reduced as compared to the unmodified cotton thread as well as compared to the unfunctionalized mesoporous silica coating. After the droplet deposition, the water droplet penetrates slowly into the thread (0.44 s). Step by step, the static contact angle decreases before the droplet completely enters the thread after  $\approx 0.48$  s (Figure 3a,d). This reduction of imbibition speed is caused by the presence of nonpolar MTMS and DMDMS within the mesoporous silica coating which renders this coating more hydrophobic. Applying dense silica coating with a minimum coating amount of 4 wt.% (Figure S4, Supporting Information) to the thread, a static contact angle above 130° is obtained which results in water exclusion (Figure 3c,e). The hydrophilic as well as hydrophobic character of



**Figure 5.** show the imbibition and the imbibition distance after 1 min of a EtOH:water mixture (3:1) in cotton threads coated with dense silica containing TEOS, MTMS, and DMDMS and three different ratios. The imbibition distance of the fluid mixture EtOH:water is 3:1 after 1 min. were measured for 3 samples per sample type ( $n = 3$ ).



**Figure 6.** a,e) show the composition and connection of the investigated thread networks. The network consists of an unmodified thread, threads with a mesoporous silica and dense silica coating are connected with an overhand knot. The thread network in (e) consists of an unmodified thread, a thread with a methyl-group functionalized mesoporous silica coating, and a dense silica coating. b,f) are representing the imbibition and the fluid distribution inside the thread network when using water as polar fluid. c,g) show the change in the fluid distribution inside the network when using a liquid mixture of ethanol and water in a ratio of 3:1. Due to the solvent mixture the liquid is less polar than “pure” water. d,h) show the equal fluid distribution inside the three threads based on the lower polarity of ethanol compared to the two other liquids. Every network liquid combination was tested three times ( $n = 3$ ).

the modified cotton threads is still observed even after 4-month of storage which is shown in Figure 3c,e,g,i.

To investigate the time dependent fluid imbibition velocity along cotton threads and how it is influenced by the different silica coatings, the threads were clamped into a holder with a distance of 5 cm between the two clamps. On the one side of the holder, a fluid reservoir is located allowing one end of the thread to be in contact with 1 mL of liquid (Figure 4a). The time dependent movement of the fluid front was recorded (Figure 4b). Unmodified cotton threads show a fast imbibition in the range of short distance close to the imbibition starting point. With increasing distance, the imbibition velocity slows down (Figure 4b grey triangles). As expected from the static contact angle measurements, threads with an unfunctionalized mesoporous silica coating (Figure 4b blue dots) show a faster water imbibition velocity than unmodified cotton threads (Figure 4b grey triangles), which is ascribed to the additional capillary force due to the mesopore network of the mesoporous silica coating. A reduction of the imbibition velocity as compared to the unmodified cotton threads is observed for threads with a mesoporous silica coating containing MTMS and DMDMS (Figure 4b blue orange square) due to the more hydrophobic character of the mesoporous silica coating. Samples with a dense silica coating show a static contact angle above  $130^\circ$  and hence do not show any water imbibition. This effect of dense silica coatings is in accordance with previous results for dense silica coatings on paper, and it is ascribed to a pinning effect and the suppression of fiber swelling due to the dense silica coating.<sup>[20]</sup>

Besides water imbibition fluids with lower polarity are still capable of imbibing into the dense silica coated, hydrophobic cotton threads (Figure 5). Nevertheless, co-condensation of nonpolar methoxy groups can be used to precisely tune the imbibition distance which then can be utilized, for example, as a sensor tool. Upon variation of the nonpolar methoxy group content in the dense silica coating by varying the TEOS, MTMS, and DMDMS ratio, cotton threads with a hydrophobic character are obtained. When analyzing ethanol (EtOH) : water = 3:1 imbibition for decreasing TEOS content from 80 mol% – 20 mol% (Figure 5) the distance of fluid imbibition after 1 min is reduced from 3 to 0.5 cm to no imbibition. This shows the possibility to precisely adjust fluid imbibition speed and distance not only for water but as well for more nonpolar fluids and fluid mixtures by adjusting the silica composition.

Hence, the chemical composition of the coating together with the nanoscale porous structure affect the wettability and the time dependent imbibition velocity of the cotton thread. Both parameters allow gradual tuning of the fluid imbibition along the cotton threads. While knotting threads together to a network, sections with different time dependent imbibition velocities can be combined, which enables a targeted guidance of liquids. Highly polar liquids, such as water, can pass through threads that are hydrophilic. This is the case for unmodified threads and threads with a mesoporous silica coating. With an increase of the thread hydrophobicity, which can be obtained with a mesoporous silica coating containing TEOS, MTMS, and DMDMS, the polar liquids get decelerated until the imbibition stops. Polar liquids are not

able to enter threads with a dense silica coating being hydrophobic with a static contact angle above  $130^\circ$ . Thus, these dense silica coated threads represent a liquid barrier for hydrophilic liquids such as water. In contrast, liquid imbibition into threads with a dense silica coating can be observed for less polar liquids such as ethanol or ethanol water mixtures. Here, the relative imbibition velocity is slower as for the unmodified threads or in the thread with a mesoporous silica coating, which leads to a stop of the imbibition after a certain distance.

The properties of the silica coatings on the fluid imbibition in 3D microfluidic thread devices were investigated with three liquids having different polarities (water > EtOH : water 3:1 ratio > EtOH), which were applied to thread networks consisting of three different functionalized threads connected via a knot (see Figure S9, Supporting Information). The first thread network consists of an unmodified cotton thread, which also serves as connection between the fluid reservoir and the thread network, an unfunctionalized mesoporous silica coated (highly hydrophilic, CA <  $75^\circ$ ) and dense silica coated (highly hydrophobic, CA >  $130^\circ$ ) thread (Figure 6a–d). The three threads were connected using an overhand knot, which is the starting point for the liquid distribution inside the thread network. When bringing the network into contact with water (polar liquid), the water imbibes into the unmodified thread and gets relayed at the knot to the thread with the unfunctionalized mesoporous silica coating. Based on the porous silica coating, the imbibition velocity is faster inside the unfunctionalized mesoporous silica coated thread (upper thread Figure 6b) and thus more liquid is transported via this thread. Behind the knotting point, the fluid imbibition continues in the unmodified cotton thread. Due to the modification, a higher relative imbibition velocity inside the thread network is obtained with the unfunctionalized mesoporous coating. To visualize the different relative imbibition velocities inside the thread network, long and bold arrows representing a fast relative imbibition velocity and short, thin arrows for a slow relative imbibition velocity are placed beside the threads in Figure 6. Due to its hydrophobic character, the water does not imbibe into the thread with the dense silica coating and thus the thread acts as a water stop barrier in the thread network (Figure 6b). Decreasing the polarity of the liquid by using EtOH : water mixtures with a ratio of 3:1 again allows fluid imbibition into the dense silica coated thread. Nevertheless, the relative imbibition velocity decreases as compared to unmodified or mesoporous silica modified threads, and the liquid stops passing the thread after a certain distance behind the knot (Figure 6c). Imbibition of the ethanol water mixture inside the unfunctionalized mesoporous silica coated cotton thread as well as in the unmodified thread occurs in a comparable manner as observed for pure water. When using ethanol (Figure 6d), it penetrates all three threads in the same fashion with a comparable relative fluid imbibition velocity and the liquid gets distributed homogeneously inside the thread network (Figure 6d).

To obtain a thread network with a deceleration in the relative imbibition velocities compared to an unmodified thread network, a second thread network consisting of an unmodified thread for the liquid supply and a thread with a mesoporous coating as well as a thread modified with a dense silica coating containing TEOS, MTMS, and DMDMS (Figure 6e–h) was constructed. When applying water as a polar liquid into the network, the liquid dis-

tributes starting from the knotting point into the thread with the MTMS and DMDMS containing mesoporous coating and in the unmodified thread. Thereby the relative imbibition velocity inside the MTMS and DMDMS containing mesoporous coated thread is slower than for the unmodified thread as well as slower as compared to the unfunctionalized mesoporous silica thread discussed above (Figure 4a). Thus, less liquid is transported in the MTMS and DMDMS containing mesoporous coated thread. As expected, no imbibition into the dense silica coated thread containing MTMS and DMDMS was observed (Figure 6f). Decreasing the liquid polarity by using a 3:1 ethanol water mixture, the liquid can enter the thread with the dense silica coating containing MTMS and DMDMS. Again, the relative imbibition velocity is lower than for unmodified threads and in contrast to the observation for dense silica without MTMS and DMDMS. The fluid front stops after a specific distance after the knot. Thereby, the fluid stop occurs at a shorter distance with respect to the imbibition front as observed for dense silica coated cotton threads. The relative imbibition velocity is slower in the mesoporous silica coated thread containing MTMS and DMDMS than in the unmodified thread (Figure 6g). Bringing the thread network into contact with the less polar liquid ethanol, the liquid is distributed equally inside the thread network with the same relative imbibition velocity independently of the thread functionalization (Figure 6h).

### 3. Conclusion

Using mesoporous and dense silica coatings with adapted molecular composition, the intrinsic wettability and fluid imbibition velocity of cotton threads were tuned from highly hydrophilic to hydrophobic. Dense silica coated threads with a minimum silica coating amount of 4 wt.% prevent water imbibition and were used as a water stop barrier. With the introduction of mesopores into the coating, the threads remain hydrophilic even if nonpolar silica precursors such as MTMS or DMDMS are included into the coating. The unfunctionalized mesoporous silica coating shows an acceleration of the fluid imbibition velocity ascribed to an additional capillary force due to the introduced mesopore structure. In contrast, the mesoporous silica coating containing nonpolar MTMS and DMDMS shows a reduced fluid imbibition velocity. Upon connecting differently coated threads into a network, the fluid flow of water, of water ethanol mixtures as well as of pure ethanol can be guided through this thread network in a defined manner. Dense silica coatings represent a stop barrier for water, whereas ethanol-water mixtures show a silica composition dependent stop distance. Thus, barriers as well as imbibition speed accelerator and decelerating paths can be combined. This is of relevance for separation as well as more complex detection processes in a simple 3D microfluidic thread-based approach.

### 4. Experimental Section

**Reagents:** All chemicals and solvents were purchased from Merck and used as received.

**Threads:** Commercially available cotton thread of the brand Cotton Universal, containing 100% cotton (Art-Nr 300 005, Farb-Nr 038).

**Dense and Mesoporous Sol-Gel Solutions:** To prepare a mesoporous silica coating at the thread surface, a sol-gel solution containing TEOS as precursor and the mesopore forming template Pluronic F127 was prepared with the following molar ratios: 1 TEOS : 20 EtOH : 0.05 F127 : 5 H<sub>2</sub>O : 0.01 HCl. A dense silica coating was realized with the same composition but in the absence of the template Pluronic F127. Before use, the freshly prepared sol-gel solution was stirred for 24 h at room temperature. The mesoporous silica coating containing MTMS and DMDMS was realized via co-condensation. Therefore, a sol-gel solution containing the precursor TEOS, MTMS, and DMDMS as well as Pluronic F127 was prepared with the following molar ratios: 0.8/0.5/0.2 TEOS : 0.2/0.3/0.42 MTMS : 0.08/0.2/0.38 DMDMS : 40 EtOH : 0.0075 F127 : 10 H<sub>2</sub>O : 0.028 HCl. To create a dense silica coating containing these three precursors, a sol-gel solution was prepared with the same ratios as described above but without the micelle forming Pluronic F127. Also, the sol-gel solution for the co-condensation of the three-precursors was stirred at room temperature for 24 h before use.

**Thread Functionalization:** For the dip coating procedure cotton threads with a length of 6 cm were clamped into a holder which were dipped into the sol-gel solution and withdrawn with a withdrawal speed of 2 mm s<sup>-1</sup>. The dip-coating procedure was performed at a relative humidity of 50 ± 5 % and a temperature of 25 ± 1 °C. Freshly modified cotton threads aged for 1 h under the same humidity and temperature, before they undergo a thermal post-treatment. The first treatment was carried out at 60 °C for 1 h before the temperature was increased to 130 °C in 10 min which was kept again for 1 h. To remove template in the mesoporous silica coating, the template was extracted in a 1 M acidic ethanol bath for 3 days.

**Thermogravimetric Analysis (TGA):** Thermogravimetric measurements were performed using a TGA 1 instrument from Mettler Toledo. The silica coated cotton threads were placed in a 100 µL Al crucible and the following temperature program was applied for the controlled combustion of the organic part: The hybrid material was heated from 25 to 600 °C at a rate of 10 °C min<sup>-1</sup> under constant air flow of 30 mL min<sup>-1</sup>. The maximum temperature of 600 °C was maintained for 10 min. For the data evaluation the corresponding program Star1 was used.

**Scanning Electron Microscopy (SEM):** SEM images were obtained by using a Zeiss ECO 10 scanning microscope at high vacuum and an acceleration voltage of 10 kV. To create a conductive coating a 10 nm thick platinum(80)/palladium(20) (from ESG Edelmetall-Service Rheinstetten; charge number IN0145660) layer was applied using a sputter coater (Cressington 208HR).

**Transmission Electron Microscopy (TEM):** TEM images were recorded on JEOL JEM 2100F microscope with a maximum resolution of 2.2 Å at an acceleration voltage of 200 kV. TEM samples were prepared by drop-casting ≈5 µL of the silica film dispersion in ethanol (sonicated for 5 min beforehand) on carbon-coated copper grids (3.05 mm, 200 mesh size) followed by air-drying overnight.

**Small Angle X-Ray Scattering (SAXS):** SAXS experiments were performed in a XEUSS 1.0 SAXS setup (XENOCs, Grenoble, France). Monochromatic X-rays (λ = 0.15419 nm) were produced with a GENIX 3D micro-focus tube. The incoming X-ray beam was collimated to have a size at sample position of 0.5 × 0.5 mm<sup>2</sup>. Scattered photons were detected using a PILATUS 100K detector placed at D = 2500 mm sample to detector distance (calibrated using Silver Behenate as standard).

**Static Contact Angle:** The contact angle measurement was carried out using a Model TBU90E from DataPhysics Instruments GmbH with the corresponding software. For the macroscopic static contact angle measurements and the analysis of the droplet imbibition velocity, a water droplet with a volume of 2 µL with a dosing rate of 1 µL s<sup>-1</sup> was applied to the thread surface. The imbibition process was recorded, whereby the time of the droplet imbibition was extracted from the recorded video.

**Dynamic Fluid Imbibition:** To investigate the dynamic fluid imbibition into silica modified threads, the samples were clamped into a newly designed imbibition set-up (Figure S7, Supporting Information). 1 cm of the thread end was placed into a fluid reservoir into which 1 mL of rhodamine-stained distilled water was added with a pipette. The imbibition along the thread was recorded with a Canon EOS 600D. The evaluation of the recorded videos with regard to the imbibition distance and time depen-

dent imbibition distance was performed manually using the program Fiji after the conversion from avi to raw format using the free program ffmpeg.

**Thread Networks:** Thread networks consisting of differently functionalized threads were obtained by knotting the threads together using an overhand knot. The thread network was clamped into a 3D printed imbibition set-up. The liquid supply was established through an unmodified thread providing the connection between the thread network and the fluid reservoir. 1 mL of polar (water), intermediated polar (EtOH : water with a ratio of 3 : 1) and less polar (EtOH) liquid stained with the dye rhodamine B were placed into the liquid reservoir.

**Data Reproduction:** The obtained analytical data for example of the TGA, contact angle measurements, and fluid imbibition experiments were directly used for the evaluation without any further data manipulation. From this original data analysis as described in the corresponding characterization experimental section each mean value and error bar given in the manuscript is based on five to ten reproduction experiments in material fabrication and subsequent characterization. SAXS measurements, SEM, and TEM images have been performed on selected samples at different spots at the surface.

In all the figures and tables, the main value and the standard deviation are indicated which were calculated using the following formula using excel or origin as software.

**Mean Value:**

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

x: experimental data

n: number of experiments that were performed with the same parameters

**Standard Deviation:**

$$\sigma(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

σ: standard deviation

x: experimental data

n: number of experiments that were performed with the same parameters

## Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

## Acknowledgements

The authors kindly acknowledge the financial support by the German Research Foundation (DFG) in the project AN1301/8. J.M. acknowledges financial support for her research stay at the Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA-UNLP/CONICET) in La Plata, Argentina by the DAAD (research grant) as well as by the German Research Foundation (DFG) within the Collaborative Research Centre 1194 "Interaction between Transport and Wetting Processes", Project-ID 265191195. M.C. is a staff member of CONICET Argentina. In addition, the author would like to thank Peter Hanauer for helping with the constructional design of the dynamic imbibition setup. The authors thank Prof. M. Biesalski for the access to his climate room and analytic lab and Prof. O. Azzaroni for the opportunity to work in his working group at INIFTA in La Plata Argentina.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

## Keywords

microfluidic in threads, nanopore functionalization, nanopores, silica coatings, sol-gel-chemistry, surface modification

Received: March 10, 2023

Revised: May 14, 2023

Published online:

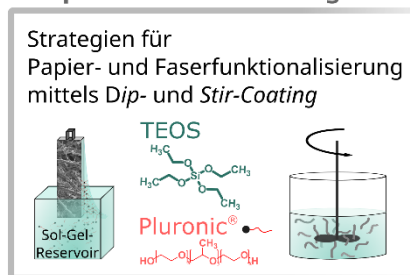
- 
- [1] S. Sharma, J. Zapatero-Rodríguez, P. Estrela, R. O'Kennedy, *Biosensors (Basel)* **2015**, *3*, 577.
- [2] W. Tan, E. Powles, L. Zhang, W. Shen, *Sens. Actuators, B* **2021**, *334*, 129670.
- [3] E. Noviana, T. Ozer, C. S. Carrell, J. S. Link, C. McMahon, I. Jang, C. S. Henry, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 11835.
- [4] R. S. P. Malon, L. Y. Heng, *E. P. Córcoles Reviews in Analytical Chemistry* **2017**, *36*, 20160018.
- [5] S. Nishat, A. T. Jafry, A. W. Martinez, F. R. Awan, *Sens. Actuators, B* **2021**, *336*, 129681.
- [6] L. M. Hillscher, V. J. Liebich, O. Avrutina, M. Biesalski, H. Kolmar, *ChemTexts* **2021**, *2*, 14.
- [7] a) F. Arduini, S. Cinti, V. Caratelli, L. Amendola, G. Palleschi, D. Moscone, *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *126*, 346; b) C.-A. Chen, W.-S. Yeh, T.-T. Tsai, Y.-D. Li, C.-F. Chen, *Lab Chip* **2019**, *4*, 598; c) X. Li, X. Liu, *Adv. Healthcare Mater.* **2016**, *11*, 1326; d) P. Rattanarat, W. Dungchai, D. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, C. S. Henry, *Anal. Chem.* **2014**, *7*, 3555.
- [8] D. Agustini, F. R. Caetano, R. F. Quero, J. A. Fracassi da Silva, M. F. Bergamini, L. H. Marcolino-Junior, D. P. de Jesus, *Anal. Methods* **2021**, *41*, 4830.
- [9] D. R. Ballerini, X. Li, W. Shen, *Biomicrofluidics* **2011**, *1*, 14105.
- [10] M. Reches, K. A. Mirica, R. Dasgupta, M. D. Dickey, M. J. Butte, G. M. Whitesides, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *6*, 1722.
- [11] M. Seth, D. Mdetele, J. Buza, *Microfluidics and Nanofluidics* **2018**, *22*, 45.
- [12] K. Tomimuro, K. Tenda, Y. Ni, Y. Hiruta, M. Merx, D. Citterio, *ACS Sens.* **2020**, *6*, 1786.
- [13] M. F. Ulum, L. Maylina, D. Noviana, D. H. Wicaksono, *Lab Chip* **2016**, *8*, 1492.
- [14] P. Punnoy, P. Preechakasedkit, C. Aumnate, N. Rodthongkum, P. Potiyaraj, N. Ruecha, *Mater. Lett.* **2021**, *299*, 130076.
- [15] J. R. Choi, A. Nilghaz, L. Chen, K. C. Chou, X. Lu, *Sens. Actuators, B* **2018**, *260*, 1043.
- [16] R. Safavieh, G. Z. Zhou, D. Juncker, *Lab Chip* **2011**, *15*, 2618.
- [17] D. Caschera, A. Mezzi, L. Cerri, T. de Caro, C. Riccucci, G. M. Ingo, G. Padeletti, M. Biasiucci, G. Gigli, B. Cortese, *Cellulose* **2014**, *1*, 741.
- [18] Y. D. Li, W. Y. Li, H. H. Chai, C. Fang, Y. J. Kang, C. M. Li, L. Yu, *Cellulose* **2018**, *8*, 4831.
- [19] T. Wu, T. Xu, L.-P. Xu, Y. Huang, W. Shi, Y. Wen, X. Zhang, *Biosens. Bioelectron.* **2016**, *86*, 951.
- [20] a) M. Nau, N. Herzog, J. Schmidt, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, M. Biesalski, *Adv. Mater. Interfaces.* **2019**, *18*, 1900892; b) J. J. Mikolei, L. Neuenfeld, S. Paech, M. Langhans, M. Biesalski, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, *Adv. Mater. Interfaces.* **2022**, *19*, 2200064.
- [21] X. Li, J. Tian, W. Shen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *1*, 1.



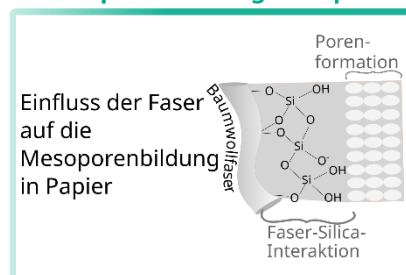
## 6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit war das Verständnis und die Kontrolle der Benetzbarkeit wie auch des Fluidflusses in allen Papierdimensionen. Dafür wurden basierend auf Vorarbeiten zwei Silicabeschichtungsstrategien optimiert (*Dip-Coating*) beziehungsweise entwickelt (*Stir-Coating*), die eine gezielte Silicaverteilung in allen Papierdimensionen ermöglichen. Dies setzte ein Verständnis der Silicabeschichtungsbildung und insbesondere der Mesoporenbildung in Papieren voraus. Basierend auf einem multi-methodalen Analyseansatz konnte, mit zum Teil für Papiere neu entwickelten Methoden, die Silicabeschichtungsbildung verstanden, sowie der Einfluss der Silicabeschichtungen und deren Verteilung im Papier auf die Benetzbarkeit wie auch auf den Fluidfluss auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene untersucht werden. Dadurch ließ sich zum einen Wasser während Benetzungs- und Trocknungsprozessen im Papier lokalisieren und zum anderen die wasserdirigierenden Eigenschaften der Silicabeschichtungen untersuchen. Auch wurden drei unterschiedliche Imbibitionsmechanismen identifiziert und der Einfluss der Silicabeschichtung auf diese analysiert. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit neu erlangten Erkenntnisse zu den Hauptpunkten Papierfunktionalisierung, Porenformationsprozess, Benetzung und Transport (siehe Abbildung 21) zusammengefasst.

### 1. Papierfunktionalisierung



### 2. Mesoporenbildung in Papier



### 3. Benetzung & Transport

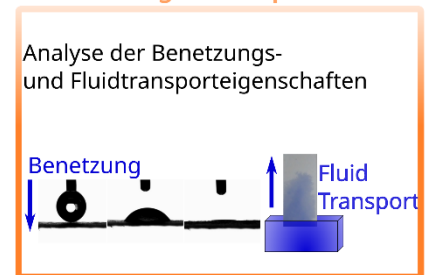


Abbildung 21: Unterteilung der Arbeit in seine drei Hauptthemengebiete der Papierfunktionalisierung, Porenformationsprozess, wie auch der Benetzung und dem Transport.

### 1. Papierfunktionalisierung

In dieser Arbeit konnte eine Benetzungskontrolle in allen Papierdimensionen über einen Silicagradienten entlang der Papierlänge und des Papierquerschnitts erzielt werden, welche „in-situ“ über die Modifizierung des *Dip-Coating* Prozesses erreicht wurde. Die „in-situ“ Herstellung des Silicagradienten in allen drei Papierdimensionen beruht auf einer graduellen Sol-Gel Lösungsverteilung entlang der Papierlänge während der Beschichtung, welche durch das Zusammenspiel des *Dip-Coating* Prozesses, papierintrinsischer Kapillarkräfte und der Lösungsmittelverdampfung während der Beschichtung entsteht.

In Papieren treten aufgrund des porös hierarchischen Aufbaues verdampfungsinduzierte Kapillarkräfte auf. Dadurch wird während des *Dip-Coating* Prozesses nicht nur eine einfache homogen verteilte Sol-Gel Lösungsschicht auf den Fasern abgeschieden, sondern diese wurde zusätzlich über die verdampfungsinduzierten

---

Kapillarkräfte entlang der Papierlänge Richtung Beschichtungsfront entgegen der Gravität angereichert. Die Menge an angereicherter Sol-Gel Lösung entlang der Papierlänge und damit die Steilheit des Gradienten kann zum einen über die Präkursorkonzentration und zum anderen durch die Anzahl der konsekutiv durchgeführten Beschichtungszyklen eingestellt werden. Durch die horizontale Ausrichtung der frisch beschichteten Papiere während der thermischen Nachbehandlung entsteht zudem, wie in Vorarbeiten von Maximilian Nau und Nicole Rath (geb. Herzog) gezeigt, eine graduelle Silicaverteilung entlang des Papierquerschnitts.<sup>33</sup> Durch die Anreicherung der Sol-Gel Lösung während der Beschichtung nimmt der Gradient in der Papierdicke entlang der Papierlänge ab (Kapitel 5.1).

Eine weitere Strategie zur Kontrolle der Silicaverteilungen in Papieren, welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, ist die additive Papierherstellung aus funktionalisierten Einzelfasern. Die Einzelfaserfunktionalisierung konnte durch den sogenannten *Stir-Coating* Prozess realisiert werden. Dabei werden Einzelfasern direkt in der Sol-Gel Lösung dispergiert und gerührt. Mit der Verwendung von unterschiedlichen Sol-Gel Lösungen konnte eine Faserbibliothek aus vier Fasertypen aufgebaut werden, welche Fasern mit unterschiedlicher Porosität und Benetzbarkeit umfasst. Für die Papierherstellung können die Fasern direkt aus der Sol-Gel Lösung verwendet werden und anschließend die thermische Nachbehandlung unterlaufen. Dies erlaubt eine gezielte Steuerung der Beschichtungsverteilung und somit das Herstellen von Papieren mit unterschiedlichen Benetzungsarchitekturen. Mittels schichtweiser Abscheidung von nicht funktionalisierten und funktionalisierten Einzelfasern kann die Silicaverteilung im Papier entlang der Papierdicke koordiniert werden. Die additive Fertigung von Papieren durch Faserdruck hingegen erlaubt eine Kontrolle der Silicaverteilung in der Papierebene. Die Kombination aus Faserbibliothek bestehend aus präfunktionalisierten Fasern mit der Faserabscheidung und dem Faserdruck erlaubt die Realisierung von komplexen Benetzungsmustern mit einem Benetzungskontrast, wodurch sowohl unidirektionaler als auch von der Flüssigkeitspolarität abhängiger Transport ermöglicht wird (Kapitel 5.2).

Durch Gasadsorptionsmessungen und konfokaler Laserrastermikroskopie konnte gezeigt werden, dass die Silicabeschichtung in Papieren und Einzelfasern entlang der Faseraußen- bzw. der Faserinnenseite sowie im Faserlumen abgeschieden wird. Bei dichter Silicabeschichtung führt dies zu einem Ausgleich von Unebenheiten auf der Faseroberfläche, ein Ankleben der abstehenden Makrofibrillen und einem Verschließen von in der Faser enthaltenen Mikroporen. Dies resultiert in einer Reduktion der spezifischen Papieroberfläche im Vergleich zu nicht beschichteten Papieren. Das Eindringen der Silicabeschichtung in die Faser und die damit einhergehende Silicaverteilung auf Faseraußen-, Innenseite und im Faserlumen, sowie die templatierende Eigenschaft wird durch die extreme Zunahme in der spezifischen Oberfläche nach der thermischen Entfernung des Papiers deutlich (Kapitel 5.3).



---

## 2. Porenformationsprozess

Durch das gezielte Einbringen von nanoskaligen Poren und insbesondere von Mesoporen über eine mesoporöse Silicabeschichtung kann die spezifische Papieroberfläche wie auch deren Porosität eingestellt und somit zum Beispiel die Geschwindigkeit des Fluidflusses reguliert werden. Zusätzlich bietet die mesoporöse Silicabeschichtung die Möglichkeit für weitere Funktionalisierungen, welche unter anderem im Bereich der Sensorik von großem Interesse sind. In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Baumwoll- und Eukalyptus Sulfat Papieren auf den Porenbildungsprozess während der Beschichtung, welche auf dem EISA-Prozess basiert, untersucht. Baumwoll- und Eukalyptus Sulfat Papiere mit identischer Grammaturn wurden mittels des auf dem *Dip-Coating* basierenden EISA-Prozesses mit Sol-Gel Lösungen unterschiedlicher Templatkonzentrationen beschichtet (Kapitel 5.3).<sup>134</sup> Dabei konnte eine faserspezifische Abhängigkeit der Mesoporenbildung von der Templatkonzentration gezeigt werden. Für die mesoporöse Beschichtung von Baumwollpapieren wird zur Mesoporenbildung eine Sol-Gel Lösung mit höherer Templatkonzentration benötigt als für Eukalyptus Sulfat Papiere. Als Grund konnte die höhere intrinsische Fluidtransportgeschwindigkeit von Baumwollpapieren identifiziert werden. Diese führt zu einem schnelleren Erreichen der kritischen Mizellbildungskonzentration, die zur Mesoporenbildung nötig ist. Der Porenformationsprozess über Sol-Gel Chemie und basierend auf dem EISA Prozess benötigt dementsprechend nicht nur ein genaues Abstimmen der Präkursor Kondensationsgeschwindigkeit mit der Mizellenbildung und -anordnung, sondern auch die Berücksichtigung der papierintrinsischen Fluidtransportgeschwindigkeit, um die Mizellenbildung zu ermöglichen, bevor die mizellenbildenden Block-Copolymertemplate in und auf den Fasern so gebunden sind, dass Mizellenbildung nicht mehr stattfindet (Kapitel 5.3).

## 3. Benetzung und Transport

Die Untersuchung von Benetzbarkeit und Fluidfluss von unterschiedlich mit Silica beschichteten Papieren hinsichtlich ihres statischen Kontaktwinkels, ihrer dynamischen Fluidimbibition und Wasserdampfsorption ermöglichte die Identifizierung der Abhängigkeit zwischen Beschichtungsmenge, -Art und -Verteilung auf erstens das Benetzungsverhalten von Baumwollpapieren, zweitens auf die Fluidimbibition und Fluidverteilung im Papier, drittens auf die Trocknungs- und viertens Wasserdampfkondensationsprozesse.

Das Benetzungsverhalten von Papieren ist von der Silicabeschichtungsmenge abhängig. Damit ein Wassertropfen nicht in Baumwollpapieren mit einer Grammaturn von 40 gm<sup>-2</sup> imbibieren kann, wird eine Mindestmenge an dichter Silicabeschichtung von 10 wt% benötigt, welche durch das einmalige Beschichten über *Dip-Coating* in einer Sol-Gel Lösung mit hoher Präkursorkonzentration erreicht werden kann (Kapitel 5.1). Durch das mehrmalige konsekutiv durchgeführte Beschichten im Zusammenspiel mit dem kapillaren Fluidtransport im Papier entsteht ein Silicabeschichtungsgradient entlang der Papierlänge und -Dicke. Über den

---

Zusammenhang der Beschichtungsmenge und Benetzbarkeit wird ein abnehmender hydrophober Charakter im Papier erzeugt (Kapitel 5.1).

Die Fluidimbibition und Wasserverteilung im Papier kann je nach verwendeter Silicabeschichtung (dicht oder mesoporös) in Abhängigkeit der Silicamenge und der Einstellung der Hydrophobizität des Silicabeschichtungsmaterials durch Co-Kondensation von MTMS und DMDMS gesteuert werden. Dadurch lässt sich die Fluidfront an die Faseraußenseite, -Innenseite, in das Faserlumen oder in die Faser-Faser Zwischenräume dirigieren. Dies geht mit dem Auftreten oder Unterdrücken von Faserquellung einher und schlägt sich in unterschiedlichen Imbibitionsgeschwindigkeiten nieder. Je nach Lokalisierung der Fluidfront, dem Verlauf dieser im Papier, dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Faserquellung und der Fluidtransportgeschwindigkeit konnte die Unterscheidung zwischen drei verschiedenen Imbibitionsmechanismen getroffen werden (Kapitel 5.1).

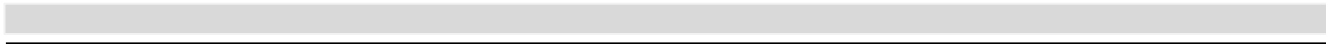
Mittels SAXS konnten bei Trocknungsprozessen in Abhängigkeit der Art der Silicabeschichtungen, eine Unterscheidung zwischen „freiem-“, „gebundenem-“ und „Silicamesoporen-Wasser“ getroffen werden. Je nach Papierfunktionalisierung lag Wasser in einer oder mehreren dieser Formen vor. Bedingt durch den hierarchischen Aufbau des Papiers, der Wasserkoordination durch die Silicabeschichtungen in „freies-“, „gebundenes-“ und „Silicamesoporen-Wasser“ konnten ein- oder zweistufige Trocknungsprozesse eingestellt und dadurch die Trocknung von Papieren beeinflusst werden (Kapitel 5.4).

Auch Wasserkondensation wird durch die Silicabeschichtungen beeinflusst. Unbeschichtete Papiere oder Papiere mit einer dichten Silicabeschichtung zeigen eine Absorption von Wasser auf der Faseroberfläche bei relativer Luftfeuchtigkeit von 10 bis 90 % und einer Desorption bei der Verringerung der Luftfeuchtigkeit. Die Wasserdampfadsorption führt zu einer Aufnahme des kondensierten Wassers vom Papier und somit zu einer Gewichtszunahme. Dabei entsteht bei keiner relativen Luftfeuchtigkeit „freies-“ oder „gebundenes-Wasser“. Nur bei Papieren mit einer mesoporösen Silicabeschichtung kondensiert Wasser bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von über 50 % in die Poren ein und es wird neben dem adsorbierten Wasser „Silicamesoporen-Wasser“ erhalten (Kapitel 5.4).

Durch den optimierten *Dip-Coating* und den neuentwickelten *Stir-Coating* Prozess lassen sich in Papieren graduell in ihrer Menge einstellbare Silicabeschichtungen wie auch mesoporöse Silicabeschichtungen herstellen. Aufgrund der neuerhaltenen Erkenntnisse über das Wechselspiel zwischen Silicabeschichtung und Benetzung, Fluidfluss, Wasserdampfkondensation und Trocknung lassen sich nun zielgerichtet Papiere mit maßgeschneiderten mikrofluidischen Eigenschaften herstellen, welche möglicherweise Anwendung im Bereich Diagnostik oder Sensorik finden könnten. Hierzu hat diese Arbeit die Grundlage in der Beschichtung und im Verständnis der Beschichtungsbildung sowie die Interaktion von beschichteten Papieren mit Wasserdampf und Fluidwasser gelegt.

---

Die Erkenntnisse bezüglich Silicafunktionalisierung, Porenbildung, Benetzung und Transport in Baumwollpapieren wurden auf Baumwollfäden übertragen, welche durch Verknüpfung zum Aufbau komplexer Fadennetzwerke und Fluidsysteme verwendet werden können (Kapitel 5.5).<sup>139</sup> Es konnte gezeigt werden, dass mit einfachen dichten und mesoporösen Silicabeschichtungen ebenfalls eine kontrollierte Einstellung der Benetzungs- und Fluidtransporteigenschaften in Baumwollfäden möglich ist. Durch die Verknüpfung von unterschiedlich funktionalisierten Fäden über einfache Knoten lassen sich dreidimensionale Netzwerke herstellen, in denen der Fluidfluss aufgrund der Beschichtungen gezielt durchgeleitet werden kann. Damit konnten die erhaltenen Erkenntnisse auf dreidimensionale Netzwerke und Fluidflusssteuerung in diesen übertragen werden. Dies kann für Multisensorik- und Diagnostikanwendung von Bedeutung sein.<sup>139,142,251</sup>



## 7. Anhang

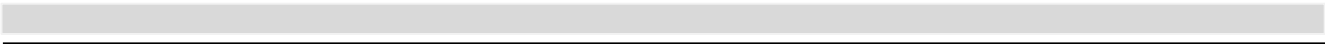
### Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: <i>Atomic Force Microscope</i> )
Ar	Argon
ATRP	radikalische Atomtransferpolymerisation
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CA	Apparente Kontaktwinkel
CFW	Calcofluor-Weiß (engl.: <i>Calcofluor White</i> )
CLSM	Konfokale Laserrastermikroskopie (engl.: <i>Confocal Laser Scanning Microscopy</i> )
CTAC	Hexadecyltrimethylammoniumchlorid
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (engl.: <i>Critical Micelle Concentration</i> )
DAAD	Deutscher Akademischer Austauschdienst
DMDMS	Dimethyldimethoxysilan
EISA	Verdampfungsinduzierten Selbstanordnungs-Prozess (engl.: <i>Evaporation Induced Self-Assembly</i> )
HRP	Meerrettichperoxidase (engl.: <i>horseradish peroxidase</i> )
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
Kr	Krypton
MBET	Mehrfachpunkt Oberflächenbestimmung (engl.: <i>Multiple Point BET</i> )
MOF	Metallorganische Gerüstverbindungen (engl.: <i>Metal Organic Frameworks</i> )
MTMS	Methyltrimethoxysilan
N <sub>2</sub>	Stickstoff
PFcMA	Poly2-(methacryloyloxy)ethyl-ferrocencarboxylat
PFOMS	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorocetyltrimethylchlorosilan
PFOS	Perfluorocetyltriethoxysilan
PHA	Poly-(allylamin-hydrochlorid)
PHFMA-co-TSPM	Hexafluorobutylmetacrylat-3-trimethoxymethylsilypropylmethacrylt
PolyDADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PoC	<i>Point-of-Care</i>
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation
RhoB	Rhodamin B
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>

SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: <i>Small Angle X-Ray Scattering</i> )
SBET	Einpunkt Oberflächenbestimmung (engl.: <i>Single Point BET</i> )
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
SFB	Sonderforschungsbereich
TEM	Transmissions Elektronen Mikroskopie (engl.: <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TLCT	Flüssigkristall-Templatierung (engl.: <i>True Liquid Crystal Templating</i> )
WHO	Weltgesundheitsorganisation
WRV	Wasserrückhaltevermögen
XRR	Reflektometrie

$A_{BET}$	spezifische Oberfläche
$A_m$	molekulare Querschnittsfläche
$C$	BET-Konstante
$cm$	Zentimeter
$D$	durchschnittlicher Porendurchmesser
$H_g$	Porenhalsgröße
$I$	Signalintensität
$K$	Kelvin
$L$	Laufstrecke des Fluids
$mm$	Millimeter
$min$	Minute
$\mu m$	Mikrometer
$n$	Stoffmenge
$N_A$	Avogadro Konstante
$n_a$	Adsorbierte Gasmenge
$n_m$	Monolagenkapazität
$nm$	Nanometer
$p$	Druck
$p_0$	Sättigungsdruck
$p_{atm}$	Umgebungsdruck
$P_g$	Porengröße
$R$	Universelle Gaskonstante

$r$	Distanz zwischen Punkt x und y
$r_p$	Porenradius
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$t_c$	adsorbierte Filmdicke
$w$	Porengröße
$w_{max}$	maximale Porengröße
$w_{min}$	minimale Porengröße
$V$	Volumen
$V_{ads(fl)}$	Volumen des flüssigen Adsorbaten
$V_{ads(g)}$	Volumen des gasförmigen Adsorbaten
$V_{pore}$	Porenvolumen
$\gamma$	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$\gamma_{FA}$	Oberflächenspannung an der Flüssigkeits-/Luftgrenzfläche
$\gamma_{SA}$	Oberflächenspannung an der Feststoff-/Luftgrenzfläche
$\gamma_{FS}$	Oberflächenspannung an der Feststoff-/Flüssigkeitsgrenzfläche
$\varphi$	Kontaktwinkel
$\Phi_{Adv}$	fortschreitender Kontaktwinkel
$\Phi_{Rec}$	rückschreitender Kontaktwinkel
$\varphi_Y$	Young Kontaktwinkel
$\Delta\varphi$	Kontaktwinkelhysterese
$\eta$	Viskosität
$I$	Signalintensität
$q$	Porengröße
$X_\rho$	Korrelationsfunktion
$\rho(x)$	Elektronendichte
$^\circ$	Grad





---

---

## Erklärungen laut Promotionsordnung

---

### **§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 Promotionsverfahren vorliegt.

### **§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.

### **§9 abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

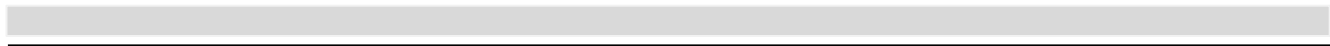
### **§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Diese Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

---

Joanna Judith Mikolei



---

---

## Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

---



### Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichung

Prof. Annette Andrieu-Brunsen

Referent\*in

Prof. Markus Biesalski

30.06.2023

Co-Referent\*in

Datum

Weder Referent\*in (Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen) noch Co-Referent\*in (Prof. Dr. Markus Biesalski) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

1] J. J. Mikolej, L. Neuenfeld, S. Peach, M. Langhans, M. Biesalski, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, Mechanistic Understanding and Three-Dimensional Tuning of Fluid Imbibition in Silica-Coated Cotton Linter Paper Sheets, Adv. Mater. Interfaces, 2022, 9, 2200064

2] J. J. Mikolej, D. Richter, P. Pardehkhorrām, C. Helbrecht, S. Schabel, T. Meckel, M. Biesalski, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Nanoscale pores introduced into paper via mesoporous silica coatings using sol-gel chemistry, RSC, Nanoscale, 2023, 15, 9094

3] J. J. Mikolej, M. Stanzel, P. Pardehkhorrām, R. Lehn, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Fluid flow control in cotton threads with mesoporous silica coatings, Adv. Mater. Interfaces, 2023, 2300211

Datum 27.06.2023

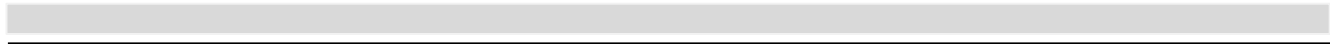
Referent\*in

(Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen)

Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen  
Technische Universität Darmstadt  
Ernst-Berl-Institut f.  
Technische und Makromolekulare Chemie  
Fachgebiet Smart Membranes  
Peter-Grünberg-Str. 4  
D-64387 Darmstadt

Co-Referent\*in

(Prof. Dr. Markus Biesalski)



---

## Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

---

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war.

### Veröffentlichungen als Erstautorin

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 80 %

[1] J. J. Mikolei, L. Neuenfeld, S. Paech, M. Langhans, M. Biesalski, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, Mechanistic Understanding and Three-Dimensional Tuning of Fluid Imbibition in Silica-Coated Cotton Linter Paper Sheets, Adv. Mater. Interfaces, 2022, 9, 2200064

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 80 %

[2] J. J. Mikolei, D. Richter, P. Pardehkhorrām, C. Helbrecht, S. Schabel, T. Meckel, M. Biesalski, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Nanoscale pores introduced into paper via mesoporous silica coatings using sol-gel chemistry, RSC, Nanoscale, 2023, 15, 9094

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 85 %

[3] J. J. Mikolei, M. Stanzel, P. Pardehkhorrām, R. Lehn, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Fluid Flow Control in Cotton Threads with Mesoporous Silica Coatings, Adv. Mater. Interfaces, 2023, 2300211

Mein Anteil an der folgenden noch nicht eingereichten Veröffentlichung beträgt 75 %

[4] J. J. Mikolei, C. Helbrecht, J. C. Pleitner, M. Stanzel, R. Pardehkhorrām, M. Biesalski, S. Schabel, A. Andrieu-Brunsen, Single-fiber coating and additive manufacturing of multifunctional papers, RSC Adv., 2024, 14,14161

Mein Anteil an der folgenden noch nicht eingereichten Veröffentlichung beträgt 85 %

[5] J. J. Mikolei, M. Biesalski, M. Ceolin, A. Andrieu-Brunsen, Local water management in cotton linter papers with silica-based coatings, Cellulose, 2024



---

---

## Literaturverzeichnis

---

1. Cate, D. M., Adkins, J. A., Mettakoonpitak, J., Henry, C. S., Recent developments in paper-based microfluidic devices, *Analytical Chemistry*, 2015, **87**, 19
2. Yetisen, A. K., Akram, M. S., Lowe, C. R., Paper-based microfluidic point-of-care diagnostic devices, *Lab on a Chip*, 2013, **13**, 2210
3. Strong, E. B., Schultz, S. A., Martinez, A. W., Martinez, N. W., Fabrication of Miniaturized Paper-Based Microfluidic Devices (MicroPADs), *Sci Rep*, 2019, **9**, 7
4. Cinti, S., Moscone, D., Arduini, F., Preparation of paper-based devices for reagentless electrochemical (bio)sensor strips, *Nat Protoc*, 2019, **14**, 2437
5. Tenda, K., van Gerven, B., Arts, R., Hiruta, Y., Merckx, M., Paper-Based Antibody Detection Devices Using Bioluminescent BRET-Switching Sensor Proteins, *Angewandte Chemie*, 2018, **130**, 15595
6. Di Paolo, L., Abbate, S., Celani, E., Di Battista, D., Candeloro, G., Carbon Footprint of Single-Use Plastic Items and Their Substitution, *Sustainability*, 2022, **14**, 16563
7. Noviana, E., Ozer, T., Carrrell, C. S., Link, J. S., McMahon, C., Jang, I., Henry, C. S., Microfluidic Paper-Based Analytical Devices: From Design to Applications. *Chemical Reviews*, 2021, **212**, 11835
8. VDP, Weltweite Produktionsmenge von Papier, Karton und Pappe in den Jahren 2008 bis 2018 (in Millionen Tonnen), *Statista. Statista GmbH, Zugriff: 08.08.2023*
9. VDP, Produktion von Papier, Karton und Pappe nach Sorten in Deutschland in den Jahren 2010 bis 2022, *Statista. Statista GmbH, Zugriff: 08.08.2023*
10. Statistisches Bundesamt, Umsatz der Branche Herstellung von Papier, Pappe und Waren daraus in Deutschland in den Jahren 2012 bis 2022, *Statista. Statista GmbH, Zugriff: 08.08.2023*
11. Cepi statistics, R. R. E. P. *Key Statistics 2022, European pulp & paper industry*. (2023).
12. Rastogi, V. K., Samyn, P., Bio-based coatings for paper applications, *Coatings*, 2015, **5**, 887
13. Mujtaba, M., Lipponen, J., Ojanen, M., Puttonen, S., Vaittinen, H., Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review, *Science of the Total Environment*, 2022, **851**, 158328
14. Jasmani, L., Ainun, Z. M. A., Adnan, S., Ibrahim, R., Sapuan, S. M., Ilyas, R. A., Sustainable Paper-Based Packaging, *Bio-Based Packaging: Material, Environmental and Economic Aspects*, 2021, 225
15. Gubala, V., Harris, L. F., Ricco, A. J., Tan, M. X., Williams, D. E., Point of care diagnostics: Status and future, *Analytical Chemistry*, 2012, **84**, 487
16. Sia, S. K., Kricka, L. J., Microfluidics and point-of-care testing, *Lab on a Chip*, 2008, **8**, 1982
17. Yager, P., Domingo, G. J., Gerdes, J., Point-of-care diagnostics for global health, *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2008, **10**, 107

- 
18. Rink, S., Baeumner, A. J., Progression of Paper-Based Point-of-Care Testing toward Being an Indispensable Diagnostic Tool in Future Healthcare, *Anal Chem*, 2022, **95**, 1785
  19. Smith, S., Korvink, J. G., Mager, D., Land, K., The potential of paper-based diagnostics to meet the ASSURED criteria, *RSC Advances*, 2018, **8**, 34012
  20. Yamada, K., Shibata, H., Suzuki, K., Citterio, D., Toward practical application of paper-based microfluidics for medical diagnostics: state-of-the-art and challenges, *Lab on a Chip*, 2017, **17**, 1206
  21. *WHO Guidelines for Quality Assurance of Basic Medical Education in the Western Pacific Region*
  22. Land, K. J., Boeras, D. I., Chen, X. S., Ramsay, A. R., Peeling, R. W., REASSURED diagnostics to inform disease control strategies, strengthen health systems and improve patient outcomes, *Nature Microbiology*, 2019, **4**, 46
  23. Kasetsirikul, S., Shiddiky, M. J. A., Nguyen, N. T., Challenges and perspectives in the development of paper-based lateral flow assays, *Microfluidics and Nanofluidics*, 2020, **24**, 17
  24. Channon, R. B., Nguyen, M. P., Henry, C. S., Dandy, D. S., Multilayered Microfluidic Paper-Based Devices: Characterization, Modeling, and Perspectives, *Anal Chem*, 2019, **91**, 8966
  25. Channon, R. B., Nguyen, M. P., Scorzelli, A. G., Henry, E. M., Volckens, J., Dandy, D. S., Henry, C. S., Rapid flow in multilayer microfluidic paper-based analytical devices, *Lab Chip*, 2018, **18**, 793
  26. Koponen, A., Kataja, M. & Timonen, J., Permeability and effective porosity of porous media, *Phys. Rev.*, 1997, **56**, 3319
  27. Bryant, S., Blunt, M., Prediction of relative permeability in simple porous media, *Phys. Rev.*, 1992, **46**, 2004
  28. Jayme, G., Hunger, G., Verhornungserscheinungen an Cellulosefaserstrukturen in elektronenoptischer Sicht, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1956, **87**, 8
  29. Jayme, G., Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoff, *Wochenblatt Papierfabrik*, 1944, **6**, 187
  30. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., Siemieniowska, T., *REPORTIN PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, *Pure & Appl. Chem.*, 1985, **57**, 603
  31. 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 and Mesoporous Materials*, 2016, **234**, 326
  32. Dubois, C., Herzog, N., Rüttinger, C., Geißler, A., Grange, E., Kunz, U., Kleebe, HJ., Biesalski, M., Meckel, T., Gutmann, T., Gallei, M., Andrieu-Brunsen, A., Fluid Flow Programming in Paper-Derived Silica-Polymer Hybrids, *Langmuir*, 2017, **33**, 332
  33. Nau, M., Herzog, N., Schmidt, J., Meckel, T., Andrieu-Brunsen, A., Biesalski, M., Janus-Type Hybrid Paper Membranes, *Adv Mater Interfaces*, 2019, **6**, 1900892
  34. Söz, Ç. K., Trosien, S., Biesalski, M., Janus Interface Materials: A Critical Review and Comparative Study, *ACS Materials Letters*, 2020, **2**, 336



- 
35. Teisala, H., Tuominen, M., Kuusipalo, J., Superhydrophobic Coatings on Cellulose-Based Materials: Fabrication, Properties, and Applications, *Advanced Materials Interfaces*, 2014, **1**, 1300026
  36. Liu, H., Gao, S.-W., Cai, J.-S., He, C.-L., Mao, J.-J., Zhu, T.-X., Chen Z., Huang, J.-Y., Meng, K., Zhang, K.-Q., Al-Deyab, S. S., Lai, Y.-K., Recent progress in fabrication and applications of superhydrophobic coating on cellulose-based substrates, *Materials*, 2016, **9**, 124
  37. Benedé, J. L., Chisvert, A., Lucena, R., Cárdenas, S., A paper-based polystyrene/nylon Janus platform for the microextraction of UV filters in water samples as proof-of-concept, *Microchimica Acta*, 2021, **188**, 391
  38. Loesch-Zhang, A., Cordt, C., Geissler, A., Biesalski, M., A Solvent-Free Approach to Crosslinked Hydrophobic Polymeric Coatings on Paper Using Vegetable, Oil. *Polymers*, 2022, **14**, 1773
  39. Thakur, S., Misra, M., Mohanty, A. K., Sustainable Hydrophobic and Moisture-Resistant Coating Derived from Downstream Corn Oil, *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, **7**, 8766
  40. Zhan, Y., Hao, X., Wang, L., Jiang, X., Cheng, Y., Wang, C., Meng, Y., Xia, H., Chen, Z., Superhydrophobic and Flexible Silver Nanowire-Coated Cellulose Filter Papers with Sputter-Deposited Nickel Nanoparticles for Ultrahigh Electromagnetic Interference Shielding, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**, 14623
  41. Dimitrakellis, P., Travlos, A., Psycharis, V. P., Gogolides, E., Superhydrophobic Paper by Facile and Fast Atmospheric Pressure Plasma Etching, *Plasma Processes and Polymers*, 2017, **14**, 1600069
  42. Zhang, W., Lu, P., Qian, L., Xiao, H., Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating, *Chemical Engineering Journal*, 2014, **250**, 431
  43. Cunha, A. G., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., Orblin, E., Fardim P., Characterization and evaluation of the hydrolytic stability of trifluoroacetylated cellulose fibers, *J Colloid Interface Sci*, 2007, **316**, 360
  44. Cunha, A. G., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., Orblin, E., Fardim P., Bi-phobic cellulose fibers derivatives via surface trifluoropropanoylation, *Langmuir*, 2007, **23**, 10801
  45. Cunha, A. G., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., Reversible hydrophobization and lipophobization of cellulose fibers via trifluoroacetylation, *J Colloid Interface Sci*, 2006, **301**, 333
  46. Cunha, A. G., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., Orblin, E., Fardim P., Highly hydrophobic biopolymers prepared by the surface pentafluorobenzoylation of cellulose substrates, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 1347
  47. Ly, B., Belgacem, M. N., Bras, J., Brochier Salon, M. C., Grafting of cellulose by fluorine-bearing silane coupling agents, *Materials Science and Engineering C*, 2010, **30**, 343
  48. Zheng, Y., Cao, E., Zhu, Y., Wang, A., Hu, H., Perfluorosilane treated *Calotropis gigantea* fiber: Instant hydrophobic-oleophilic surface with efficient oil-absorbing performance, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **295**, 477

- 
49. Glavan, A. C., Martinez, R. V., Subramaniam, A. B., Yoon H. J., Nunes, R. M. D., Lange, H., Thuo, M. M., Whitesides, G. M., Omniphobic 'rF paper' produced by silanization of paper with fluoroalkyltrichlorosilanes, *Adv Funct Mater*, 2014, **24**, 60
  50. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, Per- und ployfluorierte Chemikalien (PFAS), Zugriff: 07.08.2023
  51. Bruzewicz, D. A., Reches, M., Whitesides, G. M., Low-cost printing of poly(dimethylsiloxane) barriers to define microchannels in paper, *Anal Chem*, 2008, **80**, 3387
  52. Li, S., Xie, H., Zhang, S., Wang, X., Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose, *Chemical Communications*, 2007, 4857
  53. Eduok, U., Faye, O., Szpunar, J., Khaled, M., Effect of silylating agents on the superhydrophobic and self-cleaning properties of siloxane/polydimethylsiloxane nanocomposite coatings on cellulosic fabric filters for oil-water separation, *RSC Adv*, 2021, **11**, 9586
  54. Guan, F., Song, Z., Xin, F., Wang, H., Yu, D., Li, G., Liu, W., Preparation of hydrophobic transparent paper via using polydimethylsiloxane as transparent agent, *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2020, **5**, 37
  55. Hensel, R., Helbig, R., Aland, S., Braun, H.-G., Voigt, A., Neinhuis, C., Werner, C., Wetting resistance at its topographical limit: The benefit of mushroom and serif T structures, *Langmuir*, 2013, **29**, 1100
  56. Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J., Rácz, I., Hydrophilic/hydrophobic character of grafted cellulose, *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, **79**, 467
  57. Ovaskainen, L., Chigome, S., Birkin, N. A., Howdle, S. M., Torto, N., Wagberg, L., Turner, C., Superhydrophobic polymeric coatings produced by rapid expansion of supercritical solutions combined with electrostatic deposition (RESS-ED), *Journal of Supercritical Fluids*, 2014, **95**, 610
  58. Song, Z., Tang, J., Li, J., Xiao, H., Plasma-induced polymerization for enhancing paper hydrophobicity. *Carbohydr Polym*, 2013, **92**, 928
  59. Koltzenburg, S., Maskos, M., Nuyken, O., *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, 2014
  60. Runqing, O., Jianguo, Z., Yulin, D., Ragauskas, A. J., Polymer clay self-assembly complexes on paper, *J Appl Polym Sci*, 2007, **105**, 1987
  61. Samyn, P. Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications, *Journal of Materials Science*, 2013, **48**, 6455
  62. Yang, J., Li, H., Lan, T., Peng, L., Cui, R., Yang, H., Preparation, characterization, and properties of fluorine-free superhydrophobic paper based on layer-by-layer assembly, *Carbohydr Polym*, 2017, **178**, 228
  63. Kansal, D., Hamdani, S. S., Ping, R., Sirinakbumrung, N., Rabnawaz, M., Food-Safe Chitosan-Zein Dual-Layer Coating for Water- And Oil-Repellent Paper Substrates, *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, **8**, 6887

- 
64. Ganicz, T., Rózga-Wijas, K., Siloxane-starch-based hydrophobic coating for multiple recyclable cellulosic materials, *Materials*, 2021, **14**, 4977
  65. Jandura, P., Riedl, B., Kokta, V., Inverse gas chromatography study on partially esterified paper fiber, *Journal of Chromatography A*, 2002, **969**, 301
  66. Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Britto Joseph, G., Durairaj, R. B., Mageshwaran, G., Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges, *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, **15**, 231
  67. Pan, R., Zhang, H., Zhong, M., Triple-Scale Superhydrophobic Surface with Excellent Anti-Icing and Icephobic Performance via Ultrafast Laser Hybrid Fabrication, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**, 1743
  68. Celia, E., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Amigoni, S., Guittard, F., Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **402**, 1
  69. Boreyko, J. B., Collier, C. P., Delayed frost growth on jumping-drop superhydrophobic surfaces, *ACS Nano*, 2013, **7**, 1618
  70. Chen, G., Zhu, P., Kuang, Y., Liu, Y., Lin, D., Peng, C., Wen, Z., Fang, F., Durable superhydrophobic paper enabled by surface sizing of starch-based composite films, *Appl Surf Sci*, 2017, **409**, 45
  71. Jiang, S., Zhou, S., Du, B., Luo, R., Preparation of superhydrophobic paper with double-size silica particles modified by amino and epoxy groups, *AIP Advances*, 2021, **11**, 025127
  72. Ogihara, H., Xie, J., Okagaki, J., Saji, T., Simple method for preparing superhydrophobic paper: Spray-deposited hydrophobic silica nanoparticle coatings exhibit high water-repellency and transparency, *Langmuir*, 2012, **28**, 4605
  73. Wang, Q., Xiong, J., Chen, G., Xinping, O., Yu, Z., Chen, Q., Yu, M., Facile approach to develop hierarchical roughness fiber@SiO<sub>2</sub> blocks for superhydrophobic paper, *Materials*, 2019, **12**, 1393
  74. Zhang, X., Geng, T., Guo, Y., Zhang, Z., Zhang, P., Facile fabrication of stable superhydrophobic SiO<sub>2</sub>/polystyrene coating and separation of liquids with different surface tension, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**, 414
  75. Yang, H., Deng, Y., Preparation and physical properties of superhydrophobic papers, *J Colloid Interface Sci*, 2008, **325**, 588
  76. Gashti, M. P., Alimohammadi, F., Shamei, A., Preparation of water-repellent cellulose fibers using a polycarboxylic acid/hydrophobic silica nanocomposite coating, *Surf Coat Technol*, 2012, **206**, 3208
  77. Koşak Söz, Ç., Trosien, S., Biesalski, M., Superhydrophobic Hybrid Paper Sheets with Janus-Type Wettability, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, **10**, 37478
  78. Nie, S., Guo, H., Lu, Y., Zhuo, J., Mo, J., Wang, Z. L., Superhydrophobic Cellulose Paper-Based Triboelectric Nanogenerator for Water Drop Energy Harvesting, *Adv Mater Technol*, 2020, **5**, 2000454

- 
79. Yu, X., Bian, P., Xue, Y., Qian, X., Yu, H., Chen, W., Hu, X., Wang, P., Wu, D., Duan, Q., Li, L., Shen, J., Ni, Y., Combination of microsized mineral particles and rosin as a basis for converting cellulosic fibers into “sticky” superhydrophobic paper, *Carbohydrate Polymers*, 2017, **174**, 95
  80. Minami, T., Mayama, H., Tsujii, K., Spontaneous formation of super water-repellent fractal surfaces in mixed wax systems, *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**, 14620
  81. Minami, T., Mayama, H., Nakamura, S., Yokojima, S., Shen, J.-W., Tsujii, K., Formation mechanism of fractal structures on wax surfaces with reference to their super water-repellency, *Soft Matter*, 2007, **4**, 140
  82. Söz, Ç. K., Özomay, Z., Unal, S., Uzun, M., Sönmez, S., Development of a nonwetting coating for packaging substrate surfaces using a novel and easy to implement method, *Nord Pulp Paper Res J*, 2021, **36**, 331
  83. Teng, Y., Wang, Y., Shi, B., Fan, W., Li, Z., Chen, Y., Facile fabrication of superhydrophobic paper with durability, chemical stability and self-cleaning by roll coating with modified nano-TiO<sub>2</sub>, *Applied Nanoscience*, 2020, **10**, 4063
  84. Zemljič, L. F., Plohl, O., Vesel, A., Luxbacher, T., Potrč, S., Physicochemical characterization of packaging foils coated by chitosan and polyphenols colloidal formulations, *Int J Mol Sci*, 2020, **21**, 495
  85. Xu, B., Ding, Y., Hydrophilic/Hydrophobic SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Enabled Janus-Type Paper through Commercial Glaco Spraying and Air-Plasma Treatment, *Adv Mater Interfaces*, 2022, **9**, 2200934
  86. Renault, C., Koehne, J., Ricco, A. J., Crooks, R. M., Three-Dimensional Wax Patterning of Paper Fluidic Devices, *Langmuir*, 2014, **30**, 7030
  87. Ghosh, R., Gopalakrishnan, S., Savitha, R., Renganathan, T., Pushpavanam, S. Fabrication of laser printed microfluidic paper-based analytical devices (LP- $\mu$ PADs) for point-of-care applications, *Sci Rep*, 2019, **9**, 7896
  88. Li, C., Boban, M., Snyder, S. A., Kobaku, S. P. R., Kwon, G., Mehta, G., Tuteja, A., Paper-Based Surfaces with Extreme Wettabilities for Novel, Open-Channel Microfluidic Devices, *Adv Funct Mater*, 2016, **26**, 6121
  89. Martinez, A. W., Phillips, S. T., Butte, M. J., Whitesides, G. M., Patterned Paper as a Platform for Inexpensive, Low-Volume, Portable Bioassays, *Angewandte Chemie*, 2007, **119**, 1340
  90. Noh, H., Phillips, S. T., Metering the capillary-driven flow of fluids in paper-based microfluidic devices, *Anal Chem*, 2010, **82**, 4181
  91. Abe, K., Suzuki, K., Citterio, D., Inkjet-printed microfluidic multianalyte chemical sensing paper, *Anal Chem*, 2008, **80**, 6928
  92. Carrilho, E., Martinez, A. W., Whitesides, G. M., Understanding wax printing: A simple micropatterning process for paper-based microfluidics, *Anal Chem*, 2009, **81**, 7091
  93. Rattanarat, P., Dungchai, W., Cate, D., Volckens, J., Chailapakul, O., Henry, C. S., Multilayer paper-based device for colorimetric and electrochemical quantification of metals, *Anal Chem*, 2014, **86**, 3555

- 
94. Chen, C. A., Yeh, W. S., Tsai, T. T., Li, Y. D., Chen, C. F., Three-dimensional origami paper-based device for portable immunoassay applications, *Lab Chip*, 2019, **19**, 598
  95. Rivas, L., Medina-Sánchez, M., De La Escosura-Muñiz, A., Merkoçi, A., Improving sensitivity of gold nanoparticle-based lateral flow assays by using wax-printed pillars as delay barriers of microfluidics, *Lab Chip*, 2014, **14**, 4406
  96. Rajendra, V., Sicard, C., Brennan, J. D., Brook, M. A., Printing silicone-based hydrophobic barriers on paper for microfluidic assays using low-cost ink jet printers, *Analyst*, 2014, **139**, 6361
  97. Zhang, Y., Ren, T., He, J., Inkjet Printing Enabled Controllable Paper Superhydrophobization and Its Applications, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, **10**, 11343
  98. Bretel, G., Rull-Barrull, J., Nongbe, M. C., Terrier, J. P., Le Grogneq, E., Felpin, F. X., Hydrophobic Covalent Patterns on Cellulose Paper through Photothiol-X Ligations, *ACS Omega*, 2018, **3**, 9155
  99. Nargang, T. M., Dierkes, R., Bruchmann, J., Keller, N., Sachsenheimer, K., Lee-Thedieck, C., Kotz, F., Helmer, D., Rapp, B. E., Photolithographic structuring of soft, extremely foldable and autoclavable hydrophobic barriers in paper, *Analytical Methods*, 2018, **10**, 4028
  100. Zhang, L., Kwok, H., Li, X., Yu, H. Z., Superhydrophobic Substrates from Off-the-Shelf Laboratory Filter Paper: Simplified Preparation, Patterning, and Assay Application, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, **9**, 39728
  101. Janko, M., Jocher, M., Boehm, A., Babel, L., Bump, S., Biesalski, M., Meckel, T., Stark, R. W., Cross-linking cellulosic fibers with photoreactive polymers: Visualization with confocal raman and fluorescence microscopy, *Biomacromolecules*, 2015, **16**, 2179
  102. De Gennes, P. G., Wetting: statics and dynamics, *Rev. Mod. Phys.*, 1985, **57**, 827
  103. de Gennes, P. G., Soft Matter (Nobel Lecture), *Angewandte Chemie*, 1992, **31**, 842
  104. Young, T., An Essay on the Cohesion of Fluids, *Sec. R. S.*, 1805
  105. Bormashenko, E., Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, **222**, 92
  106. Yeh, K. Y., Chen, L. J., Chang, J. Y., Contact angle hysteresis on regular pillar-like hydrophobic surfaces, *Langmuir*, 2008, **24**, 245
  107. Wang, J., Wu, Y., Cao, Y., Li, G., Liao, Y., Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work, *Colloid and Polymer Science*, 2020, **298**, 1107
  108. Bormashenko, E., Young, Boruvka-Neumann, Wenzel and Cassie-Baxter equations as the transversality conditions for the variational problem of wetting, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2009, **345**, 163
  109. Koishi, T., Yasuoka, K., Fujikawa, S., Zeng, X. C., Measurement of contact-angle hysteresis for droplets on nanopillared surface and in the Cassie and Wenzel states: A molecular dynamics simulation study, *ACS Nano*, 2011, **5**, 6834

- 
110. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., Bohn, A., Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff, *Angewandte Chemie*, 2005, **117**, 3422
  111. Liu, Z., Hu, J., Zhao, Y., Qu, Z., Xu, F., Experimental and numerical studies on liquid wicking into filter papers for paper-based diagnostics, *Appl Therm Eng*, 2015, **88**, 280
  112. Lucas, R., Über das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeit, *Kolloid-Zeitschrift*, 1918, **23**, 15
  113. Washburn, E. W., The Dynamics of Capillary Flow, *Phys. Rev.*, 1921, **17**, 273
  114. Schoelkopf, J., Gane, P. A. C., Ridgway, C. J., Matthews, G. P., Practical observation of deviation from Lucas-Washburn scaling in porous media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **206**, 445
  115. Cai, J., Jin, T., Kou, J., Zou, S., Xiao, J., Meng, Q., Lucas-Washburn Equation-Based Modeling of Capillary-Driven Flow in Porous Systems, *Langmuir*, 2021, **37**, 1623
  116. Li, K., Zhang, D., Bian, H., Meng, C., Yang, Y., Criteria for Applying the Lucas-Washburn Law, *Sci Rep*, 2015, **5**, 14085
  117. Böhm, A., Biesalski, M., Paper-based microfluidic devices: A complex low-cost material in high-tech applications, *MRS Bull*, 2017, **42**, 356
  118. 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 Nanofluidics*, 2014, **16**, 789
  119. 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
  120. Cichosz, S., Masek, A., Cellulose structure and property changes indicated via wetting-drying cycles, *Polymer Degradation and Stability*, 2019, **167**, 33
  121. Moreira, C. M., Scala-Benuzzi, M. L., Takara, E. A., Pereira, S. V., Regiart, M., Soler-Illia, G. J. A. A., Raba, J., Messina, G. A., Paper surface modification strategies employing N-SBA-15/polymer composites in bioanalytical sensor design, *Talanta*, 2019, **200**, 186
  122. Abdelhamid, H. N., Mathew, A. P., Cellulose–metal organic frameworks (CelloMOFs) hybrid materials and their multifaceted Applications: A review, *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, **451**, 214263
  123. Wang, N., Ouyang, X. K., Yang, L. Y., Omer, A. M., Fabrication of a Magnetic Cellulose Nanocrystal/Metal-Organic Framework Composite for Removal of Pb(II) from Water, *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, **5**, 10447
  124. Bo, S., Ren, W., Lei, C., Xie, Y., Cai, Y., Wang, S., Gao, J., Ni, Q., Yao, J., Flexible and porous cellulose aerogels/zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) hybrids for adsorption removal of Cr(IV) from water, *J Solid State Chem*, 2018, **262**, 135
  125. Schelling, M., Kim, M., Otal, E., Aguirre, M., Hinestroza, J. P., Synthesis of a zinc–imidazole metal–organic framework (ZIF-8) using ZnO rods grown on cotton fabrics as precursors: arsenate absorption studies, *Cellulose*, 2020, **27**, 6399

- 
126. Abdelhamid, H. N., Georgouvelas, D., Edlund, U., Mathew, A. P., CelloZIFPaper: Cellulose-ZIF hybrid paper for heavy metal removal and electrochemical sensing, *Chemical Engineering Journal*, 2022, **446**, 136614
  127. Wang, H., Jian, Y., Kong, Q., Liu, H., Lan, F., Liang, L., Ge, S., Yu, J., Ultrasensitive electrochemical paper-based biosensor for microRNA via strand displacement reaction and metal-organic frameworks, *Sens Actuators B Chem*, 2018, **257**, 561
  128. Cui, J., Xu, X., Yang, L., Chen, C., Qian, J., Chen, X., Sun, D., Soft foam-like UiO-66/Polydopamine/Bacterial cellulose composite for the removal of aspirin and tetracycline hydrochloride, *Chemical Engineering Journal*, 2020, **395**, 125174
  129. Cui, X., Sun, X., Liu, L., Huang, Q., Yang, H., Chen, C., Nie, S., Zhao, Z., Zhao, Z., In-situ fabrication of cellulose foam HKUST-1 and surface modification with polysaccharides for enhanced selective adsorption of toluene and acidic dipeptides, *Chemical Engineering Journal*, 2019, **369**, 898
  130. Zhu, H., Yang, X., Cranston, E. D., Zhu, S., Flexible and Porous Nanocellulose Aerogels with High Loadings of Metal–Organic-Framework Particles for Separations Applications, *Advanced Materials*, 2016, **28**, 7652
  131. Razavi, F., Khajehsharifi, H., A colorimetric paper-based sensor with nanoporous SBA-15 for simultaneous determination of histidine and cysteine in urine samples, *Chemical Papers*, 2021, **75**, 3401
  132. Ghosh, R., Gopalakrishnan, S., Renganathan, T., Pushpavanam, S., Adsorptive colorimetric determination of chromium(VI) ions at ultratrace levels using amine functionalized mesoporous silica, *Sci Rep*, 2022, **12**, 5673
  133. Scala-Benuzzi, M. L., Takara, E. A., Alderete, M., Soler-Illia, G. J. A. A., Schneider, R. J., Raba, J., Messina, G. A., Ethinylestradiol quantification in drinking water sources using a fluorescent paper based immunosensor, *Microchemical Journal*, 2018, **141**, 287
  134. Brinker, C. J., Lu, Y., Sellinger, A., Fan, H., Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 579
  135. Li, S., Huang, J., Ge, M., Cao, C., Deng, S., Zhang, S., Chen, G., Zhang, K., Al-Deyab, S. S., Lai, Y., Robust Flower-Like TiO<sub>2</sub>@Cotton Fabrics with Special Wettability for Effective Self-Cleaning and Versatile Oil/Water Separation, *Adv Mater Interfaces*, 2015, **2**, 1500220
  136. Permyakova, E. S., Tregubenko, M. V., Antipina, L. Y., Kovalskii, A. M., Matveev, A. T., Konopatsky, A. S., Manakhov, A. M., Slukin, P. V., Ignatov, S. G., Shtansky, D. V., Antibacterial, UV-Protective, Hydrophobic, Washable, and Heat-Resistant BN-Based Nanoparticle-Coated Textile Fabrics: Experimental and Theoretical Insight, *ACS Appl Bio Mater*, 2022, **5**, 5595
  137. Dalawai, S. P., Aly, M. A. S., Lathe, S. S., Xing, R., Sutar, R. S., Nagappan, S., Ha, C. S., Sadasivuni, K. K., Liu, S., Recent Advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review, *Prog Org Coat*, 2020, **138**, 105381
  138. Zhou, W., Min, S., Zhan, T., Zhang, Y., Pan, D., Yuan, Y., Xu, B., Highly Durable Janus Fabrics Based on Transfer Prints for Personal Moisture Management, *Small*, 2023, **19**, 2302512

- 
139. Tan, W., Powles, E., Zhang, L., Shen, W., Go with the capillary flow. Simple thread-based microfluidics, *Sens Actuators B Chem*, 2021, **334**, 129670
  140. Farajikhah, S., Cabot, J. M., Innis, P. C., Paull, B., Wallace, G., Life-Saving Threads: Advances in Textile-Based Analytical Devices, *ACS Comb Sci*, 2019, **21**, 229
  141. Agustini, D., Caetano, F. R., Quero, R. F., da Silva, J. A. F., Bergamini, M. F., Marcolino-Junior, L. H., de Jesus, D. P., Microfluidic devices based on textile threads for analytical applications: State of the art and prospects, *Analytical Methods*, 2021, **13**, 4830
  142. Reches, M., Mirica, K. A., Dasgupta, R., Dickey, M. D., Butte, M. J., Whitesides, G. M., Thread as a Matrix for Biomedical Assays, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, **2**, 1722
  143. Seth, M., Mdetele, D., Buza, J., Immunochromatographic thread-based test platform for diagnosis of infectious diseases, *Microfluid Nanofluidics*, 2018, **22**, 45
  144. Grosso, D., Cagnol, F., Soler-Illia, G. J. A. A., Crepaldi, E. L., Amenitsch, H., Brunet-Bruneau, A., Bourgeois, A., Sanchez, C., Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly, *Advanced Functional Materials*, 2004, **14**, 309
  145. Grosso, D., Babonneau, F., Sanchez, C., Soler-Illia, G. J. A. A., Crepaldi, E. L., Albouy, P. A., Amenitsch, H., Balkenende, A. R., Brunet-Bruneau, A., A First Insight in the Mechanisms Involved in the Self-Assembly of 2D-Hexagonal Templated SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Mesostructured Films During Dip-Coating, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, **26**, 561
  146. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., Bohn, A., Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff, *Angewandte Chemie*, 2005, **117**, 3422
  147. Carstens, F., Gamelas, J. A. F., Schabel, S., Engineering microfluidic papers: determination of fibre source and paper sheet properties and their influence on capillary-driven fluid flow, *Cellulose*, 2017, **24**, 295
  148. 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 Nanofluidics*, 2014, **16**, 789
  149. Roy, D., Semsarilar, M., Guthrie, J. T., Perrier, S., Cellulose modification by polymer grafting: A review, *Chem Soc Rev*, 2009, **38**, 2046
  150. Zhu, H., Jia, Z., Chen, Y., Weadock, N., Wan, J., Vaaland, O., Han, X., Li, T., Hu, L., Tin Anode for Sodium-Ion Batteries Using Natural Wood Fiber as a Mechanical Buffer and Electrolyte Reservoir, *Nano Lett*, 2013, **13**, 3093
  151. Zhu, S., Biswas, S. K., Qiu, Z., Yue, Y., Fu, Q., Jiang, F., Han, J., Transparent wood-based functional materials via a top-down approach, *Prog Mater Sci*, 2023, **132**, 101025
  152. Li, T., Chen, C., Brozena, A. H., Zhu, J. Y., Xu, L., Driemeier, C., Dai, J., Rojas, O. J., Isogai, A., Wagberg, L., Hu, L., Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material, *Nature*, 2021, **590**, 47
  153. Kimura, M., Qi, Z. D., Fukuzumi, H., Kuga, S., Isogai, A., Mesoporous structures in never-dried softwood cellulose fibers investigated by nitrogen adsorption, *Cellulose*, 2014, **21**, 3193



- 
154. Kimura, M., Qi, Z. D., Isogai, A., Analysis of mesopore structures in wood cell walls and pulp fibers by nitrogen adsorption method, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2018, **31**, 198
  155. Mo, W., Kong, F., Chen, K., Li, B., Relationship between freeze-drying and supercritical drying of cellulosic fibers with different moisture contents based on pore and crystallinity measurements, *Wood Sci Technol*, 2022, **56**, 867
  156. Park, S., Venditti, R. A., Jameel, H., Pawlak, J. J., Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry, *Carbohydr Polym*, 2006, **66**, 97
  157. Mo, W., Chen, K., Yang, X., Kong, F., Liu, J., Li, B., Elucidating the hornification mechanism of cellulosic fibers during the process of thermal drying, *Carbohydr Polym*, 2022, **289**, 119434
  158. Mo, W., Ke, K., Shen, X., Li, B., The influence of “thermal drying pretreatment” on enzymatic hydrolysis of cellulose and xylan in poplar fibers with high lignin content, *Carbohydr Polym*, 2020, **228**, 115400
  159. Pönni, R., Vuorinen, T., Kontturi, E., Proposed Nano-Scale Coalescence of Cellulose in Chemical Pulp Fibers During Technical Treatments, *BioResources*, 2012, **7**, 6077
  160. Newman, R. H., Carbon-13 NMR evidence for cocrystallization of cellulose as a mechanism for hornification of bleached kraft pulp, *Cellulose*, 2004, **11**, 45
  161. Jürgen Blechschmidt, Taschenbuch der Papiertechnik, Carl Hanser Verlag, 2013
  162. Faustini, M., Grosso, D., Boissière, C., Backov, R., Sanchez, C., ‘Integrative sol-gel chemistry’: a nanofactory for materials science, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, **70**, 216
  163. Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid St. Chem*, 1988, **18**, 259
  164. Ciriminna, R., Fidalgo, A., Pandarus, V., Béland, F., Ilharco, L. M., Pagliaro, M., The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications, *Chem Rev*, 2013, **113**, 6592
  165. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beckt, J. S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 1992, **359**, 710
  166. Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C., Trimethylsilyl Derivatives of Alkyltrimethylammonium–Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous SiO<sub>2</sub> Materials, *Bull Chem Soc Jpn*, 1990, **63**, 1535
  167. Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., Kato, C., The Preparation of Alkyltrimethylammonium–Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials, *Bull Chem Soc Jpn*, 1990, **63**, 988
  168. Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J., Ashley, C. S., Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin Solid Films*, 1991, **201**, 97
  169. Danks, A. E., Hall, S. R., Schnepf, Z., The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater Horiz*, 2016, **3**, 91
  170. Grosso, D., Boissière, C., Nicole, L., Sanchez, C., Preparation, treatment and characterisation of nanocrystalline mesoporous ordered layers, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2006, **40**, 141

- 
171. Grosso, D., How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation, *J Mater Chem*, 2011, **21**, 17033
  172. Herzog, N., Brilmayer, R., Stanzel, M., Kalyta, A., Sphiel, D., Dörsam, E., Hess, C., Andrieu-Brunsen, A., Gravure printing for mesoporous film preparation, *RSC Adv*, 2019, **9**, 23570
  173. Persson, P. V., Hafrén, J., Fogden, A., Daniel, G., Iversen, T., Silica nanocasts of wood fibers: A study of cell-wall accessibility and structure, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1097
  174. Giese, M., Blusch, L. K., Khan, M. K., MacLachlan, M. J., Functional materials from cellulose-derived liquid-crystal templates, *Angewandte Chemie*, 2015, **54**, 2888
  175. Kelly, J. A., Giese, M., Shopsowitz, K. E., Hamad, W. Y., MacLachlan, M. J., The development of chiral nematic mesoporous materials, *Acc Chem Res*, 2014, **47**, 1088
  176. Ivanova, A., Fattakhova-Rohlfing, D., Kayaalp, B. E., Rathouský, J., Bein, T., Tailoring the morphology of mesoporous titania thin films through biotemplating with nanocrystalline cellulose, *J Am Chem Soc*, 2014, **136**, 5930
  177. El Hajam, M., Kandri, N. I., Zerouale, A., Wang, X., Gustafsson, J., Wang, L., Mäkilä, E., Hupa, L., Xu, C., Lignocellulosic Nanocrystals from Sawmill Waste as Biotemplates for Free-Surfactant Synthesis of Photocatalytically Active Porous Silica, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, **14**, 19547
  178. Wang, C., Li, J., Paineau, E., Laachachi, A., Colbeau-Justin, C., Remita, H., Ghazzal, M. N., A sol-gel biotemplating route with cellulose nanocrystals to design a photocatalyst for improving hydrogen generation, *J Mater Chem A Mater*, 2020, **8**, 10779
  179. Dujardin, E., Blaseby, M., Mann, S., Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions, *J Mater Chem*, 2003, **13**, 696
  180. Sandison, D. R., Williams, R. M., Wells, K. S., Strickler, J., Webb, W. W., Quantitative Fluorescence Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM), *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, Springer, 1995, 39
  181. Paddock, S. W., Confocal Laser Scanning Microscopy, *BioTechniques*, 1999, **27**, 992
  182. Valeur, B., Berberan-Santos, M. N., A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory, *Journal of Chemical Education*, 2011, **88**, 731
  183. Hutzler, P., Fischbach, R., Heller, W., Jungblut, T. P., Reuber, S., Schmitz, R., Veit, M., Weissenböck, G., Schnitzler, J. P., Tissue localization of phenolic compounds in plants by confocal laser scanning microscopy, *Journal of Experimental Botany*, 1998, **49**, 953
  184. Tata, B. V. R., Raj, B., Confocal laser scanning microscopy: Applications in material science and technology, *Bull. Mater. Sci*, 1998, **21**, 263
  185. Zhang, W., Xiao, H., Qian, L., Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax, *Carbohydr Polym*, 2014, **101**, 401

- 
186. Purington, E., Blakeley, A. R., Bousfield, D., Gramlich, W. M., Visualization of latex and starch in paper coatings by tagging with fluorescent dyes, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2018, **32**, 395
  187. Ozaki, Y., Bousfield, D. W., Shaler, S. M., Characterization of coating layer structural and chemical uniformity for samples with backtrap mottle, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2008, **23**, 8
  188. Anderson, C. T., Carroll, A., Akhmetova, L., Somerville, C., Real-time imaging of cellulose reorientation during cell wall expansion in Arabidopsis roots, *Plant Physiol*, 2010, **152**, 787
  189. Fujii, T., Isbii, A., Anpot, M., Absorption and fluorescence spectra of rhodamine B molecules encapsulated in silica gel networks and their thermal stability, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1990, **54**, 231
  190. Fujii, T., Nishikiori, H., Tamura, T., Absorption spectra of rhodamine B dimers in dip-coated thin films prepared by the sol-gel method, *Chemical Physics Letters*, 1995, **233**, 424
  191. Negishi, N., Fujino, M., Yamashita, H., Fox, M. A., Anpo, M., Photophysical Properties and Photochemical Stability of Rhodamine B Encapsulated in SiO<sub>2</sub> and Si-Ti Binary Oxide Matrices by the Sol-Gel Method, *Langmuir*, 1994, **10**, 1772
  192. Schoelkopf, J., Gane, P. A. C., Ridgway, C. J., Matthews, G. P., Practical observation of deviation from Lucas-Washburn scaling in porous media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, **206**, 445
  193. Neuenfeld, L., Zellwandpolysaccharide in Papierfasern und ihr Einfluss auf die Imbibition in Papier, Masterthesis, Technische Universität Darmstadt, 2021
  194. Bump, S., Böhm, A., Babel, L., Wendenburg, S., Carstens, F., Schabel, S., Biesalski, M., Meckel, T., Spatial, spectral, radiometric, and temporal analysis of polymer-modified paper substrates using fluorescence microscopy, *Cellulose*, 2015, **22**, 73
  195. Lowell, S., Shields, J., Thomas, M. A., Thommes, M., Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity, and Density, Springer, 2004
  196. Cychoz, K. A., Thommes, M., Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials, *Engineering*, 2018, **4**, 559
  197. Thommes, M., Cychoz, K. A., Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges, *Adsorption*, 2014, **20**, 233
  198. Thommes, M., Physical adsorption characterization of nanoporous materials, *Chem Ing Tech*, 2010, **82**, 1059
  199. Kaneko, K., Itoh, T., Fujimori, T., Collective interactions of molecules with an interfacial solid, *Chemistry Letters*, 2012, **41**, 466
  200. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Llewellyn, P., Maurin, G., Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic Press, 2013

- 
201. 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, *Pure and Applied Chemistry*, 2015, **87**, 1051
  202. Sing, K. S. W., Williams, R. T., Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials, *Adsorption Science & Technology*, 2004, **22**, 773
  203. Sotomayor, F. J., Cychosz, K. A., Thommes, M., Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies, *Acc. Mater. Surf. Res*, 2018, **3**, 34
  204. Schlumberger, C., Thommes, M., Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry - A Tutorial Review, *Advanced Materials Interfaces*, 2021, **8**, 2002181
  205. Cychosz, K. A., Guillet-Nicolas, R., García-Martínez, J., Thommes, M., Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials, *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**, 389
  206. Thommes, M., Findenegg, G. H., Pore Condensation and Critical-Point Shift of a Fluid in Controlled-Pore Glass, *Langmuir*, 1994, **10**, 4270
  207. Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., Characterization of micro- and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFT method, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 6817
  208. Landers, J., Gor, G. Y., Neimark, A. V., Density functional theory methods for characterization of porous materials, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2013, **437**, 3
  209. Thommes, M., Smarsly, B., Groenewolt, M., Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas, *Langmuir*, 2006, **22**, 756
  210. Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: Equilibrium, pore blocking, and cavitation, *Langmuir*, 2002, **18**, 9830
  211. Dash, J. G., *Films on Solid Surfaces*, Academic Press, 1975
  212. Dominguez, H., Allen, M. P., Evans, R., Monte Carlo studies of the freezing and condensation transitions of confined fluids, *Mol Phys*, 1999, **96**, 209
  213. International Organization of Standardization, ISO FDIS 9277, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method
  214. D4780 Standard Test Method for Determination of Low Surface Area of Catalysts by Multipoint Krypton Adsorption, *ASTM International*, 2007
  215. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, ACS Publications, 1938, 309
  216. Klobes, P., Meyer, K., Munro, R. G., *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials, NIST recommended practice guide*, 2006, 960

- 
217. Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. Computations from Nitrogen Isotherms, ACS Publications, 1951, 373
218. Seaton, N. A., Walton, J. P. R. B., Quirke, N., A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon N Y*, 1989, **27**, 853
219. Walcarius, A., Electroinduced Surfactant Self-Assembly Driven to Vertical Growth of Oriented Mesoporous Films, *Acc Chem Res*, 2021, **54**, 3563
220. Pilz, I., Glatter, O., Kratky, O., [11] Small-angle x-ray scattering, *Methodes in Enzymology*, 1979, **61**, 148
221. Mascotto, S., Wallacher, D., Brandt, A., Hauss, T., Thommes, M., Zickler, G. A., Funari, S. S., Timmann, A., Smarsly, B. S., Analysis of microporosity in ordered mesoporous hierarchically structured silica by combining physisorption with in situ small-angle scattering (SAXS and SANS), *Langmuir*, 2009, **25**, 12670
222. Gommès, C. J., Prieto, G., De Jongh, P. E., Small-angle scattering analysis of empty or loaded hierarchical porous materials, *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 1488
223. Smarsly, B. M., Kaper, H., Mascotto, S., Weidmann, C., Charakterisierung mesoporöser Materialien mittels Kleinwinkelstreuung (SAXS/SANS), *Chem Ing Tech*, 2010, **82**, 823
224. Schlumberger, C., Scherdel, C., Kriesten, M., Leicht, P., Keilbach, A., Ehmann, H., Kotnik, P., Reichenauer, G., Thommes, M., Reliable surface area determination of powders and meso/macroporous materials: Small-angle X-ray scattering and gas physisorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, **329**, 111554
225. Schuster, J., Köhn, R., Döblinger, M., Keilbach, A., Amenitsch, H., Bein, T., In situ SAXS study on a new mechanism for mesostructure formation of ordered mesoporous carbons: Thermally induced self-assembly, *J Am Chem Soc*, 2012, **134**, 11136
226. Larsson, P. T., Stevanic-Srndovic, J., Roth, S. V., Söderberg, D., Interpreting SAXS data recorded on cellulose rich pulps, *Cellulose*, 2022, **29**, 117
227. Mao, J., Heck, B., Abushammala, H., Reiter, G., Laborie, M. P., A structural fibrillation parameter from small angle X-ray scattering to quantify pulp refining, *Cellulose*, 2019, **26**, 4265
228. Mao, Y., Lui, K., Zhan, C., Geng, L., Chu, B., Hsiao, B. S., Characterization of Nanocellulose Using Small-Angle Neutron, X-ray and Dynamic Light Scattering Techniques, *J. Phys. Chem B*, 2017, **121**, 1340
229. Brunsen, A., Díaz, C., Pietrasanta, L. I., Yameen, B., Ceolin, M., Soler-Illia, G. J. A. A., Azzaroni, O., Proton and calcium-gated ionic mesochannels: Phosphate-bearing polymer brushes hosted in mesoporous thin films as biomimetic interfacial architectures, *Langmuir*, 2012, **28**, 3583
230. Shukrun Farrell, E., Schilt, Y., Moshkovitz, M. Y., Levi-Kalishman, Y., Raviv, U., Magdassi, S., 3D Printing of Ordered Mesoporous Silica Complex Structures, *Nano Lett*, 2020, **20**, 6598
231. Doshi, D. A., Gibaud, A., Liu, N., Sturmayer, D., Malanoski, A. P., Dunphy, D. R., Chen, H., Narayanan, S., MacPhee, A., Wang, J., Reed, S. T., Hurd, A. J., van Swol, F., Brinker, C. J., In-situ X-ray scattering study of

- 
- continuous silica - Surfactant self-assembly during steady-state dip coating, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 7683
232. Dourdain, S., Mehdi, A., Bardeau, J. F., Gibaud, A., Determination of porosity of mesoporous silica thin films by quantitative X-ray reflectivity analysis and GISAXS, *Thin Solid Films*, 2006, **495**, 205
233. Jakob, H. F., Fengel, D., Tschegg, S. E., Fratzl, P., The Elementary Cellulose Fibril in *Picea abies*: Comparison of Transmission Electron Microscopy, Small-Angle X-ray Scattering, and Wide-Angle X-ray Scattering Results, *Macromolecules*, 1995, **28**, 8782
234. Jakob, H. F., Tschegg, S. E., Fratzl, P., Hydration Dependence of the Wood-Cell Wall Structure in *Picea abies*. Small-Angle X-ray Scattering Study, *Macromolecules*, 1996, **29**, 8435
235. Kim, T. H., Hahn, Y. K., Kim, M. S., Recent advances of fluid manipulation technologies in microfluidic paper-based analytical devices ( $\mu$ PADs) toward multi-step assays, *Micromachines*, 2020, **11**, 269
236. Qi, J., Li, B., Wang, X., Fu, L., Luo, L., Chen, L., Rotational Paper-Based Microfluidic-Chip Device for Multiplexed and Simultaneous Fluorescence Detection of Phenolic Pollutants Based on a Molecular-Imprinting Technique, *Anal Chem*, 2018, **90**, 11827
237. Li, X., Liu, X., Microfluidics-Based Biosensors: A Microfluidic Paper-Based Origami Nanobiosensor for Label-Free, Ultrasensitive Immunoassays, *Adv Healthc Mater*, 2016, **5**, 1378
238. Sechi, D., Greer, B., Johnson, J., Hashemi, N., Three-Dimensional Paper-Based Microfluidic Device for Assays of Protein and Glucose in Urine, *Anal Chem*, 2013, **85**, 10733
239. Stanzel, M., Mesoporous film architectures and step gradient formation, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2022
240. Dano, M. L., Bourque, J. P., Deformation behaviour of paper and board subjected to moisture diffusion, *Int J Solids Struct*, 2009, **46**, 1305
241. Chen, W., Sun, B., Biehl, P., Zhang, K., Cellulose-Based Soft Actuators, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, **307**, 2200072
242. Sicard, C., Brennan, J. D., Bioactive paper: Biomolecule immobilization methods and applications in environmental monitoring, *MRS Bull*, 2013, **38**, 331
243. Hossain, S. M. Z., Luckham, R. E., Smith, A. M., Lebert, J. M., Davies, L. M., Pelton, R. H., Filipe, C. D. M., Brannan, J. D., Development of a Bioactive Paper Sensor for Detection of Neurotoxins Using Piezoelectric Inkjet Printing of Sol-Gel-Derived Bioinks, *Anal Chem*, 2009, **81**, 5474
244. Pelton, R., Bioactive paper provides a low-cost platform for diagnostics, *Trends in Analytical Chemistry*, 2009, **28**, 925
245. Weise, U., Maloney, T., Paulapuro, H., Quantification of interaction of water in different states with wood pulp fibres, *Cellulose*, 1996, **3**, 189
246. Tomimuro, K., Tenda, K., Ni, Y., Hiruta, Y., Merckx, M., Citteria, D., Thread-Based Bioluminescent Sensor for Detecting Multiple Antibodies in a Single Drop of Whole Blood, *ACS Sens*, 2020, **5**, 1786

- 
247. Choi, J. R., Nilghaz, A., Chen, L., Chou, K. C., Lu, X., Modification of thread-based microfluidic device with polysiloxanes for the development of a sensitive and selective immunoassay, *Sens Actuators B Chem*, 2018, **260**, 1043
  248. Li, Y. D., Li, W. Y., Chai, H. H., Fang, C., Kang, Y. J., Li, C. M., Yu, L., Chitosan functionalization to prolong stable hydrophilicity of cotton thread for thread-based analytical device application, *Cellulose*, 2018, **25**, 4831
  249. Caschera, D., Mezzi, A., Cerri, L., de Caro, T., Riccucci, C., Ingo, G. M., Padeletti, G., Biasiucci, M., Gigli, G., Cortese, B., Effects of plasma treatments for improving extreme wettability behavior of cotton fabrics, *Cellulose*, 2014, **21**, 741
  250. Safavieh, R., Zhou, G. Z., Juncker, D., Microfluidics made of yarns and knots: From fundamental properties to simple networks and operations, *Lab Chip*, 2011, **11**, 2618
  251. Choi, J. R., Nilghaz, A., Chen, L., Chou, K. C., Lu, X., Modification of thread-based microfluidic device with polysiloxanes for the development of a sensitive and selective immunoassay, *Sens Actuators B Chem*, 2018, **260**, 1043