
Chemische Vernetzung von photo-reaktiven Copolymeren in cellulosebasiertem Papier – auf dem Weg zu einem besseren Verständnis der Nassfestigkeitseigenschaften und multifunktionalen Papieren

Chemical cross-linking of photo-reactive copolymers in cellulosic paper –
towards a better understanding of the wet-strength-properties and the
development of multifunctional papers

**Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität
Darmstadt**

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

Dissertation

von Jan-Lukas Schäfer

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 07.11.2023

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2023

Schäfer, Jan-Lukas: Chemische Vernetzung von photo-reaktiven Copolymeren in cellulosebasiertem Papier – auf dem Weg zu einem besseren Verständnis der Nassfestigkeitseigenschaften und multifunktionalen Papieren

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUPrints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-265074

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2023

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

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

Erklärungen laut Promotionsordnung

§ 8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§ 8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§ 9 Abs. 1 PromO

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

§ 9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt,

J.-L. Schäfer



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während meines Studiums und auf dem Weg der Promotion begleitet und unterstützt haben. Einige möchte ich besonders erwähnen!

An erster Stelle steht Prof. Dr. Markus Biesalski, der mir seit der Masterarbeit einen Platz in seiner Arbeitsgruppe und ein spannendes Forschungsthema gegeben hat, der mich immer unterstützt und ermutigt hat, auch außerhalb der Forschungsarbeit meine professionelle Karriere voranzubringen, und der stets ein offenes Ohr auch für private Themen hatte. Danke, dass du mich stets unterstützt und mit neuen Herausforderungen dafür gesorgt hast, dass ich mich kontinuierlich weiterentwickeln konnte!

Danke an Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen für die Übernahme des Koreferats.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Fachprüfern apl. Prof. Dr. Torsten Gutmann und Prof. Dr. Robert Stark für die unkomplizierte Zusage bedanken.

Ich möchte mich bei allen aus den Arbeitskreisen Biesalski und Andrieu-Brunsen bedanken, mit denen ich während der Masterarbeit und der Promotion zusammengearbeitet habe, sei es professionell im Labor oder abseits der Arbeit. Danke für die vielen fachlichen Gespräche, die Hinweise und Tipps, aber auch die gemeinsamen Erlebnisse auf Konferenzen, in Hirschegg und bei anderen Gelegenheiten. Ich hätte mir für die Jahre der Promotion keine bessere Arbeitsgruppe wünschen können und ihr seid alle ein Stück weit an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt, danke, danke, danke!

Danke Mama, danke Papa, dass ihr mir zu Hause ein gesundes Umfeld geschaffen, mir eure Werte mit auf den Weg gegeben und mir den Freiraum gelassen habt, mich selber zu entwickeln, besonders im Bezug auf die Ermöglichung des Chemie-Studiums aus finanzieller Sicht aber auch auf die stetige Unterstützung für alle meine Vorhaben. Meine beiden Geschwister haben ebenfalls einen großen Teil zu meiner Entwicklung beigetragen. Danke, dass ihr für mich da wart und es immer seid, wenn ich euch brauche. Ihr Vier seid ein sehr wichtiger Teil meines Lebens!

Natürlich lässt sich die stressige Zeit im Studium besser mit guten Freunden durchhalten, mit denen man lernen, sich aufregen, bestandene Prüfungen feiern und einfach reden kann. Hierbei möchte ich Alex, Cassia und Jan Paul besonders hervorheben, weil ihr mich die meiste Zeit im Studium begleitet, wir eine Menge erlebt und gute Zeiten in der WG hatten. Generell danke ich allen, die ich während des Studiums kennen und lieben gelernt habe. Unsere Gruppe ist über die Jahre des Studiums immer größer geworden und ich freue mich immer Dinge mit euch zu unternehmen.

Ich bin froh, dass auch Leute außerhalb der Chemie zu meinen guten Freunden gehören. Ob ich euch im Kindergarten, während des Abiturs oder im Kletterwald kennengelernt habe, ich bin sehr froh, dass ihr in meinem Leben seid und mich mit Rat und Tat unterstützt. Danke!

„Zu guter Letzt“ möchte ich mich bei dir bedanken Carina. Ich bin immer noch nicht sicher, wie das passiert

ist aber ich bin über alle Maßen glücklich, dass du auf diese Weise in mein Leben getreten bist. Vielen Dank, dass du immer für mich da bist, mich immer unterstützt und mich auf den Boden der Tatsachen zurückholst, wenn sich in meinem Kopf mal wieder alles dreht. Ich liebe dich und freue mich auf viele weitere Jahre mit dir an meiner Seite!

Ein besonderer Dank geht auch an alle Studierenden, die ich im Fortgeschrittenen Praktikum betreut und die mir in diesem Rahmen bei meiner Forschung geholfen haben, davon im Besonderen Marvin Wittek und Tim Neumann.

Einen weiteren Dank möchte ich Prof. Dr. Jürgen Rühle vom IMTEK Freiburg und Dr. Simon Schölch aussprechen, mit denen ich im Rahmen des FiPRE-PAK-Projektes zusammengearbeitet habe. Danke für die tolle Zusammenarbeit bei den Veröffentlichungen, für die fachlichen Diskussionen bei unseren vielfältigen Treffen und auch die Zeit abseits der Arbeit!

Außerdem gilt allen FiPRE-Projektpartnern ein großer Dank, insbesondere Dr. Julia Auernhammer und Dr. Binbin Lin für die angenehme Zusammenarbeit über die Jahre. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Samuel Schabel, Nicole Panzer und Dr.-Ing. Heinz-Joachim Schaffrath vom PMV für die Unterstützung bei allen Fragen rund um Fasern und Papier und die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften dieser bedanken.

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski in der Zeit vom 01. November 2018 bis März 2023 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert:

Wissenschaftliche Publikationen als Erstautor

1. J.-L. Schäfer*, S. Schölch*, O. Prucker, T. Brandstetter, J. Rühle, A. Ritter v. Stockert, T. Meckel, M. Biesalski: **Accessibility of fiber surface sites for polymeric additives determines dry and wet tensile strength of paper sheets**, *Cellulose*, **2021**, 28, 5775–5791.
2. J.-L. Schäfer*, S. Schölch*, T. Meckel, T. Brandstetter, M. Biesalski, J. Rühle: **Diazo-Based Copolymers for the Wet Strength Improvement of Paper Based on Thermally Induced CH- Insertion Cross-Linking**, *Biomacromolecules*, **2021**, 22, 2864 – 2873.
3. J.-L. Schäfer, T. Meckel, S. Poppinga, M. Biesalski **Chemical Gradients in Polymer- Modified Paper Sheets — Towards Single-Layer Biomimetic Soft Robots**, *biomimetics*, **2023**, 8, 1.

Wissenschaftliche Publikationen aus Kooperationen

4. J. Auernhammer, M. Langhans, J.-L. Schäfer, T. Keil, T. Meckel, M. Biesalski, R. W. Stark **Nanomechanical Subsurface Characterisation of Cellulosic Fibres**, *SN Applied Sciences*, **2022**, 4, 160.
5. B. Lin, J. Auernhammer, J.-L. Schäfer, T. Meckel, R. W. Stark, M. Biesalski, B.-X. Ju **Humidity Influence on Mechanics of Paper Materials: Joint Numerical and Experimental Study on Fiber and Fiber Network Scale**, *Cellulose*, **2022**, 29, 1129–1148.

Tagungen

J.-L. Schäfer, T. Meckel, S. Schölch, J. Rühle and M. Biesalski, **Cross-linked polymer networks inside cellulose fiber networks – towards better understanding of tensile properties & wet strengthening of paper**, *Zellcheming Conference*, Wiesbaden Germany, **06/2022**

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
1.1 Aufbau von Cellulose-basierten Papierfaserstoffen	4
1.1.1 Gewinnung und Eigenschaften von Baumwoll-Linters- und Eukalyptussulfatfasern	6
1.2 Zugfestigkeit von Fasernetzwerken/Papier	8
1.2.1 Einzelfaserfestigkeit	9
1.2.2 Faser-Faser-Bindung	11
1.2.3 Fasernetzwerk	15
1.2.4 Nassfestigkeit von Papier	17
1.3 Einsatz von Additiven zur Steuerung der physikalischen Eigenschaften in Fasernetzwerken/Papier	18
1.3.1 Nassfestmittel	18
1.3.2 Additiv-Verteilung im Cellulosefasernetzwerk	25
1.4 Adsorptionsverhalten von Makromolekülen in Cellulosefasern und deren Fasernetzwerke	27
1.5 Papierbasierte Aktoren	31
2 Zielsetzung und Strategie der Dissertation	37
3 Methoden und theoretische Grundlagen	41
3.1 C,H-Insertions-Vernetzungsreaktionen - CHic	41
3.1.1 UV Belichtung der Testpapiere	43
3.2 Zug-Dehnungsmessungen an Papier	44
3.3 Analyse der verwendeten Zellstoffe	45
3.4 Fluoreszenz-Mikroskopie	45
3.4.1 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie	46
3.4.2 Fluoreszenz-Farbstoffe	46
3.5 Modifizierung der Papierproben mit dem photovernetzenden Copolymer	48
3.6 Ermittlung der örtlichen Anbindung des Copolymers im Fasernetzwerk	48
4 Ergebnisse und Diskussion	51
4.1 Untersuchung der örtlichen Anbindung eines nassverfestigenden Copolymers innerhalb eines Cellulosefasernetzwerks und dessen physikalischer Eigenschaften	53

4.2	Verwendung eines thermisch vernetzenden Copolymers mit Diazoesterfunktionalität und die Untersuchung der Nassverfestigung von Papier	74
4.3	Untersuchung der Adsorptions- und Transporteigenschaften des photovernetzenden Copolymers in Cellulosefasernetzwerken	87
4.4	Ermittlung der mechanischen Eigenschaften von Papier auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene für die Entwicklung eines Modells zur Simulation	116
4.5	Untersuchungen der Diffusion des Copolymers in gequollene Cellulosefasern und Verwendung des Copolymers als Masseadditiv in der Papierherstellung	151
4.5.1	Polymeradsorption in gequollenen Cellulosefasernetzwerken	151
4.5.2	Masseapplikation des Copolymers bei der Papierherstellung	156
5	Zusammenfassung und Ausblick	161
6	Experimentalteil	169
6.1	Polymeradsorption in gequollenen Cellulosefasernetzwerken	169
6.2	Masseapplikation des Copolymers bei der Papierherstellung	169
7	Summary and Outlook	173
	Anhang	I
	Tabellen	IV
	Erklärungen	IV

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
AFM	<i>atomic force microscopy</i> ; dt.: Rasterkraftmikroskopie
AGE	Anhydroglucopyranose-Einheit
AIBN	Azobisisobutyronitril
AOX	<i>adsorbable organic halogens</i> ; dt.: Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
ATR-FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion; (eng.: <i>Attenuated Total Reflection - Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
BTCA	Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure
CHic	C,H-Insertions-Vernetzungsreaktionen
CLSM	<i>confocal laser scanning microscope</i> ; dt.: Konfokales Laser-Scanning-Mikroskop
CMC	Carboxymethylcellulose
di. H ₂ O	deionisiertes/vollentsalztes Wasser
DCM	Dichlormethan
DMAA	Dimethylacrylamid
DMF	Dimethylformamid
EA	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer; (eng.: <i>Förster Resonance Energy Transfer</i>)
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie; (eng.: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GPC	Gelpermeationschromatographie
H-Brücken	Wasserstoffbrücken
IPA	Propan-2-ol / Isopropanol
IR	Infrarot
LCST	<i>lower critical solution temperature</i> ; deutsch: untere kritische Lösungstemperatur
MABP	4-Methacryloyloxybenzophenon
MAz	1-(4-(Methacryloyloxy)butyl)-3-methyl-2-diazomalonat
MeOH	Methanol
MFA	<i>microfibril angle</i> ; dt.: Mikrofibrillenwinkel
MHEC	Methylhydroxyethylcellulose
M _n	zahlengewichtetes mittleres Molekulargewicht

Abkürzung	Erklärung
NFM	Nassfestmittel
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> ; dt.: magnetische Kernresonanz
otro	ofentrocken
PAAE	Polyamidoaminepichlorhydrin
PAM	Polyacrylamid
P(DMAA-MABP)	Poly(Dimethylacrylamid-co-4-Methacryloyloxybenzophenon)
PEDAz	2-(2-Diazo-2-phenylacetoxy)ethylmethacrylat
PEG	Polyethylenglycol
PEI	Polyethylenimin
PMMA	Polymethylmethacrylat
POEGMA	Poly(Oligoethylen Glycol Methacrylat)
PVAL	Polyvinylalkohol
PVAm	Polyvinylamin
RBA	<i>relative bonded area</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
Rhod B MA	Rhodamin B Methacrylamid
RH	<i>relative humidity</i> ; dt.: Relative Luftfeuchtigkeit
RT	Raumtemperatur
SBS	<i>specific bond strength</i> ; dt.: spezifische Bindungsstärke
SEM	<i>secondary electron microscope</i> ; dt.: Rasterelektronenmikroskop
TCA	Propan-1,2,3-tricarbonsäure
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett
VdW-Kräfte	Van-der-Waals-Kräfte
wt%	Gewichtsanteil
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
%RH	% relative Luftfeuchtigkeit

1 Einleitung

Seit der ersten dokumentierten Herstellung vor etwa 2000 Jahren hat sich Papier neben der ursprünglichen Anwendung zum Beschreiben und Bedrucken („grafische Papiere“), in vielfältigen weiteren Anwendungsgebieten etabliert.^[1] Die Produktion von Papier, Karton und Pappe lag 2020 in Deutschland bei 23,1 Mio., weltweit bei 398 Mio. Tonnen, was die Relevanz dieses Materials zeigt. Während die Produktion von „grafischen Papieren“ stetig sinkt, erfahren Spezialpapiere, Hygienepapiere und Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke eine immer stärkere Nachfrage.^[2] Die wachsende Nachfrage von Papier für immer neue Anwendungsbereiche kann unter anderem durch den immensen Druck erklärt werden, den die Klimakrise auf die gesamte Weltbevölkerung ausübt. Dadurch werden sowohl in Europa als auch weltweit zunehmend strikere Regulierungen und Gesetze erlassen, die zum Beispiel die Verwendung von nicht rezyklierbaren Einwegverpackungen verbieten sollen.^[3,4]

Papier zeichnet sich durch seine exzellenten Eigenschaften als biogenes, biologisch abbaubares, rezyklierbares Material aus.^[1,5-7] Durch gezielte Applikation von Additiven wird der Einsatz in einer Reihe von Anwendungen ermöglicht. So werden zum Beispiel Deckstriche auf Papier aufgebracht, um bedruckbare Papiere, so genannte „grafische Papiere“, zu erhalten. Die Verwendung als Toilettenpapier, welches initial resistent gegenüber Wasser sein sollte, wird durch polymere Additive erreicht, welche wasserlabile kovalente Bindungen im Fasernetzwerk ausbilden können. Weitere Beispiele sind Feuchttücher, Geldscheine, Filterpapiere oder Dekorpapiere.^[1] Die Forschung an Papier für die genannten Einsatzzwecke wird bereits seit vielen Jahrzehnten durchgeführt. So wurde beispielsweise bereits im 20. Jahrhundert die Festigkeit von Papier analysiert und eine Theorie für diese aufgestellt^[8,9] und das Verständnis der Nassfestigkeit von Papier stetig vertieft.^[10-14] Trotz oder gerade wegen der exzellenten wissenschaftlichen Forschung im letzten Jahrhundert, ist die Erforschung von Papier nicht zurückgegangen, sondern hat im Gegenteil sogar zugenommen. Es werden stets neue Anwendungsgebiete erschlossen, welche erweiterte Eigenschaftsprofile voraussetzen. Zum Beispiel müssen Lebensmittelverpackungen bestimmte Anforderungen erfüllen, wie etwa Barriereigenschaften gegen Wasser, Wasserdampf, Fett, Öl und Aromastoffe, damit die Lebensmittelsicherheit und Qualität bis zum Endverbrauchenden garantiert werden kann.^[15] Des Weiteren wird Papier für eine Reihe von Anwendungsgebieten erforscht, um bestehende Produkte und Technologien umweltfreundlicher, günstiger und besser zugänglich zu machen oder neue Produkte zu entwickeln. Diese umfassen zum Beispiel Tests in der Schnelldiagnostik, Membranen in Batterien, Baustoffe und stimuli-responsive Robotik.^[16-20] Papierbasierte Schalter oder Ventile können durch einen externen Stimulus, wie z.B. Wärme, Licht oder Feuchtigkeit, aktiviert oder deaktiviert werden, wodurch die Notwendigkeit

von Mikroprozessoren und einer stetigen Energiequelle zur Steuerung entfällt. Im Bausektor könnten solche selbst schaltenden Systeme an Fassaden eingesetzt werden, um eine automatische energiesparende Verdunkelung von Räumen zu ermöglichen und zudem das Aufheizen von Gebäuden zu verringern.

Für nahezu jede der genannten Anwendungen muss die Festigkeit von Papier im trockenen sowie nassen Zustand kontrolliert werden. Die intrinsische Hydrophilie und die Sensibilität für Feuchtigkeit sorgen dafür, dass das Fasernetzwerk sehr leicht aufgebrochen werden kann, was bei der Wiederverwertung, oder auch Rezyklierung, zum Vorteil genutzt werden kann. Um Papier in feuchten Umgebungen verwenden zu können, werden so genannte Nassfestmittel (NFM) als Additive während der Papierherstellung eingesetzt. Das großflächig eingesetzte Nassfestmittel Polyamidoaminepichlorhydrin (PAAE) ist ein (vorkondensiertes) Polymer, welches bei der Papierherstellung verwendet wird und während der Trocknung durch Vernetzung das Fasernetzwerk verstärkt.^[21] Trotz der hohen Effizienz dieses Additivs ist die Nutzung umstritten, da hohe Trocknungsenergien für eine effiziente Vernetzung nötig sind. Weiterhin werden toxische Materialien zur Erzeugung des Polymers in großem Umfang eingesetzt (Epichlorhydrin) und es entstehen gesundheits- und umweltschädliche Nebenprodukte (so genannte AOX - *adsorbable organic halides*) im Papier und im Abwasser, deren Menge jedoch über die Jahre stetig verringert werden konnte.^[22] Die hohe Nassfestigkeit dieser Papiere erschwert zudem ihre Rezyklierung, wodurch die Wichtigkeit der Erforschung alternativer Nassfestmittel weiter bestärkt wird.^[23] Fazit ist, dass der Einsatz von PAAE als Nassfestmittel nicht nur umstritten, sondern darüber hinaus auch hoch bedenklich und wenig nachhaltig ist.

Um neue Nassfestmittel zu entwickeln, ist es zunächst von großer Bedeutung, den Mechanismus der Nassverfestigung besser zu verstehen. Das photovernetzbare Copolymer P(DMAA-co-MABP) (Poly(Dimethylacrylamid-co-4-Methacryloyloxybenzophenon)) wurde bereits erfolgreich als Nassfestmittel in Papier eingesetzt.^[24,25] Durch die hohe Flexibilität, die die Copolymerisation verschiedener Monomere ermöglicht, bietet dieses Modell-NFM großes Potenzial, den Mechanismus der Nassfestigkeit von Fasernetzwerken zu erforschen. So kann das Copolymer zum Beispiel mit einer fluoreszierenden Einheit ausgestattet und so die örtliche Anbindung im Fasernetzwerk analysiert werden, um ein tiefergehendes Verständnis der Wirkungsweise des Copolymers als Nassfestmittel zu erlangen.

In den folgenden Abschnitten soll ein Überblick über die Eigenschaften von Papier, den Einsatz von festigkeitssteigernden Additiven und die Adsorption von Makromolekülen in Papier gegeben werden. Zudem soll die Entwicklung von multifunktionalen Papieren thematisiert werden, welche mehrere Eigenschaften, die über die reine statische Festigkeit hinausgehen, vereinen und die sich dynamisch ändern können.

1.1 Aufbau von Cellulose-basierten Papierfaserstoffen

Sowohl bei der Herstellung und Verarbeitung als auch in der späteren Verwendung der Papiere spielen deren Festigkeitseigenschaften eine wichtige Rolle. Diese Eigenschaften werden in großem Maße durch den Hauptbestandteil der Papiere, den Cellulosefasern, beeinflusst. Der Aufbau dieser Fasern soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

Molekulare Ebene

Cellulose besteht aus D-Anhydroglucopyranose-Einheiten (AGE), welche über Acetalfunktionen β -1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind. Dadurch entsteht ein polydisperses, lineares syndiotaktisches Polymer. Die Wiederholungseinheit des Cellulose-Polymers ist die Cellobiose, welche aus zwei AGEs besteht. Die Anzahl der Wiederholungseinheiten wird als Polymerisationsgrad bezeichnet und entspricht der Zahl an AGEs. Der Polymerisationsgrad und damit die Kettenlänge ist stark von der Herkunft und Aufbereitungsart der Papierfaserstoffe abhängig. So weist Cellulose von Holzzellstoff meist Polymerisationsgrade von 300 bis 1700 auf, während Baumwoll-Linters Polymerisationsgrade von 800 bis 10000 aufweisen kann. Die thermodynamisch stabilste Form der Monomereinheiten ist die Sesselkonfiguration, welche die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den äquatorial stehenden OH-Gruppen und O-Atomen der benachbarten Pyranoseeinheiten ermöglicht.^[26] In Abbildung 1.1 ist ein Ausschnitt aus einer Cellulosekette zusammen mit den intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, in Anlehnung an Roy et al.^[27], gezeigt.

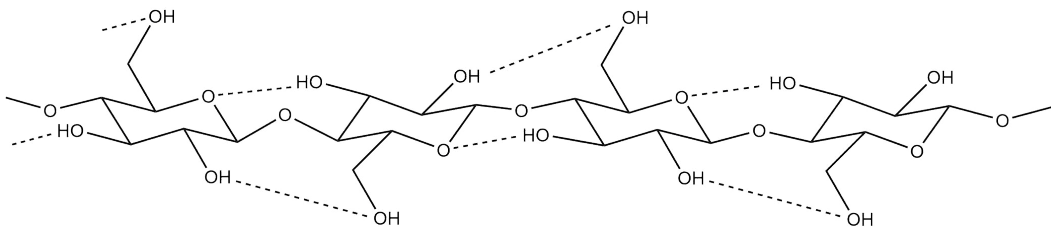


Abbildung 1.1: Ausschnitt aus einer Cellulosekette zur Veranschaulichung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, in Anlehnung an Roy et al.^[27]

Supramolekulare Ebene

Die Ketten der einzelnen Makromoleküle sind ebenfalls im Stande, intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen untereinander auszubilden. Hierdurch wird eine hohe räumliche Ordnung der gestreckten Ketten erreicht, die zur Ausbildung von kristallinen Strukturen führen kann. In Abbildung 1.2 sind zwei nebeneinanderliegende Celluloseketten und die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ihnen, in Anlehnung an Roy et al.^[27], gezeigt.

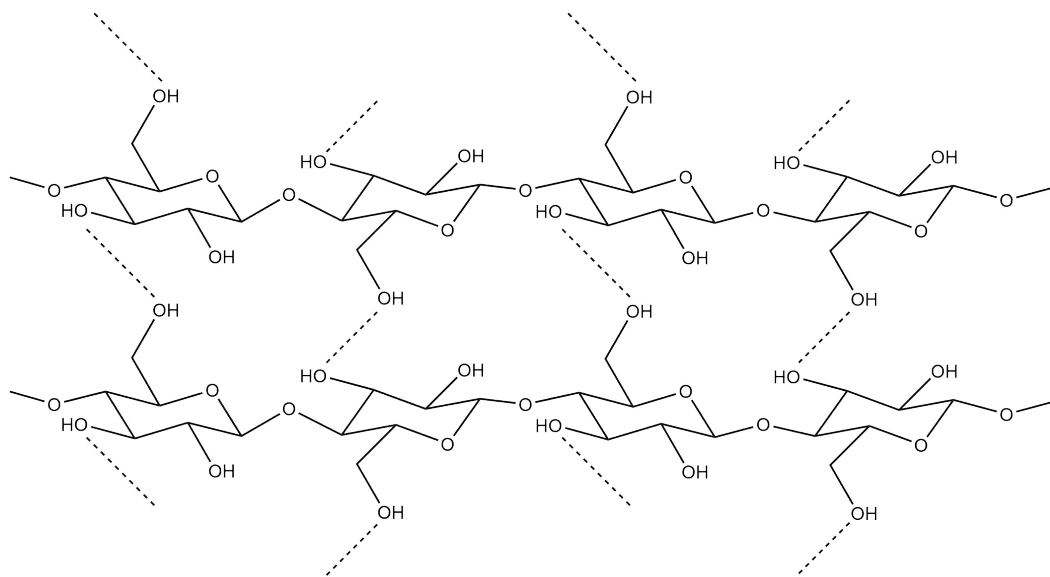


Abbildung 1.2: Zwei nebeneinanderliegende Celluloseketten und die dazwischenliegenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, in Anlehnung an Roy et al.^[27]

Neben den kristallinen Bereichen, in denen Celluloseketten wie in Abbildung 1.2 nebeneinander angeordnet ein hoch geordnetes Netzwerk mit Elementarzelle bilden können, sind diese Kristallite nach dem Fransenfibrillarmodell von amorphen Bereichen umgeben. Eine Polymerkette verläuft meist durch mehrere Bereiche mit hintereinander auftretenden amorphen und kristallinen Bereichen, wodurch ein stark verbundenes Netzwerk aus Cellulosemolekülen entsteht. Ähnlich wie der Polymerisationsgrad der Cellulose ist auch das Verhältnis der kristallinen zu den amorphen Bereichen, die Kristallinität, abhängig von der Herkunft und Aufbereitungsart der Papierfaserstoffe. Kristalline Cellulose besitzt fünf unterschiedliche allomorphe Formen, welche anhand der auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen und ihrer Elementarzelle unterschieden werden. Von den fünf Formen ist Cellulose I die natürliche, am weitesten verbreitete und besitzt die höchste Relevanz bei der Papierherstellung. Sie liegt meist als Mischung aus Cellulose I_α und I_β vor, wobei I_β die thermodynamisch stabile, in Pflanzen vorkommende und somit für die Papierherstellung relevante Form ist.^[26]

Aufbau der Fasern

Die Anordnung der beschriebenen Strukturen aus amorpher und kristalliner Cellulose führen zur Ausbildung von fibrillären Elementen mit Durchmessern im Nano- und Längen im Mikrometerbereich, welche Fibrillen oder Mikrofibrillen genannt werden. Werden diese Elemente wiederum zusammen angeordnet, wird von Makrofibrillen gesprochen, welche Durchmesser im Mikro- und Längen im Millimeterbereich aufweisen. Zusammen mit Hemicellulose, Lignin und Pektinen oder Wachsen bilden sie die verschiedenen Zellwandtypen von Pflanzenfasern, welche das zentrale Lumen umgeben. Abhängig von der Pflanzenart unterscheidet sich der Aufbau der Fasern aus den Zellwänden. In Abbildung 1.3 ist vergleichend der Aufbau einer Baumwoll- und einer Fichtenholzfaser gezeigt.

Neben den unterschiedlichen Anordnungen der Zellwände ist die S_2 -Schicht bei beiden Fasertypen die

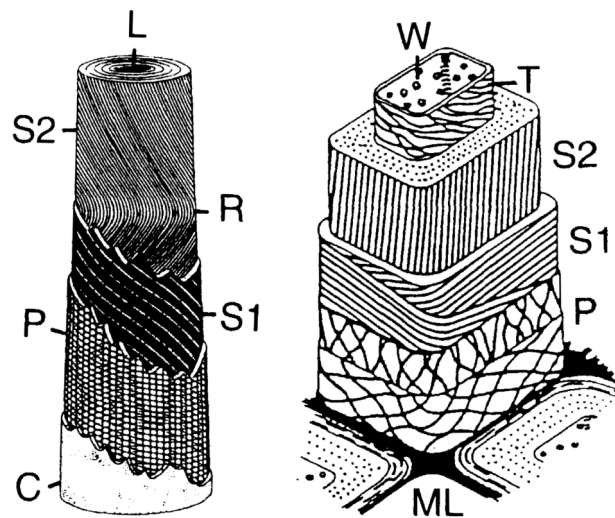


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der morphologischen Struktur einer Baumwollfaser (links) und einer Fichtenholzfaser (rechts). Das Lumen (L) der Baumwollfaser ist nacheinander aus den beiden Schichten der Sekundären Zellwand (S_1 und S_2), wobei eine Umkehrung der Fibrillenrichtung (R) zu erkennen ist, der Primären Zellwand (P) und der Cuticula (C) aufgebaut. Die Fichtenholzfaser sind durch Mittellamellen (ML) miteinander verbunden und bestehen aus der Primären Zellwand (P), den beiden Sekundären Zellwänden (S_1 und S_2), der Tertiären Zellwand (T) und der Warzenschicht (W).^[28]

dickste Schicht mit dem höchsten Anteil an reiner Cellulose. Die S_1 -Schicht und die flexible Primäre Zellwand (P) mit einem hohen Anteil an Pektin, Protein, Mineralien und Wachs werden während der Aufarbeitung der Zellstoffe für die Papierherstellung entfernt. Daher ist die S_2 -Schicht die für die Papierherstellung relevanteste Zellwandschicht und hat den größten Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften der daraus hergestellten Papiere.^[26]

1.1.1 Gewinnung und Eigenschaften von Baumwoll-Linters- und Eukalyptussulfatfasern

Zur Herstellung von Papier können eine Reihe an verschiedenen pflanzlichen Fasern aus Holz und Einjahrespflanzen (Primärfaserstoffe), aber auch aus Altpapier gewonnene Fasern (Sekundärfaserstoffe) verwendet werden. Einige industriell relevante Holzarten umfassen Fichte, Kiefer, Lärche, Pappel, Birke, Buche und Eukalyptus. Im Folgenden sollen die Gewinnung und die Eigenschaften der in dieser Arbeit als Modellfaserstoffe verwendeten Baumwoll-Linters- und Eukalyptussulfatfasern erläutert werden.

Eukalyptussulfatfasern

Mit einem relativ niedrigen Cellulosegehalt von 41-46 % zählt Eukalyptus zur Gruppe der Laubhölzer, wobei der restliche Anteil von Hemicellulose, Lignin und anderen Begleitstoffen eingenommen wird. Die Abtrennung dieser Begleitstoffe aus dem Holz, der Holzaufschluss, wird bei Eukalyptusholz mit Hilfe des Sulfatverfahrens („kraft-pulping“) ermöglicht. Hierbei handelt es sich um einen chemischen Aufschluss mit

Natronlauge und Natriumsulfid bei erhöhter Temperatur, wodurch Begleitstoffe in Lösung gebracht und als Schwarzlauge abgetrennt werden können. Ein großer Nachteil dieses Aufschlussverfahrens ist der Abbau von Celluloseketten vom reduzierenden Kettenende durch die Lauge („Peeling-Reaktion“), welche den Polymerisationsgrad herabsetzt und damit die Fasereigenschaften beeinflusst. Um dem entgegenzuwirken, muss der Aufschluss abgebrochen werden, bevor das Lignin vollständig entfernt werden kann. Dadurch verbleibt ein hoher Ligningehalt im Zellstoff, welcher auch durch anschließendes Bleichen nicht komplett entfernt werden kann.^[1]

Für die Papierherstellung verwendete Eukalyptusfasern weisen eine durchschnittliche Länge von 1,1 mm und einen Durchmesser von 20 µm auf.^[29] Die Porengrößen von Fasern reichen von den kleinsten Poren der Zellwände von 5nm^[30] über die Öffnungen in den Zellwänden (eng.: *pit holes*) im Bereich 2–3 µm bis hin zu mehreren µm an Öffnungen der Faserenden, welche im Rahmen des Aufschluss- und Mahlungsprozesses entstehen können.^[31,32]

Die gereinigten Fasern weisen meist eine negative Oberflächenladung auf, welche durch nicht entfernte Hemicellulosen und Nebenreaktionen des Lignins und der Cellulose während des Aufschlusses zustande kommt. Hierbei können phenolische Gruppen im Lignin und Hydroxygruppen der Cellulose zu Carboxygruppen umgewandelt werden. Weiterhin können bei Verwendung des Sulfatverfahrens Sulfonsäuregruppen in der chemischen Struktur des Lignins nachgewiesen werden. Durch anschließendes Bleichen mit Wasserstoffperoxid oder Ozon kann der Anteil der negativen Ladung durch die Entfernung von Hemicellulosen und Lignin verringert werden.^[33,34]

Baumwolle

Baumwollfasern enthalten neben einem hohen Anteil an reiner Cellulose (73 %) weitere Begleitstoffe wie Fette, Pektine und Proteine sowie weitere Verunreinigungen wie Sand oder Samenschalen. Für die Aufreinigung erfolgt zunächst ein mechanischer Aufschluss mit anschließendem alkalischem Aufschluss, wobei die Begleitstoffe sowie die Primäre Zellwand und Teile der S₁-Schicht in lösliche Komponenten überführt und als Schwarzlauge abgetrennt werden können. Vor der Trocknung werden die Fasern häufig gebleicht. Dadurch kann der überwiegende Anteil an Restlignin und Hemicellulose entfernt werden, wodurch die hohen reinen Cellulosegehalte von bis zu 99 % Cellulose in den Fasern zustande kommen.^[28]

Für die Papierherstellung z.B. in Banknotenpapieren verwendete gereinigte Lintersfasern weisen Durchmesser von 17-27 µm und, verglichen mit Eukalyptussulfatfasern, deutlich längere Fasern von 2-6 mm auf. Bedingt durch ihren hohen Cellulosegehalt von bis zu 99 % weisen sie weiterhin nahezu keinen Restlignin- und Hemicellulosegehalt auf. Sie besitzen eine Zellwanddicke von 2-6 µm und auch für Baumwoll-Lintersfasern wird eine anionische Oberflächenladung erwartet.^[28]

1.2 Zugfestigkeit von Fasernetzwerken/Papier

Die Herstellung von Papier kann mit Hilfe eines Filtrationsprozesses beschrieben werden. Dabei werden die Fasern, welche in Wasser suspendiert vorliegen, zunächst auf ein Sieb mit definierter Siebmaschenweite gegeben. Im Anschluss wird der Trockengehalt des so gebildeten Faservlieses von wenigen % zunächst mechanisch, dann mit Hilfe thermischer Trockenprozesse auf etwa 95 % erhöht.^[1]

Die erste quantitative Beschreibung der Zugfestigkeit von Netzwerken aus Cellulosefasern stammt von PAGE^[9] und ist in Gleichung 1.1 ausgedrückt:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8 \cdot Z} + \frac{12 \cdot A \cdot \rho \cdot g}{b \cdot P \cdot L \cdot RBA} \quad (1.1)$$

wobei:

- T - physikalische Papierstärke (*breaking length* ausgedrückt in / km)
- Z - *zero span tensile strength* (*breaking length* ausgedrückt in / km - Maß für Einzelfaserfestigkeit)
- A - mittlere Fläche des Faserquerschnitts
- ρ - Dichte des Fasermaterials
- g - Erdbeschleunigung
- b - Faser-Faser-Bindungsstärke (*shear strength*)
- P - mittlerer Faserumfang
- L - mittlere Faserlänge
- RBA - Anteil „gebundener“ Faseroberfläche.

Diese semi-empirische Gleichung verknüpft eine Reihe von Faser- und Papierparametern mit der physikalischen Stärke von Papier. Die Herleitung beruht auf zwei grundlegenden Prämissen: 1) Das Versagen eines Fasernetzwerkes kann als zwei aufeinanderfolgende Prozesse verstanden werden: Stresstransfer zwischen den Fasern in der Versagenszone und Einzelfaserbrüche; 2) Die Effekte Einzelfaserfestigkeit und Faser-Faser-Bindungsstärke stehen in einer komplexen Beziehung zueinander, die bis heute besonders auf kleiner Faserskala noch nicht gut verstanden sind. Vergleiche mit experimentellen Literaturdaten zeigen hohe Übereinstimmungen mit den theoretisch ermittelten Werten.^[9]

Seit ihrer Formulierung wurde die PAGE-Gleichung in zahlreichen Veröffentlichungen in ihrer ursprünglichen oder abgewandelten Form verwendet, um die physikalische Stärke von Papiermaterialien zu beschreiben. Daneben wurden weitere theoretische Arbeiten durchgeführt und veröffentlicht, die zum Verständnis der Faser-Faser-Bindungsstärke und deren Einfluss auf die Papiereigenschaften beigetragen haben.^[35-42]

Da sich diese Arbeit im Wesentlichen mit qualitativen Phänomenen der Stärke von Cellulosefasernetzwerken beschäftigt, wird an dieser Stelle darauf verzichtet, die einzelnen quantitativen Beschreibungen im Detail zu erörtern.

Für die weitere Betrachtung der Stärke von Cellulosefasernetzwerken ist es erforderlich die grundlegenden Einflussfaktoren auf die Papierstärke zu benennen, die in der Literatur zur Beschreibung und Erklärung verwendet wurden und werden:^[41]

- Einzelfaserfestigkeit (eng.: *fiber tensile strength*) und Faserlänge
- Faser-Faser-Bindungsstärke (eng.: *specific bond strength* - SBS)
- Anteil „gebundener“ Faseroberfläche (eng.: *relative bonded area* - RBA)
- Strukturaspekte im Papier, wie Formation, Faserbiegung, Materialverteilung in der z-Richtung, etc.
- mechanischer Stress im Papier oder den Fasern
- Ausmaß der Einschränkung während der Trocknung

Im Folgenden soll kurz auf diese Aspekte eingegangen werden, um ein Verständnis über die Zugfestigkeit von Papier zu erhalten.

1.2.1 Einzelfaserfestigkeit

Der Aufbau von Cellulosefasern (siehe Abschnitt 1.1) genauer, die chemische Zusammensetzung, die Anordnung der Fibrillen (Mikrofibrillenwinkel) und die Mehrschichtstruktur, hat einen signifikanten Einfluss auf deren Festigkeit.

Die Zugfestigkeit einzelner Fasern wird über die *zero span tensile strength* beschrieben, die durch Zugversuche an Papier ermittelt wird, wobei der Abstand der Klemmbacken zueinander nahe Null, bzw weit unterhalb der Länge einzelner Fasern liegt. Mit diesem Vorgehen soll sichergestellt werden, dass die gesamte gemessene Kraft, die benötigt wird, um das so eingespannte Papier zu zerreißen, durch die Einzelfaserfestigkeit und nicht durch die Faser-Faser-Bindungsstärke im Netzwerk resultiert.^[43] Alternativ kann die Einzelfaserfestigkeit über Mikrozugversuche an einzelnen Fasern ermittelt werden, wobei aufwendige Versuchsaufbauten und Probenvorbereitungen benötigt werden.^[44–49]

Chemische Zusammensetzung Typischerweise bestehen pflanzliche Zellwände zum Großteil aus Cellulose, wobei diese stets von Hemicellulose und Lignin umgeben ist. Die zu Fibrillen und Mikrofibrillen angeordnete Cellulose ist maßgeblich für die Festigkeit in Längsrichtung verantwortlich. Durch ihren hydrophilen Charakter können Hemicellulosen beim Aufbau der Zellwand strukturelle Unterstützung für die Cellulosefibrillen beitragen. Gleichzeitig weisen sie hydrophobe Gruppen auf, über die sie als eine Art Phasenvermittler zwischen der hydrophilen Cellulose und der hydrophoben Ligninmatrix zur weiteren Stabilisierung beitragen.^[50]

Durch die kontrollierte enzymatische Entfernung der Hemicellulose Xylan konnte gezeigt werden, dass der Anteil von Xylan in Cellulosefasern einen großen Einfluss auf die Zugfestigkeit von Papier hat. Die enzymatisch behandelten Fasern wiesen kein verändertes Quellungsverhalten auf, der Effekt auf die Festigkeit einzelner Fasern wurde allerdings nicht untersucht. Die verringerte Festigkeit des Fasernetzwerks wurde auf die verringerte Anzahl und Stärke von Faser-Faser-Bindungen zurückgeführt.^[51] Eine ähnliche Beobachtung wurde von SCHAUBEDER et al. gemacht. Zusätzlich zur Abnahme der Zugfestigkeit von Papier mit zunehmender enzymatischer Entfernung des Xylans aus den Fasern, konnte lediglich eine geringe Erhöhung der Zugfestigkeit bei Zugabe von Xylan als Additiv beobachtet werden. Daraus leiten die Forschenden ab, dass fasereigenes Xylan einen größeren Einfluss hat, als extern Zugegebenes und dass dies bei der Faservorbereitung durch Bleichen und Mahlen berücksichtigt werden muss.^[52]

Zusätzlich zum Gesamtigningehalt hat auch die Verteilung des Lignins in den Schichten der Faser einen erheblichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften. Wenn der Großteil des Lignins im inneren Bereich der Faserzellwand und weniger im äußeren Bereich verteilt vorliegt, weisen diese Fasern eine deutlich geringere Flexibilität auf, verglichen mit Fasern, in denen das Lignin homogen über die Faserzellwand verteilt vorliegt.^[53]

Mikrofibrillenwinkel Wie in Abbildung 1.3 zu sehen, sind die Cellulosefibrillen helixartig um die Faserachse angeordnet, wobei der Winkel der so genannte Mikrofibrillenwinkel (engl.: *microfibril angle* - MFA) ist. Studien an einzelnen Holzfasern mit unterschiedlichem MFA zeigten, dass die Zugsteifigkeit mit steigendem MFA abnimmt. Die abnehmende Steifigkeit wurde darauf zurückgeführt, dass die Matrix zwischen den Cellulosefibrillen mit steigendem MFA immer höheren Scherkräften ausgesetzt ist. Da diese Matrix deutlich geringere Steifigkeiten aufweist, als die der Cellulose, resultiert eine deutliche Abnahme.^[50,54]

COURCHENE et al. untersuchten Kieferfaserstoff mit unterschiedlichen MFA auf ihre Einzelfaserfestigkeit und die Zugfestigkeit von daraus hergestellten Papieren. Die Ergebnisse von *zero span tensile strength* Messungen ergaben eine signifikante Verringerung mit größer werdendem MFA, zusammen mit einer Abnahme der Zugfestigkeit.^[55]

Schichtstruktur der Cellulosefasern Wie zuvor erwähnt, werden Cellulosefasern für die Papierherstellung in Aufschluss- und Mahlungsprozessen mit harschen Bedingungen (hohe Temperatur, alkalisches Milieu, starke Scherkräfte) aus pflanzlichen Fasern gewonnen und für die Weiterverarbeitung vorbereitet. Hierbei werden große Teile des Lignins und der Hemicellulosen (aber auch Pektine, Wachse, etc.) aus den Fasern entfernt und die Faserstruktur stark verändert.

LIN et al. untersuchten die Auswirkungen vom Bleichprozess auf die *zero span tensile strength* und die Zugfestigkeit hergestellter Papiere. Es wurde eine graduelle Verringerung der *zero span tensile strength* und damit einhergehend der Zugfestigkeit von Papier mit fortschreitender Bleiche festgestellt. Dies wurde auf die zunehmende Beschädigung der Fasern zurückgeführt, die sich in der verringerten *zero span tensile strength* widerspiegelt.^[56]

JAJCINOVIC et al. untersuchten die Festigkeit einzelner gebleichter Eukalyptusfasern mit Hilfe des oben

beschriebenen Mikrozugversuchs und fanden eine mittlere Bruchkraft von 38,81 mN, was gut mit den Ergebnissen früherer Studien übereinstimmt. Beim Vergleich mit einem ungebleichten Faserstoff fiel auf, dass dieser deutlich höhere Bruchkräfte aufweist, was auf die geringere Zellwanddicke und die harschen Bedingungen während der Bleiche zurückgeführt wurde.^[45]

Für die Bestimmung der *zero span tensile strength* existieren kommerziell erhältliche Geräte, welche die automatisierte Bestimmung einer Vielzahl von Proben in kurzer Zeit ermöglichen.^[57] Die Methode wird vom Großteil der Forschenden im Forschungsgebiet Papier verwendet und anerkannt, wobei der genaue Mechanismus und der Zusammenhang von Einzelfaserfestigkeit und Zugfestigkeit von Papier bis heute nicht abschließend geklärt sind.^[58,59] In Papieren, in denen die Fasern durch starke Wechselwirkungen (zum Beispiel hervorgerufen durch Additive) miteinander verbunden sind, ist der Anteil einzelner reißender Fasern größer, verglichen mit Papieren mit weniger stark verbundenen Fasern, in denen die Faserbindung die Gesamtstärke bestimmt. Für die meisten Papiere herrscht der Konsens, dass sowohl einzelne Fasern, als auch Faser-Faser-Bindungen zur Zugfestigkeit beitragen.^[60,61]

Die Forschenden in diesem Feld sind sich einig, dass jegliche Fasermodifikation oder Behandlung, enzymatisch, chemisch oder mechanisch, die Anzahl und Stärke der Faser-Faser-Bindungen im Papier verändert. Dadurch ist es nicht möglich abnehmende Zugfestigkeit von Papier direkt mit der abnehmendem Einzelfaserfestigkeit zu korrelieren. Dies verdeutlicht ebenfalls, wie wichtig die im Folgenden erläuterte Entstehung der Faser-Faser-Bindungen ist.

1.2.2 Faser-Faser-Bindung

Die steigende Zugfestigkeit des Fasernetzwerkes mit steigendem Trockengehalt wurde bis zu Beginn des 20. Jahrhunderts über die Anziehung von Fasern über Kapillarbrücken, den CAMPBELL-Effekt, erklärt.^[14,62] Durch die wissenschaftlichen Arbeiten der Gruppe von VAN DE VEN wurde diese Erklärung durch das neu erhaltene Verständnis der Festigkeitsentwicklung über Reibungskräfte zwischen den Fasern abgelöst. Es konnte gezeigt werden, dass Papier, welches direkt nach der Herstellung zu verschiedenen Trockengehalten getrocknet und im Zugversuch vermessen wird, mit steigendem Trockengehalt eine steigende Zugfestigkeit, die so genannte *wet web tensile strength*, aufweist. Die Erhöhung der *wet web tensile strength* auch oberhalb des Fasersättigungspunktes, oberhalb dessen sich die Flüssigkeit vollständig in und nicht mehr zwischen den Fasern befindet, zeigt, dass der zuvor postulierte kapillare Effekt keine abschließende Erklärung für die Entwicklung der Zugfestigkeit liefern kann. Weiterhin zeigte die Zugfestigkeit von zwei laminierten Papieren ein Maximum bei einem spezifischen Trockengehalt, wobei bei weiterer Erhöhung die Zugfestigkeit bis auf Null absinkt. Dies führte die Autoren zu dem Schluss, dass die Zugfestigkeit von Papier aus den mechanischen Reibungskräften zwischen den Fasern resultiert, welche übereinander liegen oder ineinander verschlauft sind. Bei weiterer Trocknung führen Kapillarkräfte zur Annäherung von Fasern, wodurch deren Kontaktfläche vergrößert und die Ausbildung molekularer Bindungskräfte ermöglicht wird.^[63–65]

In ihrem Übersichtsartikel stellen HIRN und SCHENNACH neben den eben erläuterten nicht molekularen Bindungsmechanismen (Mechanisches Verschlaufen und Kapillare Brücken) eine Reihe weiterer mögli-

cher Mechanismen vor, die bei der Betrachtung der Faser-Faser-Bindung in Papier relevant sind. Diese umfassen molekulare Bindungskräfte, wie Van-der-Waals-Kräfte (VdW-Kräfte), Coulomb-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken), sowie Interdiffusions-Phänomene.^[66] Mit Hilfe von verschiedenen experimentellen und theoretischen Methoden liefern sie zudem Einschätzungen über den quantitativen Anteil der verschiedenen Aspekte an der Gesamtkraft der Faser-Faser-Bindung. Im Folgenden wird zunächst die Entstehung des Kontakts zweier Fasern näher erläutert, um anschließend die von HIRN und SCHENNACH hervorgehobenen Faktoren für die SBS in Papier einzuordnen.

Interdiffusion

Das Phänomen der Interdiffusion beschreibt die Diffusion von makromolekularen Ketten an Grenzflächen.^[67] Oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g , besitzen Ketten von Polymeren ausreichend hohe Mobilität, sodass eine Migration an der Grenzfläche zwischen zwei Polymerfilmen möglich ist.^[68] Dies kann ebenfalls in Systemen beobachtet werden, in dem die eine Polymerkomponente gelöst in direktem Kontakt zu einem Polymerfilm vorliegt.^[69]

Die Oberfläche einer Cellulosefaser im nassen, gequollenen Zustand kann als vernetztes, gequollenes Hydrogel angesehen werden.^[70–72] Hemicellulosen und Mikrofibrillen, welche einen kurzkettigen Charakter aufweisen, können in Wasser teilweise gelöst vorliegen. Dies ermöglicht einen diffusionsgetriebenen Mischungsprozess der Makromoleküle auf den Oberflächen zweier Fasern, die sich in räumlicher Nähe befinden, die so genannte Interdiffusion.^[73] Während der Trocknung und der Entfernung des Wassers aus der Grenzfläche kommt es zur Annäherung der Fasern und Ausbildung von Bereichen, in denen sich die Makromoleküle beider Fasern in hohem/engem Kontakt befinden.^[74]

Unter Forschungsgruppen ist stark umstritten, wie hoch der Anteil an molekularem Kontakt zwischen zwei Faseroberflächen tatsächlich ist. Die Erforschung des Kontaktes kann mittels Lichtstreuung, Polarisierte Lichtmikroskopie, Adsorption von Farbstoff- oder Gasmolekülen und Elektronenmikroskopie durchgeführt werden. Hierbei liegt die Auflösungsgrenze der optischen Methoden bei etwa 1 μm , was oberhalb der Abstände liegt, die für die Untersuchung von molekularem Kontakt von Bedeutung sind. Die Adsorptions-Methoden überschätzen den molekularen Kontakt zumeist und lediglich die Untersuchung mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie ermöglicht eine qualitative Analyse der Kontakte zweier Fasern im Nanometerbereich.^[75]

Eine Technik, welche die Analyse des molekularen Kontakts im Nanometerbereich ermöglichen könnte, ist die von THOMSON et al. genutzte Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) Mikroskopie.^[76,77] Verkürzt dargestellt bezeichnet FRET die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Farbstoffmoleküle im Abstand von 1 – 10 nm, aus der die Übertragung von Energie vom einen auf den anderen Farbstoff resultiert. Weitere Informationen finden sich in den Arbeiten von LAKOWICZ^[78] und VAN DER MEER.^[79] Hierbei wurden Fasern mit zwei gezielt ausgewählten Fluoreszenz-Farbstoffen markiert und Faser-Faser-Bindungen mit unterschiedlichem Nasspressdruck hergestellt. Über die anschließende FRET-Mikroskopie konnten Rückschlüsse auf die Fläche molekularer Bindung zwischen den Fasern gezogen werden. Das ermittelte erhöhte FRET-Signal wurde dabei mit der Interdiffusion der Makromoleküle an der Faseroberfläche erklärt.^[76,77]

In kürzlich veröffentlichten FRET-Untersuchungen an Cellulosefasern von URSTÖGER et al.n war es nicht möglich, den molekularen Kontakt zweier Fasern mittels FRET zu untersuchen. Dies wurde auf die Applikationsmethode der Fluoreszenz-Farbstoffe und das damit einhergehende verringerte Signal-Rausch-Verhältnis zurückgeführt.^[80]

Die Interdiffusion von Makromolekülen an der Faseroberfläche kann als wichtiger Faktor für die Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen zwei Fasern angesehen werden. Isoliert betrachtet ist die Interdiffusion nicht in der Lage, die Kraft zwischen zwei Fasern zu verstärken. Sie trägt als eine Art Multiplikator vielmehr dazu bei, das Ausmaß anderer Bindungskräfte zu erhöhen, indem die RBA vergrößert wird. Abbildung 1.4 zeigt die Größenordnung der Reichweite, in denen diese Kräfte wirken.

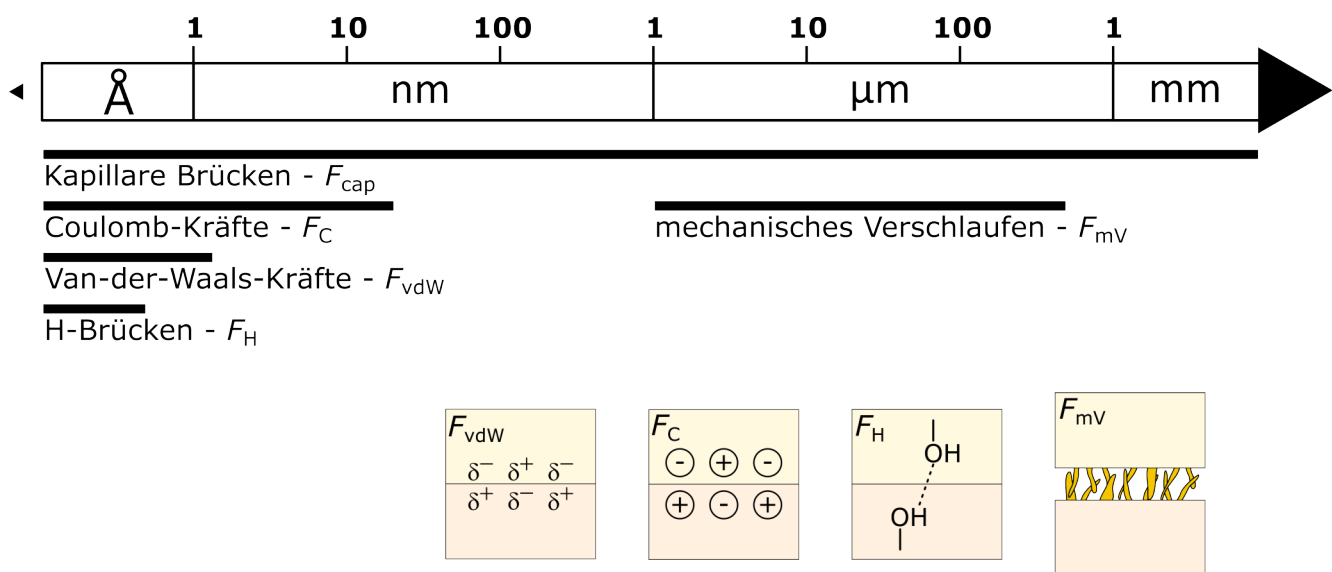


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der zwischen zwei Cellulosefasern wirkenden Kräfte zusammen mit der Größenordnung der Reichweite dieser.

Abbildung 1.4 verdeutlicht die zuvor beschriebene Abhängigkeit der Ausbildung von Wechselwirkungen zweier Fasern von deren Distanz. Unter den drei Oberbegriffen Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals- und Coulomb-Kräfte sind die relevantesten intermolekularen Kräfte zusammengestellt. Hierbei muss beachtet werden, dass VdW-Kräfte ein Überbegriff für die verschiedenen Arten von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind, welche zwischen zwei permanenten Dipolen (Keesom-Kräfte), einem permanenten und einem induzierten Dipol (Debye-Kräfte) oder zwischen zwei durch Ladungsveränderung hervorgerufenen Dipole (London-Kräfte) wirken können. H-Brücken entstehen zwischen zwei permanenten Dipolen, sind somit den Keesom-Kräften zuzuordnen und zählen zu den stärksten VdW-Kräften. Die hier genannten intermolekularen Wechselwirkungen wirken im Bereich weniger Nanometer, während das mechanische Verschlaufen eher im µm-Bereich und die kapillaren Brücken über den gesamten Bereich der aufgetragenen Größenordnungen wirken können. Wie zuvor beschrieben, ist der Einfluss der kapillaren Brücken auf die Festigkeit einer Faser-Faser-Bindung nach erstmaliger Ausbildung der Bindung jedoch zu

vernachlässigen, auch wenn sie ohne Zweifel einen signifikanten Teil zur Ausbildung dieser beitragen.^[63–65]

Anders als für die Analyse der Festigkeitseigenschaften von Papier, existieren für die Untersuchung der Wechselwirkungen in einer Faser-Faser-Bindung keine kommerziellen, großflächig verwendeten Geräte. Um Faser-Faser-Bindungen zu erforschen, verwenden Forschende eigens entwickelte Prüftechniken. Verwendung finden zum Beispiel Mikrozug-Apparaturen oder Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy* - AFM), mit Hilfe derer die Faser-Faser-Bindungen nach aufwändiger Präparation untersucht werden.^[44,45,81–84] Bei der Betrachtung der Ergebnisse dieser Untersuchungen sollte beachtet werden, dass die Herstellung der Faser-Faser-Bindungen für die Analysen teilweise manuell erfolgt ist. Dadurch kann nicht garantiert werden, dass sich diese genauso verhalten, wie die Bindungen zwischen Cellulosefasern in Papieren, die mit einer Papiermaschine hergestellt wurden. Des Weiteren sind Cellulosefaserstoffe zur Papierherstellung intrinsisch heterogen, bezogen auf ihre Dimensionen, den Fibrillierungsgrad und mögliche Defekte wie Knicke, Verdrehungen oder Löcher. Dadurch ist eine große Zahl an Messungen notwendig, um statistisch aussagekräftige Werte für die Faser-Faser-Bindungsstärke zu erhalten.^[45]

Ein weiterer Ansatz, die Kräfte zwischen zwei Fasern zu untersuchen, besteht in der Präparation von Modelloberflächen aus Cellulose auf Silizium-Oberflächen, die gezielt chemisch modifiziert werden können. Durch einen modifizierten Messaufbau konnten mittels AFM^[85] oder Pulverrheometer^[86] anschließend Adhäsions- und Kohäsionskräfte zwischen der (modifizierten) Celluloseoberfläche und einer weiteren chemischen Spezies analysiert werden. Des Weiteren können Cellulose-Membranen als Modelloberflächen genutzt werden, um die Entstehung von Kräften zwischen zwei Cellulosefasern (mit oder ohne Additiven) nachzustellen.^[23,87,88]

Zusammenfassend führt eine Erhöhung der Kontaktfläche auf molekularer Ebene zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit im Papier. Die lange vorherrschende Vorstellung, dass H-Brücken einen übergeordneten Beitrag zur Zugfestigkeit leisten, wurde in den letzten Jahren zunehmend widerlegt.^[89] Bis zum jetzigen Zeitpunkt gibt es in der Forschungsgemeinschaft jedoch keinen Konsens, welche der anderen Wechselwirkungen die höchste Relevanz hat. Statistisch gesehen sind Van-der-Waals-Kräfte, wenn die speziellen H-Brücken ausgeklammert werden, die am häufigsten auftretenden Kräfte und könnten dadurch insgesamt einen größeren Beitrag leisten als die H-Brücken, obwohl die Bindungsenergie von H-Brücken isoliert betrachtet deutlich größer ist.^[73,85,90]

1.2.3 Fasernetzwerk

Bei der Betrachtung der Stärke eines Fasernetzwerkes sind neben der Stärke der einzelnen Bestandteile und der Kräfte zwischen diesen, zusätzlich die Wechselwirkungen im Gesamtgefüge relevant. Die in der Literatur am häufigsten genannten Faktoren sind dabei: die Formation des Netzwerkes und dessen Dichte; mechanischer Stress, welcher durch die Trocknung des Netzwerkes resultiert; Faserparameter, wie die Faserlänge, der Durchmesser und mögliche Faserdefekte (Knicke, Kräuselung, Beschädigung der Faserwand).^[21,91]

Netzwerkformation und Netzwerkdichte

Die Qualität der Netzwerkformation beschreibt die Homogenität bzw. Inhomogenität der Massen- oder Faserverteilung in Papier, sowohl in der Papierebene, als auch senkrecht dazu. Während der Papierherstellung wird diese Qualität kontinuierlich mit Hilfe von speziellen Testverfahren überwacht. Die Formation ist abhängig von einer Reihe an Faktoren, unter anderem der Faserlänge und -breite, der Fibrillierung, der Zugabe von Additiven, der Parameter bei der Papierherstellung (Konsistenz der Suspension, Entstehung von Turbulenzen, Differenz Bahngeschwindigkeit-Strahlgeschwindigkeit, etc.) und weiteren.^[92,93]

VILLETTE et al. untersuchten Papiere mit definierten Inhomogenitäten in Form von Faserflocken, an denen die Grammaturn der Papiere größer ist, verglichen mit dem Mittelwert der Grammaturn. Es konnte festgestellt werden, dass die Bereiche mit höherer Grammaturn, den Faserflocken, höhere Werte für das elastische Modul aufweisen, verglichen mit den Bereichen niedrigerer Grammaturn. Untersuchungen der Papierdicke zeigten, dass dieser Parameter signifikanten Einfluss auf das elastische Modul ausübt, und die zuvor beobachteten unterschiedlichen Werte erklären kann.^[94] In weiteren Studien wurde gezeigt, dass Risse in Papier, welche letztlich zum Versagen des Fasernetzwerkes führen, entlang von Bereichen niedriger Grammaturn verlaufen und Flocken „vermieden“ werden. Es wurde gefolgert, dass der Abstand zwischen zwei Flocken maßgeblichen Einfluss auf die maximale Bruchenergie und damit auf die Zugfestigkeit hat.^[95] Diese Beobachtungen verdeutlichen, welchen Einfluss die Faserverteilung und die Qualität der Netzwerkformation auf die Zugfestigkeit haben.

Mechanischer Stress bei Trocknung

Während der Trocknung eines gelegten Fasernetzwerkes auf einer Papiermaschine, erhöht sich dessen Trockengehalt stetig, während das Wasser verdampft. Dies führt dazu, dass Fasern im Netzwerk ebenfalls Feuchtigkeit abgeben, wodurch diese schrumpfen. Die Längenänderung in transversaler Richtung ist hierbei signifikant höher, verglichen mit der longitudinalen Längenänderung. Auf einer Papiermaschine bewegt sich die Papierbahn während des Trocknungsprozesses mit hoher Geschwindigkeit und das Fasernetzwerk wird in senkrechter Richtung am Schrumpfen gehindert, was als so genannte eingeschränkte Trocknung (*restrained drying*) bezeichnet wird. Dadurch baut sich mechanischer Stress im Netzwerk auf. In der Literatur ist der Effekt der Trocknung auf die Zug-Dehnungseigenschaften gut erforscht. Grundsätzlich besteht Einigkeit darüber, dass erhöhter Trocknungsstress durch eingeschränkte Trocknung während der Papierherstellung zu einer Verringerung der maximalen Dehnung (*strain at break*) und zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit von Papier führt. Bei der Frage, ob der Trockengehalt des Fasernetzwerkes, zum Zeitpunkt der Ausübung von Trocknungsstress von außen, einen signifikanten Einfluss auf die Zugfestigkeit hat, herrscht dagegen kein Konsens.^[91,96-99] Die beschriebenen Effekte können durch verschiedene Verfahren, darunter Mahlung, Einsatz von Stärke, Chitosan, CMC, und weitere, teilweise ausgeglichen werden. Zum Beispiel konnte gezeigt werden, dass eine Kombination aus CMC und Stärke die verringerte Zugfestigkeit,

welche aus der eingeschränkten Trocknung resultiert, signifikant erhöhen kann.^[98]

Geometrische und morphologische Faserparameter

Je nach Herkunftsart können sich Cellulosefasern in einigen für die Papierherstellung relevanten Parametern unterscheiden.^[29] Hierbei sind besonders die Faserlänge und -breite, die Faserkräuselung (auch *fiber curl* genannt), Faserdefekte und die Fibrillierung wichtige Faktoren im Bezug auf die Zugfestigkeit von Papier.

Wie in Gleichung 1.1 von PAGE zu sehen, ist die Faserlänge ein bedeutender Faktor bei der Betrachtung der Zugfestigkeit.^[9] Statistisch gesehen existiert in einem Netzwerk mit kürzeren Fasern eine signifikant geringere Zahl an Kontaktpunkten zwischen Fasern, verglichen mit einem Netzwerk aus längeren Fasern, wodurch die Zugfestigkeit mit der Faserlänge korreliert. SETH zeigte bereits 1990, dass die Faserlänge einen signifikanten Einfluss auf die Zugfestigkeit von Papieren hat. Jedoch muss bei der Faserlänge beachtet werden, dass die Netzwerkformation gestört werden kann, wenn die verwendeten Fasern zu lang werden, wodurch Inhomogenitäten im Papier entstehen, welche letztlich die Zugfestigkeit verringern. Weiterhin hat die Faserlänge bei Papieren mit starken Faser-Faser-Bindungen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Zugfestigkeit, welche dann maßgeblich durch die Einzelfaserfestigkeit bestimmt wird.^[60]

Faserkräuselung und eine höhere Zahl an Faserknicken- und defekten führen zu geringerer Zugfestigkeit, da die Fasern durch diese eine geringere effektive Faserlänge aufweisen und so der mechanische Stress nicht mehr effektiv zu den Faser-Faser-Bindungen und auf das Gesamtnetzwerk übertragen werden kann. Mahlung kann dafür sorgen, dass Fasern gestreckt vorliegen, wodurch die Zugfestigkeit erhöht wird.^[100,101] Andere Effekte von Mahlung sind eine erhöhte Fibrillierung und elastische Verformbarkeit (*fiber conformability*). Diese beiden Effekte führen bei der Bildung des Fasernetzwerks zu einer Formation mit höherer Homogenität und größerem Kontakt zwischen Fasern, wodurch die Zugfestigkeit des Papiers erhöht wird. Allerdings führt Mahlung, neben der Erhöhung der Fibrillierung und der Verformbarkeit, je nach Energieeintrag und Art der Mahlung, ebenfalls zu Faserkürzungen, weshalb stets eine Abwägung zwischen hoher Fibrillierung und Faserlänge getroffen werden muss.^[102]

1.2.4 Nassfestigkeit von Papier

Um zu verstehen, warum Papier im nassen/gequollenen Zustand den Großteil seiner physikalischen Festigkeit verliert, muss der Einfluss der Quellung auf sämtliche oben beschriebene Einflussfaktoren betrachtet werden.

Einzelfaserfestigkeit

Die Zugfestigkeit einzelner Cellulosefasern ist abhängig von den Wechselwirkungen zwischen den Fibrillen der einzelnen Schichten, aus denen eine Faser aufgebaut ist und den Wechselwirkungen mit dem Hemicellulose-Lignin-Netzwerk. Dieses Netzwerk kann durch starke mechanische und/oder chemische

Behandlung (Mahlung, Bleichen) der Fasern beschädigt sein. In Folge können Wassermoleküle zwischen die Fibrillen gelangen und deren Wechselwirkungen untereinander verringern. Dadurch können diese voneinander abgleiten, wodurch es zum Faserriss kommt. Dies wurde bereits 1989 durch GURNAGUL und PAGE in *wet zero span* Messungen an Papierproben beobachtet.^[12] WATHÉN stellte fest, dass Faserdefekte die *wet zero span tensile strength* durch einen ähnlichen Effekt verringern.^[103] Untersuchungen an einzelnen Cellulosefasern mittels Mikrozugversuchen und AFM-basierten Methoden zeigten, dass eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit und damit dem Feuchtigkeitsgehalt der Fasern zu einer signifikanten Verringerung der Zugfestigkeit und des elastischen Moduls von Cellulosefasern führt.^[54,104,105]

Faser-Faser-Bindung

Durch die Hydrophilie von Cellulosefasern können Wassermoleküle in die Fasern imbibieren, wobei in einem Netzwerk aus Fasern ebenfalls die Faser-Faser-Bindungen zugänglich sind. Dies führt zur Quellung der Fibrillen und Celluloseketten an den Faseroberflächen zwischen zwei Fasern und zur Verringerung der zuvor beschriebenen Kräfte, die zwei Fasern zusammenhalten. Durch die Ausbildung einer Hydrathülle an der Oberfläche zweier Fasern, welche sich zuvor in hohem molekularem Kontakt befanden, vergrößert sich der Abstand zwischen diesen. Wird der Abstand zu groß, werden die Kräfte signifikant geschwächt und die Faser-Faser-Bindungskraft nimmt ab.^[106,107]

Fasernetzwerk

Wie oben beschrieben, nimmt die Festigkeit und das elastische Modul einzelner Fasern bei Kontakt mit Wasser signifikant ab.^[54,104,105] Da die Zugfestigkeit der meisten Papiere sowohl von der Einzelfaserfestigkeit, als auch von der Bindungsstärke zwischen den Fasern abhängt, wird ein Teil der Fasern beim Netzwerkversagen aus diesem herausgezogen, ohne zu zerreißen.^[108] Dabei werden die Fasern teilweise stark deformiert, da sie dicht gepackt zwischen vielen anderen Fasern liegen. Fasern mit geringerer Elastizität (Zug- und Biegemodul) lassen sich einfacher aus einem Netzwerk herausziehen, da weniger Kraft benötigt wird, um Deformationen hervorzurufen, wodurch die Zugfestigkeit des Fasernetzwerks verringert wird.

Da der Fokus dieser Arbeit nicht auf der Simulation von Cellulosefasernetzwerken liegt, wird an dieser Stelle darauf verzichtet, die Literatur umfassend wiederzugeben. Stattdessen sollen die Lesenden auf den Übersichtsartikel von SIMON^[109] und andere Arbeiten verwiesen werden.^[110–114]

1.3 Einsatz von Additiven zur Steuerung der physikalischen Eigenschaften in Fasernetzwerken/Papier

Papier aus reinen Cellulosefasern besitzt eine hohe intrinsische Festigkeit in Zugrichtung. Industriell werden sogenannte Trockenfestmittel (TFM) eingesetzt, um die Stärke von Papier zu erhöhen. Ziel des Einsatzes ist es, die Nutzung von Papier für einen größeren Anwendungsbereich zugänglich zu machen und die Verarbeitung in der Papierherstellung zu optimieren. Dadurch kann die verringerte Faser-Faser-Bindungsstärke ausgeglichen werden, die zum Beispiel durch den vermehrten Einsatz von rezyklierten Fasern oder der Nutzung anderer Additive (zum Beispiel Füllstoffe) zu Stande kommt und die Zugfestigkeit verringert.^[74] Beispiele für TFMs sind biobasierte Polymere wie Stärke, Chitosan oder Carboxymethylcellulose (CMC), sowie synthetische Polymere wie Polyacrylamid (PAM), Polyvinylamin (PVAm), Polyethylenimin (PEI) oder Polyelektrolyt-Multischichtsysteme.^[21] Es existieren mindestens drei verschiedene Mechanismen, die zur Erklärung der Erhöhung der Zugfestigkeit herangezogen werden können: Erhöhung der Faser-Faser-Bindungsstärke, indem bestehende Bindungen/Wechselwirkungen verstärkt oder neue gebildet werden, verringerte Bildung von Stress im Fasergefüge während der Trocknung und eine verstärkte Konsolidierung während der Papierherstellung.^[41]

Da der Fokus dieser Arbeit auf der Erforschung der Zugfestigkeit von Papier im nassen/gequollenen Zustand liegt, wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen, die sich ausführlich mit Trockenfestmitteln für Papier beschäftigt hat.^[21,41,74,115]

1.3.1 Nassfestmittel

Wie zuvor beschrieben, verliert Papier im Kontakt mit Wasser nahezu die gesamte intrinsische Festigkeit. Um Papier trotzdem für Anwendungen zugänglich zu machen, in denen der Kontakt mit Wasser nicht zur sofortigen Zerfaserung und damit zur Zerstörung des Fasernetzwerkes führt, werden großtechnisch so genannte Nassfestmittel (NFM) eingesetzt. Die relative Nassfestigkeit, welche das Verhältnis zwischen der Bruchkraft im nassen und trockenen Zustand beschreibt, gilt als ein wichtiger Standard in der Industrie. Papiere werden als „nassfest“ bezeichnet, wenn die relative Nassfestigkeit mindestens 10-15 % beträgt.^[116] Nassfestmittel können in die zwei großen Kategorien, permanente und temporäre NFM, eingeteilt werden. Hierbei zeichnen sich temporäre NFM dadurch aus, dass die Zerfaserung der Papiere bei initialem Kontakt mit Wasser verhindert wird, die Papiere sich nach einiger Zeit jedoch zerfasern lassen.^[117] Dies ist insbesondere bei Toilettenpapier interessant, welches nach der einmaligen Verwendung in der Kanalisation zerfasert werden soll. Hierfür werden chemische Verbindungen eingesetzt, die kovalente hydrolysierbare Halbacetal- und Acetalbindungen mit der Cellulose ausbilden. Dazu gehören zum Beispiel Dialdehyde, glyoxaliertes Polyacrylamid und kationische Dialdehydstärke.^[106,118,119] Permanente NFM bilden kovalente hydrolysestabile Bindungen im Cellulosefasernetzwerk aus, um die Bruchkraft im Kontakt mit Wasser dauerhaft zu erhöhen. Die Entstehung der Nassfestigkeit wird dabei traditionell durch einen der zwei folgenden Mechanismen beschrieben: den *Protection*- und den *Reinforcement*-Mechanismus.^[21,106] In Abbildung 1.5 sind die beiden Mechanismen schematisch dargestellt.

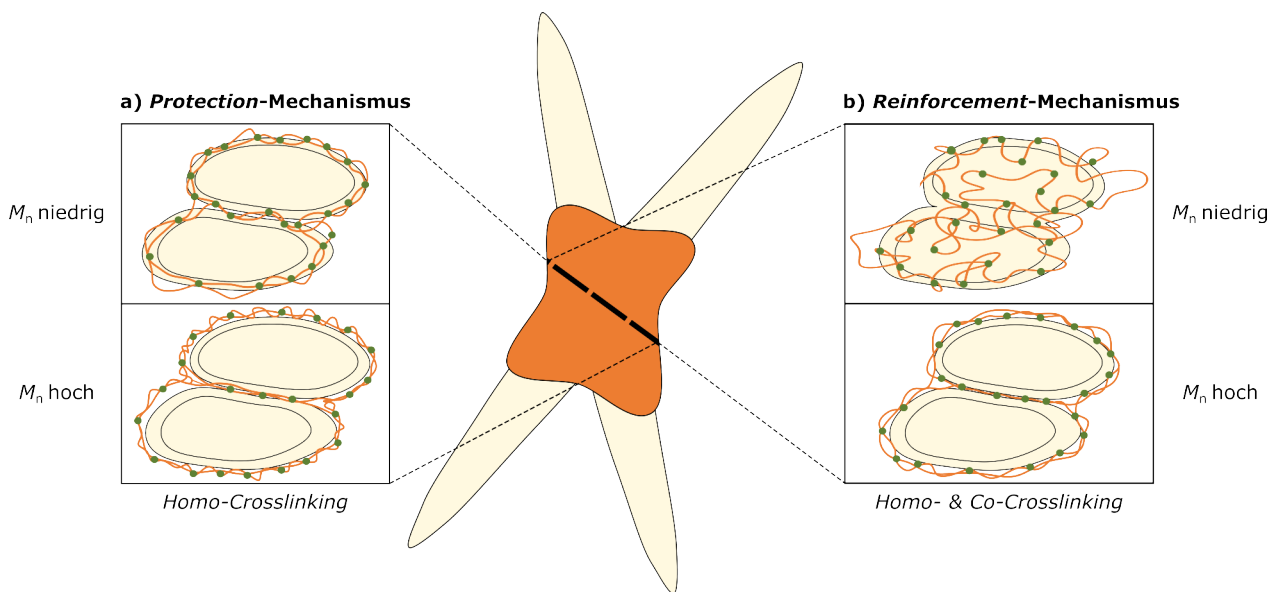


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der in der Literatur am häufigsten verwendeten Mechanismen zur Erklärung der Entstehung der Nassfestigkeit in Papier. In orange ist das jeweilige Nassfestmittel dargestellt, welches entweder nur mit sich selbst (*Protection-Mechanismus*) oder zusätzlich mit den Cellulosefasern (*Reinforcement-Mechanismus*) vernetzen kann, wobei die Vernetzungspunkte grün dargestellt sind.

Der *Protection-Mechanismus* beschreibt die Bildung eines wasserunlöslichen Polymernetzwerks um die Faser-Faser-Bindung herum, wodurch diese vom Eindringen von Wasser geschützt ist. Der Kontakt mit Wasser führt somit nicht zum sofortigen Verlust sämtlicher Wechselwirkungen zwischen den Fasern und die Gesamtfestigkeit des Fasernetzwerkes wird erhöht. Sind die Molekulargewichte (M_n) der so wirkenden Polymere niedrig genug, können die Ketten auch in die Fasern eindringen und in der Faserwand und durch diese hindurch Fasern miteinander vernetzen, was zur Reduktion der Quellung in Kontakt mit Wasser führt.^[21,106] Additive, die nach diesem Mechanismus die Nassfestigkeit erhöhen, besitzen einen hydrophoben Charakter und reagieren auf molekularer Ebene mit den eigenen funktionellen Gruppen, was als *Homo-Crosslinking* bezeichnet wird. Dies ist auf der linken Seite von Abbildung 1.5 verdeutlicht, wobei sich die grün dargestellten Vernetzungspunkte nur an den Stellen bilden, an denen zwei in orange dargestellte NFM-Ketten überlappen. Beispiele sind Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Harze, die bereits im 20. Jahrhundert erforscht und als Nassfestmittel eingesetzt wurden.^[120,121] Die Formaldehyd-Harze in ihrer damaligen Form werden seit längerem nicht mehr als NFM eingesetzt, da es nicht möglich war, den Anteil an freiem Formaldehyd unter 1 % zu reduzieren, was signifikante gesundheitliche und sicherheitstechnische Probleme mit sich bringt.^[116]

Der *Reinforcement-Mechanismus* unterscheidet sich dahingehend vom *Protection-Mechanismus*, dass Vernetzungen zusätzlich mit den funktionellen Gruppen der Cellulosefasern stattfinden können (*Co-Crosslinking*). Hierbei sind Vernetzungen mit den Carboxy- und Hydroxy-Gruppen der Cellulose möglich und in der Literatur beschrieben. Dadurch muss kein durchgehendes wasserunlösliches Netzwerk um die Fasern herum gebildet werden. Vielmehr können NFM-Ketten an der Oberfläche von räumlich nahe gelegenen

Cellulosefasern vernetzen und die Faser-Faser-Bindung damit verstärken. Bei Verwendung von niedrigen M_n können die Ketten des Nassfestmittels direkt mit der chemischen Struktur der Cellulose vernetzen, wodurch die Vernetzung ebenfalls in den Fasern und der Faserwand möglich ist.^[21,106] Das in der Papierindustrie am häufigsten verwendete Nassfestmittel, dessen Nassverfestigung mit dem *Reinforcement*-Mechanismus beschrieben werden kann, ist Polyamidoaminepichlorhydrin (PAAE).

Dieses zum ersten mal in den 50er Jahren untersuchte NFM wurde seit der Einführung ständig optimiert und untersucht. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es während der Papierherstellung in einem neutralen bis leicht alkalischen pH-Bereich (5-9) eingesetzt werden kann und Papiere mit einer permanenten und hohen relativen Nassfestigkeit bei relativ geringen Einsatzmengen (0,5-1,5 %) erhalten werden.^[106] PAAE ist ein mit Epichlorhydrin umgesetztes polykondensiertes Makromolekül aus Adipinsäure und Diethylentriamin. Die chemischen Reaktionen bei der Herstellung des Polykondensats und der Vernetzung im Papier sind in Abbildung 1.6 dargestellt.

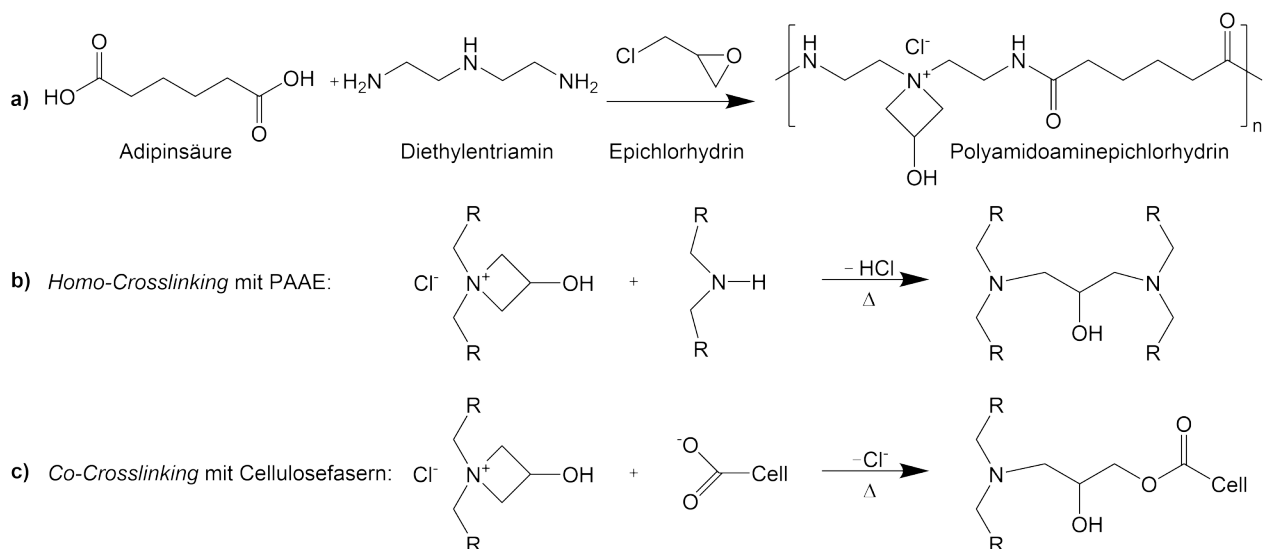


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der Herstellung von Polyamidoaminepichlorhydrin (PAAE) und der Vernetzungsreaktionen dessens im Papier. a) Chemische Herstellung des Polykondensats und Umsetzung mit Epichlorhydrin; Vernetzung des PAAE bei Anwendung als Nassfestmittel für Papier b) mit anderen PAAE-Molekülen (*Homo-Crosslinking*) oder c) mit Cellulosefasern(*Co-Crosslinking*).

Wie in Abbildung 1.6 zu sehen, kann die reaktive Form des PAAE mit der 3-Hydroxy-Azetidinium-Gruppe in Form eines Vierrings mit anderen sekundären Aminen anderer PAAE-Moleküle vernetzen (*Homo-Crosslinking*). Beim *Co-Crosslinking* sind theoretisch Reaktionen mit den Hydroxy- oder Carboxygruppen der Cellulosefasern vorstellbar. Durch vielfache Studien wurde die Theorie der Vernetzung mit Hydroxygruppen jedoch widerlegt. ESPY verwendete Modelloberflächen mit ähnlicher chemischer Struktur zu Cellulose, und beobachtete, dass PAAE nicht mit den Hydroxygruppen reagiert.^[117] Zudem konnte die die Reaktion von Carboxygruppen der Cellulosefasern mit PAAE direkt mit Hilfe von spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden.^[122] In neueren Studien konnte die Bildung von Ester-Bindungen zwischen PAAE

und Cellulosefasern durch IR-Spektroskopie (Infrarotspektroskopie) nachgewiesen werden. Darüber hinaus zeigten Versuche mit Papieren aus Baumwoll-Linters-Fasern, dass die Erhöhung der Nassfestigkeit mit PAAE nur in geringem Maß erfolgreich war. Werden die Fasern zunächst mittels TEMPO-Oxidation modifiziert, wodurch deren Gehalt an Carboxygruppen signifikant erhöht wird, kann eine erhöhte Nassfestigkeit beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass PAAE mit den Carboxygruppen der Cellulosefasern vernetzt und so die Nassfestigkeit erhöht werden kann.^[123]

Die Effizienz der Nutzung von PAAE als Nassfestmittel kann über den Mahlgrad, den Zusatz von CMC oder Faserfeinstoffen (*Fines*) beeinflusst und kontrolliert werden.^[124–127]

Durch die kovalente, hydrolysestabile Vernetzung des PAAE mit sich selbst und den Cellulosefasern ist die Rezyklierung von Papieren, welche mit PAAE nassverfestigt wurden, nur unter harschen Bedingungen (hoher pH-Wert und hohe Temperaturen) in Kombination mit mechanischer Bearbeitung teilweise möglich.^[21,128] Zudem können bei Nutzung des Nassfestmittels im großtechnischen Maßstab Gefährdungen für die Gesundheit der Mitarbeitenden und Endkunden, sowie der Umwelt durch adsorbierbare organisch gebundene Halogene (*adsorbable organic halogens* - AOX) nur in gewissem Maße verhindert werden. Darüber hinaus ist PAAE ein synthetisch aus Rohöl hergestelltes, nicht nachhaltiges Additiv, welches signifikante Energiemengen zur Trocknung bei der Papierherstellung für eine effiziente Nassverfestigung benötigt und durch Wechselwirkungen mit Biomolekülen den Einsatz in bioanalytischen Anwendungen auf Papierbasis erschwert.^[128,129] Durch stetige Erforschung und Optimierung der Rezeptur konnte der Anteil an halogenhaltigen Kleinmolekülen (AOX) im Abwasser und im Endprodukt verringert werden.^[22] Dennoch motivieren die bereits genannten Nachteile dazu, alternative Nassfestmittel mit nachhaltigerem Charakter zu entwickeln.

Alternative Strategien zur Nassverfestigung von Fasernetzwerken/Papier

Studien von Xu et al. untersuchten die Nassverfestigung von Papier mit Kleinmolekülen und Makromolekülen mit mehreren Carboxygruppen (so genannte Poly-Säuren) und mit Polyvinylalkohol (PVAL) in Kombination mit Dialdehyden. Die Vernetzung von Polymaleinsäure führte dabei zu einer Verringerung der *Faltstabilität (folding endurance)* des Papiers, während der Einsatz von Poly(Methylvinylether-co-Maleinsäure) diese erhöhen konnte. Beide Behandlungen führten zu einer signifikanten Erhöhung der Nassfestigkeit, weshalb geschlussfolgert wurde, dass abhängig vom Molekulargewicht *Co-Crosslinking* entweder im Inneren der Cellulosefasern (Intrafaser) oder auf deren Oberfläche und zwischen diesen (Interfaser) auftritt, wodurch die unterschiedlichen *Faltstabilitäten* erklärt wurden.^[130] Ähnliche Ergebnisse konnten bei Versuchen mit PVAL mit verschiedenen Kettenlängen beobachtet werden, wobei die Vernetzung über Dialdehyde (Glutaraldehyd und Glyoxal) erreicht wurde.^[131,132]

Ein anderer spannender Ansatz ist die Nutzung einer Cellulose-bindenden Domäne (CBD), welche aus dem Cellulose-zersetzenden Enzym Cellulase gewonnen werden kann. KITAOKA und TANAKA verknüpften CBD mit anionischem Polyacrylamid und nutzten dies in der Masseapplikation, um nassfeste Papiere herzustellen. Durch die Zugabe konnte die Nassfestigkeit der Papiere signifikant gesteigert werden, auch wenn diese verglichen mit dem etablierten NFM PAAE nicht in gleichem Maße ausfiel.^[133]

Die Arbeitsgruppe von OHTANI beschäftigte sich mit der Modifizierung von Filterpapieren, um deren Nassfestigkeit zu erhöhen. Dabei war sowohl die Verwendung der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid ([BMIM]Cl) als auch eine Kombination von Phosphorsäure und Harnstoff (siehe Abbildung 1.7) erfolgreich, um die Nassfestigkeit (sowie die Trockenfestigkeit) signifikant zu erhöhen. Hierbei wurden stets erhöhte Temperaturen ($> 100\text{ °C}$) zur Trocknung benötigt, die vergleichbar mit denen bei der Nutzung von PAAE sind. Die Autoren beschreiben, dass bei beiden Methoden eine partielle Auflösung der Cellulose stattfindet, wodurch ein Film entsteht, der zur Ausbildung von sehr starken Wechselwirkungen zwischen zwei Fasern führt. Bei der Verwendung der ionischen Flüssigkeit wurde zudem darauf hingewiesen, dass diese zurückgewonnen und erneut zur Nassverfestigung von Papier eingesetzt werden kann.^[134,135]

MANGIANTE et al. modifizierten Cellulosefasern mit Alkin-Gruppen und vernetzten diese mit modifizierten Polyethylenglykol-Makromolekülen (PEG) über Click-Chemie (siehe Abbildung 1.7). Papiere aus den modifizierten Fasern wiesen eine deutlich erhöhte Nassfestigkeit und verringerte Wasseraufnahmekapazität auf.^[136]

Mit dem Ziel, die Rezyklierbarkeit von Papieren zu verbessern, die mit PAAE nassverfestigt wurden, führten YANG et al. Studien mit Cellulose-Membranen durch, die die Entwicklung der Nassfestigkeit in Papier nachstellen sollten. Mikrogel-Kugeln, welche mit PAAE beladen und durch Disulfidbrücken zusammengehalten werden, wurden in die Membranen eingebracht, diese getrocknet und die Kraft gemessen, die nötig ist, um die Membranen im gequollenen Zustand voneinander zu lösen. Im Anschluss wurden die Membranen einem reduzierenden Milieu (Dithiothreitol) ausgesetzt, in welchem die Disulfidbrücken gespalten werden sollten, und es konnte eine signifikante Abnahme der Ablösekraft im nassen Zustand festgestellt werden.^[23]

Die Vernetzung von photovernetzbaaren Makromolekülen mit Cellulosefasern mit UV-Licht wurde von JOCHER in seiner Doktorarbeit untersucht (siehe Abbildung 1.7). Die Applikation mit einem Benzophenon-tragenden Polymer über die Leimpresse in bereits gebildete Papiere konnte die Nassfestigkeit signifikant steigern und die Papiere nassfest ausstatten ($> 10\text{-}15\%$ relative Nassfestigkeit). Hierbei konnte sowohl UV-Licht mit kürzerer (254 nm) als auch mit längerer (365 nm) Wellenlänge für die erfolgreiche Vernetzung und Nassverfestigung verwendet werden. Der Anteil des Vernetzers im Polymer und die Intensität der UV-Behandlung stellten wichtige Parameter für die Vernetzung im Fasernetzwerk und somit der resultierenden Nassfestigkeit dar. Im Hinblick auf die notwendige Energie zur Vernetzung konnte gezeigt werden, dass es ausreichend ist polymerbehandelte Papiere einige Zeit in einem Raum mit Tageslicht zu lagern, um die Vernetzung innerhalb des Fasernetzwerkes zu induzieren und die Nassfestigkeit zu erhöhen. Dies unterscheidet dieses NFM maßgeblich von dem etablierten NFM PAAE, welches, wie zuvor erläutert, hohe Trockengehalte und damit einen hohen Energieeinsatz für eine effiziente Nassverfestigung erfordert.^[25]

Um dem Anspruch gerecht zu werden, Nassfestmittel auf biogener Basis mit umweltfreundlichen Rahmenbedingungen zu entwickeln, wurden weitere alternative Methoden erforscht.

So wurden Chitosan-Guanidin-Komplexe mit Na-Polyphosphat von SUN et al. als Crosslinker verwendet (siehe Abbildung 1.8), wodurch die Nassfestigkeit von Papier signifikant erhöht werden konnte. Zudem wiesen die so hergestellten Papiere antimikrobielle Eigenschaften auf.^[137] Hierbei sollte beachtet werden, dass die Papierproben vor der Messung der Nassfestigkeit für 100 Sekunden in Wasser gequollen wurden,

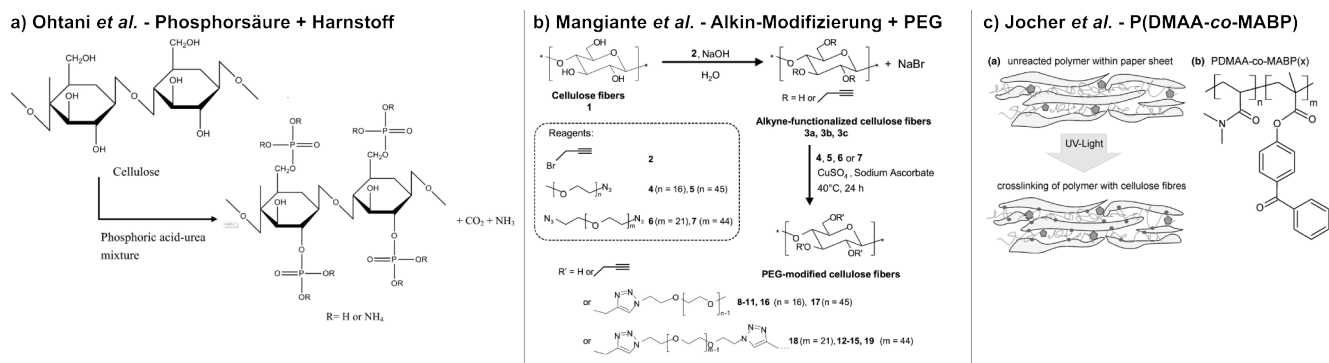


Abbildung 1.7: Schematische Vorgehensweise einiger ausgewählter Studien mit neuartigen Nassverfestigungs-Strategien für Papier: a) OHTANI und Mitarbeitende nutzten eine Kombination von Phosphorsäure und Harnstoff^[135] - *Reproduced with permission from Springer Nature*; b) MANGIANTE et al. modifizierten Fasern mit Alkin-Gruppen und nutzten anschließend Polyethylenglykol-Ketten zur Vernetzung^[136] - Copyright (2018), *with permission from Elsevier*; c) JOCHER führte umfassende Arbeiten zu dem photovernetzbaeren Polymer P(DMAA-co-MABP) als alternatives NFM für Papier durch^[24] - *Reproduced with permission from Springer Nature*.

wodurch nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich hierbei lediglich um eine temporäre Nassfestigkeit handelt.

In Studien von LIU et al. wurden Cellulose-Nanofasern (CNF) als NFM verwendet. Papiere, denen bei der Herstellung CNF zugesetzt wurde, wiesen relative Nassfestigkeiten von bis zu 10 % bei 40 wt% CNF-Additivierung auf. Durch weitere Behandlung der Papiere mit alkalischer Natriumhydroxid-Lösung (8 wt%) konnte die relative Nassfestigkeit bei Zugabe von 60 wt% CNF auf 24 % gesteigert werden.^[138,139]

Eine weitere Strategie, mit Hilfe von cellulosebasierten Additiven die Nassfestigkeit von Papier zu erhöhen, verfolgten SEELINGER et al.. Hierbei wurde Hydroxypropylcellulose (HPC) über TEMPO-Oxidation modifiziert und mit Polyaminen in Papier vernetzt (siehe Abbildung 1.8). Anschließende Untersuchungen ergaben eine erhöhte permanente Nassfestigkeit, die den Autoren zu Folge über Enamin- und Imin-Bindungen entstand. Ein Vergleich mit dem etablierten NFM PAAE zeigte, dass eine ähnliche Nassfestigkeit bei ähnlicher Dosierung erreicht werden kann.^[140,141]

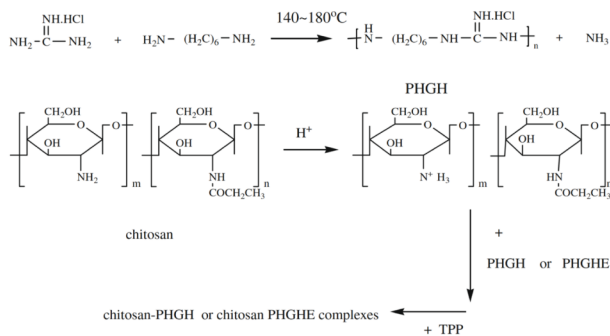
Nur wenige der oben angesprochenen Studien beschäftigen sich mit der Analyse der örtlichen Verteilung im Cellulosefasernetzwerk, um diese mit der Entwicklung der Nassfestigkeit zu korrelieren. Dies ist jedoch von elementarer Bedeutung, wenn der Mechanismus hinter der Entstehung aufgeklärt werden soll, um neue biogene, rezyklierbare und umweltfreundliche Nassfestmittel für Papier zu entwickeln.

1.3.2 Additiv-Verteilung im Cellulosefasernetzwerk

Die Analyse der Verteilung von festigkeitssteigernden Additiven in Cellulosefasernetzwerken wurde bislang über IR-Spektroskopie, Raman-Mikroskopie, Stickstoff-Analyse und optische Mikroskopie ermöglicht.

Im Bereich der Trockenfestmittel wurden Papiere über die Masseapplikation und Imprägnierung mit kationischem PAM modifiziert. Im Anschluss wurde der PAM-Gehalt der Papierproben mit Hilfe von Fourier-

a) Sun *et al.* - Chitosan-Guanidin-Komplexe



b) Seelinger *et al.* - ketoHPC + Polyamine

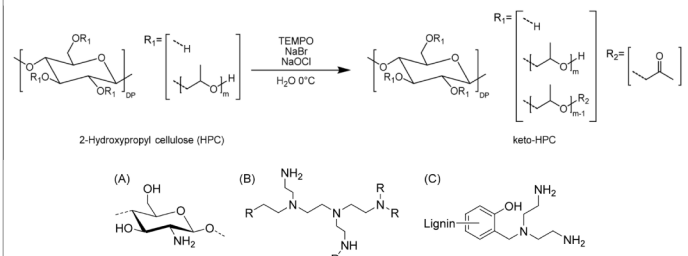


Abbildung 1.8: Schematische Vorgehensweise einiger ausgewählter Studien mit neuartigen biogenen Nassverfestigungs-Strategien für Papier. SUN *et al.* stellten Chitosan-Guanidin-Komplexe her und vernetzten diese mit Na-Polyphosphat, um die Nassfestigkeit zu steigern^[137] - Copyright (2010), *with permission from Elsevier*; SEELINGER *et al.* vernetzten Papier mit oxidiertem Hydroxypropylcellulose und Polyaminen und waren so in der Lage die Nassfestigkeit zu steigern, wobei die Effizienz vergleichbar mit dem etablierten NFM PAAE ist.^[140]

Transform-Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FTIR - *Attenuated Total Reflection - Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) untersucht. Durch konsekutives Ätzen dünner Schichten von der Papieroberfläche konnte die Additiv-Verteilung in der z-Richtung der Proben bestimmt werden, wobei keine mikroskopische Analyse der Verteilung möglich war. Unabhängig von der Applikation konnte festgestellt werden, dass die Trockenfestigkeit mit dem Anteil an TFM im Papier ansteigt.^[142] Eine ähnliche Beobachtung wurde ebenfalls von SAKAEMURA und YAMAUCHI berichtet, welche Papiere ebenfalls mit PAM über Masseapplikation, Imprägnierung und ein- oder zweiseitige Beschichtungsverfahren modifizierten. Der PAM-Gehalt in z-Richtung wurde mittels Stickstoff-Analyse ermittelt, wobei jeweils dünne Schichten der Papierproben abgetragen und analysiert wurden, um eine qualitative Analyse der Verteilung durchzuführen. Die Korrelation mit der Trockenfestigkeit ergab, dass die Trockenfestigkeit mit dem Anteil an TFM im Papier ansteigt und dass selbst mit einer einseitigen Additivierung eine hohe Trockenfestigkeit erreichbar ist.^[143]

PIGORSCH *et al.* nutzten Raman-Mikroskopie, um die Verteilung von Stärke, welche mit Iod angefärbt wurde, im Querschnitt von Papierproben zu analysieren. Hierbei wurden jedoch keine Untersuchungen und Korrelationen zur Trockenfestigkeit durchgeführt und durch die geringe Auflösung der Methode war es ebenfalls nicht möglich, die Verteilung auf mikroskopischer Ebene (in den Fasern) zu analysieren.^[144] Die Auflösung der Raman-Mikroskopie konnte im Verlauf der Jahre stetig erhöht werden, wodurch die Verteilung von verschiedenen Additiven in Papier auf Faserebene bestimmt werden kann, jedoch wurden hier keine festigkeitssteigernde Additive verwendet.^[145]

Ähnlich wie bei den Trockenfestmitteln wurde auch die Verteilung von Nassfestmitteln in Papier bisher nicht detailliert analysiert. Über FTIR-Mikroskopie wurde die Verteilung von masseappliziertem PAAE in Papierquerschnitten analysiert. Die qualitative Analyse ergab, dass PAAE nicht homogen im Papierquerschnitt verteilt vorlag, wobei bei der Interpretation dieser Ergebnisse die niedrige Auflösung dieser Methode

beachtet werden muss.^[146] MANGIANTE et al. untersuchten die Verteilung der Alkin-Funktionalisierung in Faserquerschnitten über konfokale Raman-Mikroskopie. Die Analyse der einzelnen Fasern ergab, dass die Funktionalisierung besonders stark innerhalb der Fasern und weniger außerhalb der Fasern stattfand.^[136] Des Weiteren wurden Untersuchungen der Verteilung von PAAE im Papier mit Hilfe eines konfokalen Laser-Scanning Mikroskops (CLSM, eng.: *confocal laser scanning microscope*) von OZAKI et al. durchgeführt. Die Fluoreszenzmarkierung für das PAAE im Papier wurde mittels Sulforhodamin 101 erreicht und die Cellulosefasern wurden mit dem Fluoreszenzfarbstoff Acridinorange angefärbt. Untersuchungen mit Papieren aus unterschiedlich stark gemahlene Fasern mit PAAE in Masse appliziert ergaben, dass mit zunehmendem Mahlgrad und zugegebener Menge PAAE das zuvor homogen auf der Faseroberfläche verteilte PAAE zunehmend an den Faser-Faser-Bindungen konzentriert vorlag. Dies kann mit der erhöhten Menge an Faserfeinstoff durch die Mahlung erklärt werden, die sich ebenfalls auf die mögliche Faser-Faser-Bindungsfläche und damit die Nassfestigkeit auswirkt.^[127] JANKO et al. visualisierten die Verteilung des photovernetzbaeren und bereits als NFM eingesetzten Copolymers P(DMAA-co-MABP) in Papier mittels CLSM und Raman-Mikroskopie. Es wurde gezeigt, dass das Copolymer hauptsächlich an den Faser-Faser-Bindungen und teilweise unvollständig um die Fasern herum vorliegt. Abb. 1.9 zeigt diese Verteilung.^[147]

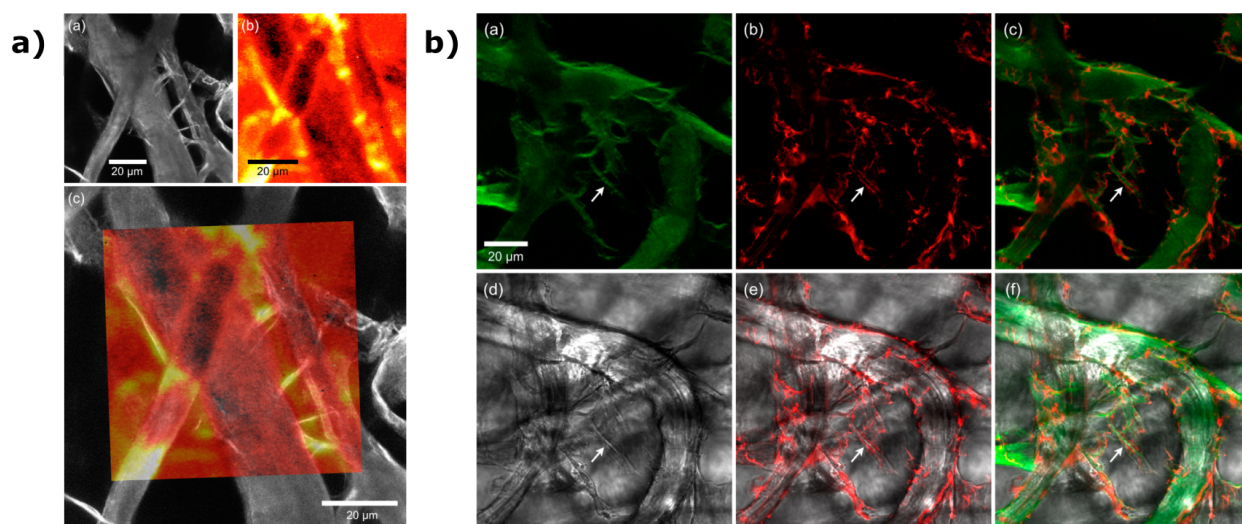


Abbildung 1.9: Visualisierung des photovernetzbaeren und bereits als NFM eingesetzten Copolymers P(DMAA-co-MABP) in Papier mittels CLSM und Raman-Mikroskopie. a) CLSM- und Raman-Untersuchungen, wobei in der überlagerten Ansicht (c) dünne polymerbeschichtete Cellulosefibrillen sichtbar sind, die zwei Fasern miteinander vernetzen. b) CLSM-Aufnahmen von fluorescent gelabelten Cellulosefasern (grün) und dem Polymer (rot), wobei die überlagerte Ansicht (c) die bevorzugte Anreicherung des Polymers an den Cellulosefibrillen und an den Faserkreuzungspunkten zeigt. Adaptiert mit Erlaubnis von^[147] Copyright 2015 American Chemical Society.

Die Ergebnisse der örtlichen Verteilung können nicht ohne weiteres auf die nassverfestigten Papiere aus der Dissertation von JOCHER übertragen werden, da unterschiedliche Lösungsmittel für die Imprägnierung verwendet wurden, was einen Einfluss auf die Quellbarkeit der Cellulosefasern und somit die mögliche Zugänglichkeit der gelösten Makromoleküle hat.^[25]

Aus dem unvollständigen Erkenntnisstand zur Wirkungsweise von festigkeitssteigernden Additiven für Papier, besonders im Bezug auf die Abhängigkeit der örtlichen Verteilung im Fasernetzwerk, ergibt sich die Motivation für die in dieser Arbeit durchgeführten Studien.

1.4 Adsorptionsverhalten von Makromolekülen in Cellulosefasern und deren Fasernetzwerke

Die vorherigen Kapitel haben verdeutlicht, wie wichtig die Analyse der örtlichen Verteilung von Additiven im Cellulosefasernetzwerk ist, um die Mechanismen hinter deren Wirkung aufzuklären. Soll ein Cellulosefasernetzwerk mit einem Additiv modifiziert werden, muss dies zunächst zu den Fasern diffundieren und dort adsorbieren. Die Untersuchung der Adsorption von Polymeren an Celluloseoberflächen ist somit ein elementarer Bestandteil bei der Erforschung der Wirkungsweise von festigkeitssteigernden Additiven.

Häufig tragen die in der Papierindustrie verwendeten Additive geladene Gruppen, welche zum Beispiel die effiziente Zurückhaltung, genannt Retention, im Fasernetzwerk während der Masseapplikation durch elektrostatische Wechselwirkungen gewährleisten.^[93] In der Literatur sind die Wechselwirkungen ebendieser geladenen kleinen Moleküle und Makromoleküle mit Cellulosefasern vielfach erforscht.^[148–153] Da im Rahmen dieser Arbeit ungeladene Makromoleküle im Fokus stehen, wird im Folgenden darauf verzichtet, die Literatur geladener Polymere abzubilden und die Lesenden auf die zuvor erwähnten Publikationen verwiesen.

Im Vergleich steht die Erforschung der Adsorption ungeladener Makromoleküle eher im Hintergrund, da diese bei der Papierherstellung nicht effizient zurückgehalten werden können. Die Applikation dieser Additive erfolgt nach der Blattbildung in einem nachgeschalteten Produktionsschritt und kann beispielsweise über Vorhangstreichen (*Curtain Coating*), Raket (*Doctor Blade*), oder andere Verfahren erfolgen.^[1] Bei diesen Verfahren spielt die effiziente Nutzung der Additive ebenfalls eine Rolle, jedoch ist die Retention im Fasernetzwerk kein limitierender Faktor. Dies wird über den Oberflächenauftrag gewährleistet, bei dem das applizierte Additiv nahezu vollständig auf dem Papier verbleibt.

Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Adsorbens (im hier betrachteten Fall die Cellulosefaser) und Adsorbat (Makromolekül/Additiv) können mit Chemisorption oder Physisorption beschrieben werden. Chemisorption beschreibt hierbei die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Adsorbens und Adsorbat, während die Physisorption durch schwächere intermolekulare Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, etc.) hervorgerufen wird.^[154] Kleine Moleküle können reversibel adsorbieren und desorbieren, wobei dies für Makromoleküle nicht bzw. nicht so einfach möglich ist. Durch den langkettigen Charakter der Makromoleküle entsteht eine große Zahl an Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat. Das führt dazu, dass es statistisch gesehen sehr unwahrscheinlich ist, dass alle Wechselwirkungen gleichzeitig aufgelöst werden, ohne dass eine äußere Kraft wirkt. Somit wird die Ad-

sorption von Makromolekülen in der Literatur als irreversibel angesehen.^[155,156]

Bei der Adsorption von Makromolekülen in Cellulosefasern muss beachtet werden, dass es sich hierbei nicht um einen reinen Adsorptionsvorgang eines gelösten Moleküls an einer festen, planaren Grenzfläche handelt. Cellulosefasern sind in polaren protischen Lösungsmitteln starker Quellung unterworfen und können an der Oberfläche in wässriger Umgebung als teilweise stark gequollenes Hydrogel vorliegen.^[70-72,157] Daher muss neben der Adsorption des Makromoleküls an die Grenzfläche ebenfalls die Interdiffusion in die teilweise gelöste/gequollene vorliegende Faseroberfläche betrachtet werden. Wie zuvor beschrieben, weisen für die Papierherstellung verwendete Eukalyptusfasern Poren im Bereich weniger Nanometer bis Mikrometer auf.^[31,32] Die Komplexität des Systems erhöht sich, wenn diese poröse Struktur der Fasern miteinbezogen werden soll.

Damit Adsorption spontan stattfindet, muss zunächst die Voraussetzung erfüllt sein, dass die durch den Vorgang hervorgerufene Änderung der freien Gibbs-Energie negativ ist:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1.2)$$

Der entropische Term ΔS in Gleichung 1.2 setzt sich aus dem Entropieverlust bei der Adsorption, der durch die Verringerung der Makrokonformationen der Kette hervorgerufen wird und dem Entropiegewinn, der durch die Freisetzung von an der Oberfläche adsorbierten Lösungsmittelmolekülen entsteht, zusammen. Der enthalpische Term ΔH beschreibt den Energiegewinn durch die bei der Adsorption freigesetzte Adsorptionenthalpie.^[155]

Das Phänomen der *enthalpy-entropy compensation* (Enthalpie-Entropie Kompensation) ist in der Literatur, welche sich mit der Adsorption von Molekülen an Nanocellulose-Oberflächen beschäftigt, bekannt. In ihrem Übersichtsartikel führten LOMBARDO und THIELEMANN eine Analyse von Studien durch, welche die thermodynamischen Effekte bei Adsorption an verschiedenen Nanocellulose-Oberflächen erforscht haben. Ihre Metaanalyse ergab, dass die Adsorption an Nanocellulose fast immer ein entropiegetriebener Prozess ist. Die einzige Ausnahme wurde bei der Adsorption von *Cellulose binding modules* (cellulosebindende Moleküle/Komponenten) gefunden, die spezifisch mit Cellulosemolekülen wechselwirken.^[158]

Bei dem hier betrachteten System handelt es sich um ein poröses Adsorbens (Cellulosefaser), welches teilweise gequollen vorliegt und ein langkettiges, ungeladenes Adsorbat. Die treibende Kraft, welche die Makromoleküle zu den Adsorptionsplätzen in und an die Fasern transportiert, bevor die Adsorption stattfinden kann, ist die osmotische Kraft Π . Diese entsteht durch die Konzentrationsunterschiede (bzw. den Gradienten des chemischen Potentials) zwischen der Polymerlösung außerhalb und dem freien Volumen innerhalb der gequollenen Fasern:

$$\Pi = \left(\frac{n_{\text{Polymer}}}{V_{\text{Lösung}}} \right) RT \quad (1.3)$$

Wobei n_{Polymer} die Teilchenzahl des Polymers, $V_{\text{Lösung}}$ das Volumen des reinen Lösungsmittels innerhalb des Fasernetzwerks und der Fasern, R die ideale Gaskonstante ($8,31 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) und T die Temperatur ist.

Bei der Herleitung von Gleichung 1.3 werden einige vereinfachende Annahmen getroffen, weshalb sie nur für ideal verdünnte Systeme gilt. Trotz dieser Annahmen ist auch in einem komplexeren System, wie dem hier beschriebenen, der osmotische Druck von der Konzentration der Lösung abhängig.

Wird die Adsorption in ungequollenen Fasernetzwerken, wie zum Beispiel beim Imprägnierungsverfahren, betrachtet, muss ebenfalls die Kapillarkraft berücksichtigt werden. Bei Kontakt eines porösen Netzwerks mit einer Flüssigkeit kommt es spontan zum Transport in die Poren, was als Imbibition bezeichnet wird, wobei die treibende Kraft die Kapillarkraft F_{Kap} ist:

$$F_{\text{Kap}} = 2\pi r_p \gamma \cos(\theta) \quad (1.4)$$

Diese ist abhängig vom Porenradius (r_p), der Oberflächenspannung (γ) und dem statischen Kontaktwinkel (θ).

Bei der Imprägnierung von Papier mit einer Polymerlösung wird das Polymer demnach zunächst durch die Kapillarkraft in das Fasernetzwerk und die Fasern selbst hineingezogen, wobei die osmotische Kraft den Transport zusätzlich beschleunigt. Bereits 1974 beschrieb DE GENNES das Phänomen, dass gelöste Makromoleküle in einer gescherten Lösung einen Übergang von einer sphärischen in eine gestreckte Konformation zeigen.^[159] Seit dem konnte dieses Phänomen vielfach beobachtet werden.^[160,161] Aufgrund dieser Beobachtungen ist nicht auszuschließen, dass auch Makromoleküle, welche durch Kapillarkräfte in ein Fasernetzwerk imbibieren, ihre Konformation ändern. Auf diese Weise können diese durch Poren diffundieren, welche in einer sphärischen Konformation unzugänglich wären, was die Komplexität der Adsorption zunehmend vergrößert.

HORVATH et al. veröffentlichten 2008 eine wissenschaftliche Publikation, in der die Ergebnisse von Adsorptionsstudien ungeladener Dextran-Polymere in (wässrig) gequollene Cellulosefasern vorgestellt wurden.^[162] Um die Adsorption zu untersuchen, wurden fluoreszierende Polymere und Konfokalmikroskopie (CLSM) verwendet, um die Diffusion im Querschnitt der Fasern zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass die ungeladenen Makromoleküle bereits nach 30 Minuten vollständig in die Faserwand von Fichtenholz-Fasern diffundieren können, während kationisch geladene Dextran-Spezies mehrere Stunden benötigen. Durch Variation des Molekulargewichts von ungeladenem Dextran konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass

das Molekulargewicht und damit die Kettenlänge der Polymere einen Einfluss auf die Diffusion in Fasern hat. Kurze Ketten können schneller in die Fasern diffundieren, verglichen mit längeren Ketten, welche stark mit den Faserwänden wechselwirken.

Neben dem Adsorptionsverhalten von gelösten Polymeren in Cellulosefasernetzwerken ist weiterhin von großem Interesse, welche Vorgänge bei der Trocknung des Netzwerks ablaufen. Bei Trocknung eines mit Lösungsmittel gefüllten, porösen Netzwerkes kann das Lösungsmittel lediglich an der Oberfläche des Netzwerks in die Gasphase übergehen. Dies führt dazu, dass das Lösungsmittel vom Inneren zur Oberfläche transportiert wird.^[163,164] Auch für Papier wurde die Trocknung wassergequollener Systeme mit Hilfe unterschiedlicher Methoden untersucht und ähnliche Phänomene beobachtet.^[165–167]

Ob der Transport von Lösungsmittelmolekülen ebenfalls zu einem Transport von gelösten Makromolekülen führen kann, wodurch die örtliche Verteilung im Fasernetzwerk verändert werden könnte, hängt von mehreren Faktoren ab. Zuvor wurde bereits beschrieben, dass unterschiedliche molekulare Kräfte zwischen Cellulosefasern und adsorbierten Polymeren wirken können. Diesen Kräften steht die beim Transport der Lösungsmittelmoleküle entstehende Kraft gegenüber. Zum Beispiel untersuchten SAKAEMURA und YAMAUCHI die Adsorption von kationischem Polyacrylamid, welches über verschiedene Methoden auf und in Papiere eingebracht wurde. Hierbei konnten sie beobachten, dass die positive Ladung des PAM und die damit einhergehende attraktive Wechselwirkung mit den Cellulosefasern dazu geführt hat, dass der Transport des Polymers während der Trocknung eingeschränkt ist.^[143]

FAIRYAS et al. untersuchten den trocknungsinduzierten Transport von gelöster Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) in einem porösen System, welches aus Glaskügelchen bestand. Dabei konnte beobachtet werden, dass der Transport des Polymers ohne attraktive Wechselwirkungen zwischen Adsorbat (MHEC) und Adsorbens (Glaskügelchen) während der Trocknung ungehindert bis zur Anreicherung an der Oberflächen stattfindet. Zudem konnte beobachtet werden, dass eine Erhöhung der Konzentration und damit einhergehend der Viskosität dazu führt, dass die Kraft der transportierten Lösungsmittelmoleküle ab einer bestimmten Viskosität nicht mehr groß genug war, um die MHEC an die Oberfläche zu transportieren.^[168]

Dies weist darauf hin, dass Papiere mit Polymeren modifiziert werden können, welche nicht homogen über den Papierquerschnitt sondern als Gradient vorliegen.

Neben statischen Eigenschaften, wie der Zugfestigkeit von Papier, gewinnen dynamische Eigenschaften vermehrt an Interesse. Zum Beispiel werden Papiere dahingehend modifiziert, dass externe Stimuli wie Licht, elektrischer Strom oder Feuchtigkeit zu einer mechanischen Bewegung führt, wodurch zum Beispiel Anwendungen in der Sensorik oder der Robotik ermöglicht werden.^[169] Durch Kombination der zuvor erläuterten Möglichkeit Polymergradienten in Papieren zu realisieren und der großen Bandbreite an Polymeren, die hierfür zur Verfügung stehen, ist es denkbar multifunktionale Papiere herzustellen. Wird das Polymer so gewählt, dass es gleichzeitig möglich ist, die Festigkeit des Papiers zu erhöhen und die Quellungseigenschaften von Fasern beim Kontakt mit Feuchtigkeit gezielt einzustellen, können feuchtigkeitsresponsive Papieraktoren hergestellt werden.

1.5 Papierbasierte Aktoren

Neben dem reinen Einsatz als Nassfestmittel, kann ein als Gradient im Papier vorliegendes Polymer auch für die Entwicklung von papierbasierten Aktoren eingesetzt werden. Zum Beispiel können Änderungen der Luftfeuchtigkeit makroskopische Bewegungen solcher Aktoren hervorrufen, die für eine Vielzahl an Anwendungen eingesetzt werden können. Für ein grundlegendes Verständnis zur Entwicklung papierbasierter Aktoren sollen deren Grundlagen im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

Die Bewegung eines Systems aus zwei Lagen mit unterschiedlichen Eigenschaften wurde bereits 1925 von TIMOSHENKO anhand eines Bimetalls bestehend aus zwei zusammengeführten Metallstreifen mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten α beschrieben und ist in Abbildung 1.10 schematisch dargestellt.^[170]

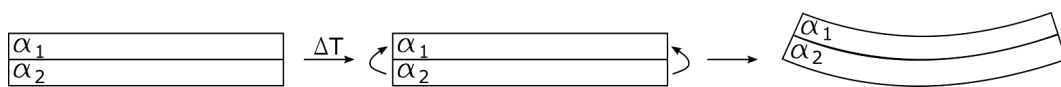


Abbildung 1.10: Auslenkung eines Bimetallstreifens während gleichmäßiger Erwärmung, in Anlehnung an TIMOSHENKO.^[170]

Durch die Erwärmung des Bimetalls wird eine Auslenkung in Richtung des Metallstreifens mit dem niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten α_1 induziert. Dies ist damit erklärbar, dass der Streifen mit dem größeren Ausdehnungskoeffizienten α_2 bei Temperaturerhöhung eine größere relative Längen- bzw. Flächenänderung erfährt, verglichen mit dem anderen Streifen. Da die beiden Streifen an ihrer Grenzfläche fest miteinander verbunden sind und somit nicht voneinander abgleiten können, muss sich das Gesamtsystem verbiegen. Solche Bimetalle finden in der Praxis zum Beispiel in Thermostaten, Feuermeldern, Thermoschaltern und Thermometern Anwendung. Das Prinzip solcher Bimetalle kann ebenfalls auf Materialien übertragen werden, welche durch andere äußere Einflüsse eine Veränderung ihrer Geometrie erfahren. In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl an biomimetischen, selbst angetriebenen und funktionsfähigen Aktoren für verschiedene Bereiche über Medizin, *soft robotics* und Architektur entwickelt. Die Aktivierung dieser kann durch einen oder mehrere äußere Reize erfolgen, welche unter anderem Feuchtigkeit, Licht, elektrische Felder oder den pH Wert umfassen.^[171,172] Diese Aktoren enthalten mehrere Lagen unterschiedlicher Materialien, die unterschiedlich auf äußere Reize (z.B. Luftfeuchtigkeit) reagieren. Dadurch soll z.B. das Verhalten von Pinienzapfen nachempfunden werden, welche sich bei Trockenheit öffnen (was die Verbreitung von Samen mit dem Wind ermöglicht) und bei feuchter Umgebung schließen (um die Samen zu schützen). Den hierfür funktionell relevanten Bestandteil von Pinienzapfen bilden die Schuppen. Diese bestehen aus Schichten mit unterschiedlichen Quellungs- und Schrumpfungseigenschaften, wodurch die zuvor beschriebene Bewegung ermöglicht wird.^[173,174]

Wie bereits beschrieben, weist Papier einige bevorzugte Eigenschaften auf, wie etwa der nachhaltige Charakter durch die hohe natürliche Verfügbarkeit und die vielfältigen Möglichkeiten der Wiederverwendung, der hohen intrinsischen Festigkeit und der kostengünstigen Modifikation mit Additiven, um Papiere an die gewünschte Anwendung anzupassen. Dadurch bietet Papier für den Bereich der *soft robots* eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen erdölbasierten Materialien. Papierbasierte Aktoren können

zum Beispiel durch Licht, Feuchtigkeit und Temperatur aktiviert werden.^[20,175] Diese Aktoren werden durch die Modifikation von Papier mit stimuli-responsiven Polymeren, Kleinmolekülen oder anorganischen Partikeln ermöglicht. Hierbei kommen als Applikationsmethoden Beschichtungsverfahren, Kalligraphie, Drucken, Imprägnierung, *Grafting*-Polymerisation oder Präzipitation zum Einsatz.^[176–179] Allerdings gibt es nur wenige Studien, die sich mit der Erforschung von Aktoren auf Papierbasis beschäftigen, bei denen Papier als integraler, bewegungsauslösender und -beeinflussender Teil des *soft robots*, und nicht nur als Trägermaterial verwendet wird.^[179–181]

Die intrinsische Hydrophilie von Papier bzw. den Cellulosefasern bietet einen vielversprechenden Ausgangspunkt für die Nutzung von Papier in feuchtigkeitsaktivierten *soft robots*. Bei Erhöhung des Anteils an Feuchtigkeit in der Luft adsorbiert Papier solange Feuchtigkeit, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Dieser Prozess ist teilweise reversibel, sodass bei niedriger Luftfeuchtigkeit Desorption stattfindet. Die Aufnahme von Feuchtigkeit kann experimentell durch Dampfsorptionsuntersuchungen gezeigt werden, wobei die resultierende Sorptionsisotherme eine S-Form (wie in Abbildung 1.11 exemplarisch gezeigt) und Hystereseeffekte aufweisen.^[182–184]

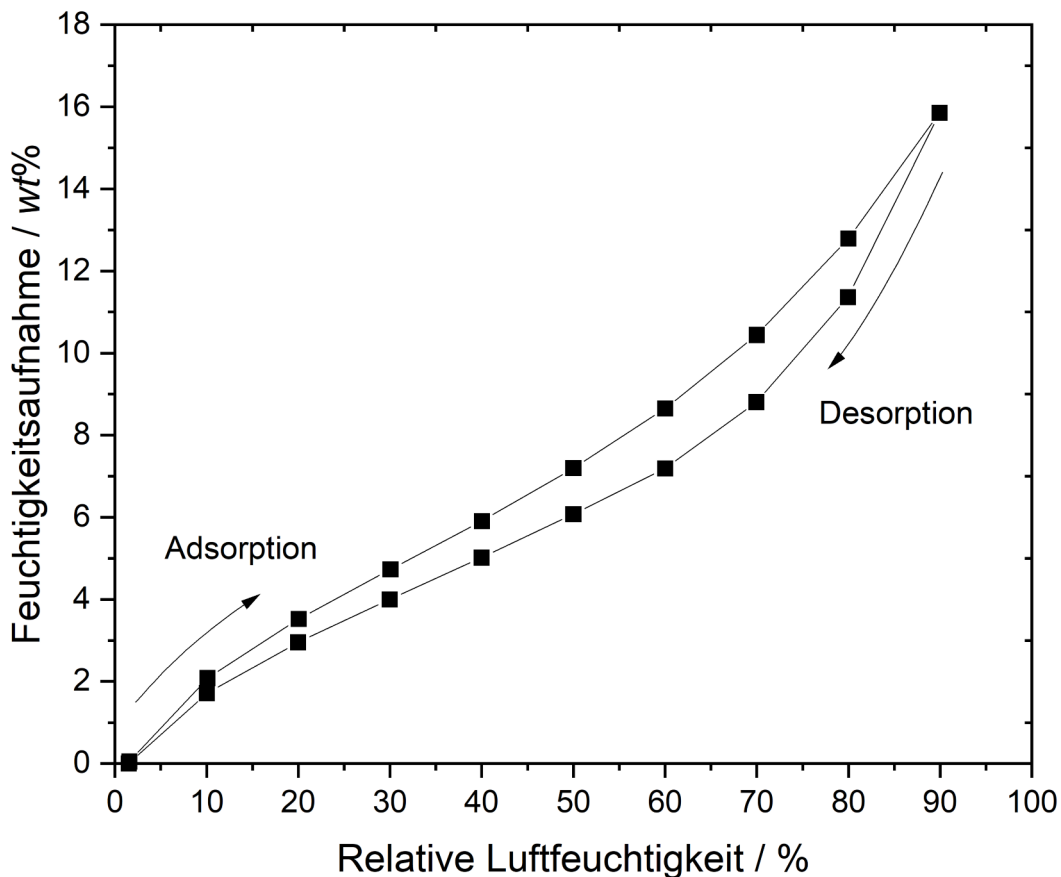


Abbildung 1.11: Exemplarische Hysteresekurve einer dynamischen Dampfsorptionsmessung an Papier aus Eukalyptussulfatzellstoff mit einer Grammatur von 100 g m^{-2} . Während der Messung wurde die Luftfeuchtigkeit schrittweise von 0 auf 90 %RH angehoben und wieder abgesenkt.

Hysterese im Kontext von Sorptionsisothermen beschreibt den Unterschied zwischen der Aufnahme an Feuchtigkeit während Adsorption und Desorption. Für Holz und cellulosebasierte Materialien wird beobachtet, dass die Feuchtigkeit während der Desorption stets höher ist, verglichen mit der Adsorption, was ebenfalls in der exemplarischen Sorptionsisotherme in Abbildung 1.11 zu erkennen ist.^[183,185,186] Aufgrund des komplexen Aufbaus von Cellulosefasern und Papier gibt es keinen abschließenden Konsens über die zugrundeliegenden Faktoren, die die Hysterese von Papier beeinflussen.

CHEN und WANGAARD untersuchten die Hysterese von Holz bei verschiedener Luftfeuchtigkeit und beschrieben Kondensation in den Kapillaren während der Adsorption und der darauffolgenden erschwerten Desorption als eine mögliche Erklärung für Hysterese.^[187] Aktuellere Untersuchungen mit Holz bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit zeigen jedoch, dass Kapillarkondensation unterhalb von 99,5 %RH keine signifikante Rolle in Holz zu spielen scheint.^[188]

Während der Adsorption können Wassermoleküle an OH-Gruppen der Cellulose adsorbieren. Bei der Desorption sind im gequollenen System deutliche Unterschiede in der Zugänglichkeit der OH-Gruppen zu beobachten, wodurch die erhöhte Wassermenge in Baumwolle während der Desorption erklärt wurde.^[189]

Die Zusammensetzung der Zellwand von Holz und die Auswirkungen auf die Elastizität und eine mögliche plastische Deformation während der Adsorption wurden ebenfalls mit den Hystereseeffekten in Verbindung gebracht.^[190,191]

Bakterielle Cellulose weist verglichen mit den Zellwänden von Holzfasern weder Hemicellulose noch fibrilläre Strukturen auf. LOVIKKA et al. haben anhand von Untersuchungen an bakterieller Cellulose gezeigt, dass Hystereseeffekte anders als zuvor vermutet teilweise unabhängig von der fibrillären Struktur und der chemischen Zusammensetzung der Zellwände auftreten.^[183]

Der Einfluss der Temperatur auf die Sorptionsisothermen von unmodifiziertem Papier aus oxidierten Fasern wurde 2018 von SALMÉN und LARSSON untersucht.^[186] Unmodifiziertes Papier zeigt bei moderaten Temperaturen von 25 °C die zuvor beschriebene Hysterese. Eine Erhöhung der Temperatur auf 65 °C führt zu einer signifikanten Verringerung der Hysterese. Werden für die Papierherstellung Fasern mit steigendem Oxidationsgrad verwendet, kann beobachtet werden, dass die Hysterese bei Raumtemperatur stetig abnimmt, wobei die Adsorptions- und Desorptionskurven bei 65 °C übereinander liegen, also keine Hysterese vorhanden ist. Die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse zeigten, dass die Luftfeuchtigkeit, ab welcher eine Erweichung eintritt, mit steigendem Oxidationsgrad verringert wird. Somit wurde geschlussfolgert, dass die Hysterese mit der Erweichung der Cellulosefasern während der Sorption zusammenhängt.

Um diese Wasseraufnahme in makroskopische Bewegung eines papierbasierten Aktors zu übersetzen, ist das Wissen um die Morphologie der Cellulosefasern und wie sich diese bei Adsorption und Desorption verändert von großer Bedeutung. Einzelne Fasern quellen bei Kontakt mit Luftfeuchte sowohl in longitudinaler (Faserlänge) als auch in transversaler (Faserbreite) Richtung. Dies wird als Hygroexpansion bezeichnet.^[184] Das Ausmaß der Quellung ist hierbei abhängig von einer Reihe an Faktoren. Der Mikrofibrillenwinkel (engl.: *microfibril angle* - MFA) beschreibt den Winkel zwischen der Längsachse der Faser und den helikal angeordneten Mikrofibrillen. Der MFA unterscheidet sich je nach Sekundärschicht der Fasern. In der S₁- und S₃-Schicht ist die helikale Windung der Mikrofibrillen umgekehrt zur Richtung in der S₂-Schicht.^[192] Der breite Konsens in den wissenschaftlichen Arbeiten ist, dass mit steigendem MFA ebenfalls die longitudinale Hygroexpansion der Fasern zunimmt, während die transversale Hygroexpansion abnimmt. Die chemische Zusammensetzung der Fasern hat ebenfalls einen Einfluss auf die Hygroexpansion bei gleichem MFA.^[193] Weiterhin wurde gezeigt, dass die Hygroexpansion von isotropen Papieren mit sinkendem MFA ebenfalls abnimmt.^[55,194]

Die Quellung von Fasern durch Luftfeuchte führt zu Veränderungen im gesamten Fasernetzwerk Papier, wobei zwischen der Hygroexpansion „in der Papierebene“ (engl.: *in-plane*) und „außerhalb der Papierebene“ (engl.: *out-of-plane*) unterschieden wird. Bezogen auf die mechanische Bewegung eines Aktors, der z.B. den unterschiedlichen Quellungseigenschaften der Lagen eines Pinienzapfens nachempfunden werden soll, ist die Hygroexpansion in der Papierebene weitaus relevanter. Damit ein papierbasierter Aktor makroskopische Bewegung aufgrund äußerer Reize ausführt, muss die Längen-/Flächenänderung der einzelnen Schichten unterschiedlich groß sein. Die Hygroexpansion von Papieren ohne Additive liegt in der Papierebene im Bereich zwischen 0,5 und 0,9 %.^[195-197]

Die Hygroexpansion von Papier kann mit Hilfe verschiedener Methoden modifiziert werden. GIMÅKER verringerte die Wasseraufnahme und die geschätzte Hygroexpansion von Papieren von 0,32 zu 0,22 % durch Periodatoxidation. Bei der angewendeten Methode zur Messung der Hygroexpansion wurde eine konstante Zugbelastung auf die Papiere ausgeübt, während die Luftfeuchtigkeit von 50 auf 90 %RH erhöht wurde. Diese mechanische Belastung kann dazu führen, dass die ermittelten Werte der Hygroexpansion höher ausfallen, verglichen mit der Hygroexpansion von Papier, welches keiner Belastung ausgesetzt ist. Weiterhin wurde gezeigt, dass Vernetzungsreaktionen mit Formaldehyd die Stabilität von Papier und Holz gegenüber Quellung erhöhen, wodurch ebenfalls die Hygroexpansion beeinflusst werden sollte.^[198,199] Ein weiterer Ansatz, die Hygroexpansion zu beeinflussen, besteht im *grafting* (dt. Aufpfropfen), also dem Aufbringen und Polymerisieren von Monomeren auf der Faseroberfläche. Durch *grafting* und anschließende Polymerisation von Polystyrol konnte die Wasseraufnahmefähigkeit einzelner Fasern signifikant gesenkt werden.^[200,201] Analog konnte für die Modifikation von Cellulosefasern (*Agave Americana* L.) mittels *Grafting*-Polymerisation von Methylmethacrylat die Wasseraufnahme bei 85 %RH von 21 auf 6,6 wt% gesenkt werden.^[202] MOHAMMADZADEH et al. untersuchten den Einfluss einer Reihe chemischer Fasermodifikationen auf die Hygroexpansion von daraus hergestelltem Papier. Es konnte beobachtet werden, dass die Hygroexpansion von Papier aus unbehandelten Fasern von 0,66 auf bis zu 0,54 % gesenkt werden konnte, wenn die Fasern vor der Papierherstellung mit einem Polyether Siloxan versetzt wurden.^[203]

Wie in diesem Kapitel dargelegt, ist es für einen Aktor unerlässlich, dass dieser unterschiedliche stimuli-responsive Eigenschaften im Querschnitt aufweist. In Abschnitt 1.4 wurde gezeigt, dass Polymergradienten durch gezielte Trocknungsmethoden in Papieren realisiert werden können. Die Herstellung von papierbasierten Aktoren auf diese Weise ist aus der Literatur nicht bekannt und soll daher einen Teil dieser Arbeit einnehmen.

Die in den letzten Kapiteln diskutierten Forschungsergebnissen machen deutlich, dass bei den Themen der Nassfestigkeit von Papier und den papierbasierten Aktoren eine Vielzahl an Fragestellungen bisher unerforscht ist oder die Erkenntnisse unvollständig sind.

Beim Thema Festigkeit und Nassfestigkeit von Papier hat die Forschungsgemeinschaft bislang keinen Konsens gefunden, wie die Festigkeit zu Stande kommt und welche Arten von Wechselwirkungen diese beeinflussen. Dieses unvollständige Verständnis könnte dazu beitragen, dass auch der Wirkungsmechanismus des etablierten Nassfestmittels PAAE noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Ohne ein tiefgehendes Verständnis, wie die Nassfestigkeit von Papier zu Stande kommt und wie diese gesteuert werden kann, ist die Entwicklung neuer, sicherer und umweltfreundlicher NFM nicht effizient realisierbar. In den letzten Jahren ist die Zahl an Studien, welche sich mit der Verwendung biogener NFM beschäftigen gestiegen, welche vergleichbare Resultate wie das etablierte NFM PAAE erzielen, das Potential dieses Forschungsfeldes ist jedoch bei Weitem nicht ausgeschöpft. In Bezug auf eine Kreislaufwirtschaft, wird zudem deutlich, dass die Entwicklung von Methoden, mit welchen rezyklierbare nassfeste Papiere hergestellt werden können, noch großes Optimierungspotenzial besitzt.

Die Nutzung der intrinsischen Eigenschaften von Cellulosefasern für stimuli-responsive Aktoren steht

ebenfalls vor großen Herausforderungen. In den bisherigen Studien wird Papier fast ausschließlich als Substrat für Aktoren verwendet, wobei die „aktive“ Schicht nicht in Wechselwirkung mit den Fasern tritt. Die intrinsischen Eigenschaften von Cellulosefasern nicht zu nutzen, bedeutet, dass die Komplexität der aufgetragenen Schichten deutlich höher sein muss und es nur schwer möglich ist, vollständig biogene rezyklierbare Aktoren herzustellen. Speziell im Bereich der Quellung von Cellulosefasern und der Hygroexpansion von Papier und wie diese durch Modifikationen gezielt gesteuert werden können, sind noch einige Forschungsfragen offen, die der Entwicklung vollständig biogener rezyklierbarer Papieraktoren im Wege stehen. Erst wenn zentrale Fragen geklärt und erste Prototypen erfolgreich getestet wurden, können in Zukunft Papieraktoren in Häuserfassaden zur automatischen energiesparenden Verdunkelung von Räumen und Gebäuden eingesetzt werden.

2 Zielsetzung und Strategie der Dissertation

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Wirkung von vernetzbaren Copolymeren in Cellulosefasernetzwerken hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften zu untersuchen. Dabei soll insbesondere der Zustand gequollener Netzwerke näher betrachtet werden, um das fundamentale Verständnis von Nassfestigkeit in modifiziertem Papier auf verschiedenen Größenskalen zu verbessern. In einem zweiten Abschnitt soll dann untersucht werden, ob es grundsätzlich möglich ist, mit derartigen, polymerfunktionalisierten Papieren erste Ansätze in Richtung eines papierbasierten Aktors wissenschaftlich zu hinterfragen. Hierfür stehen die folgenden Leitfragen im Fokus:

- Welchen Einfluss hat die räumliche Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk (makroskopisch) und in den Fasern selbst (mikroskopisch) auf die makroskopischen Festigkeitseigenschaften?
- Welche Wechselwirkungen existieren zwischen dem Copolymer und den Cellulosefasern, welchen Einfluss hat dies und lässt sich der Transport des Copolymers durch das Fasernetzwerk gezielt steuern?
- Welchen Einfluss hat die Vernetzung des Polymers auf die Quellungseigenschaften von Fasern und dem Fasernetzwerk?
- Sind diese Quellungseigenschaften von der räumlichen (makroskopischen) Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk abhängig?
- Können durch gezielte Polymerverteilungen in Papier multifunktionale Papiere mit feuchtigkeitsresponsiver Bewegung realisiert werden?
- Ist es möglich, das ungeladene Copolymer, analog zu etablierten Nassfestmitteln, über Masseapplikation in die Papiere einzubringen?
- Welchen Einfluss hat das vernetzende Copolymer auf die physikalischen Eigenschaften einzelner Fasern?
- Kann ein theoretisches Modell entwickelt werden, welches auf physikalischen Parametern beruht, die durch physikalische Untersuchungen auf der makroskopischen und mikroskopischen Skala ermittelt wurden? Ist dieses Modell in der Lage, die Zug-Dehnungseigenschaften der Papiere im trockenen und nassen Zustand vorherzusagen?

In Abbildung 2.1 ist der schematische Plan der Dissertation zur Beantwortung der oben definierten Forschungsfragen dargestellt.

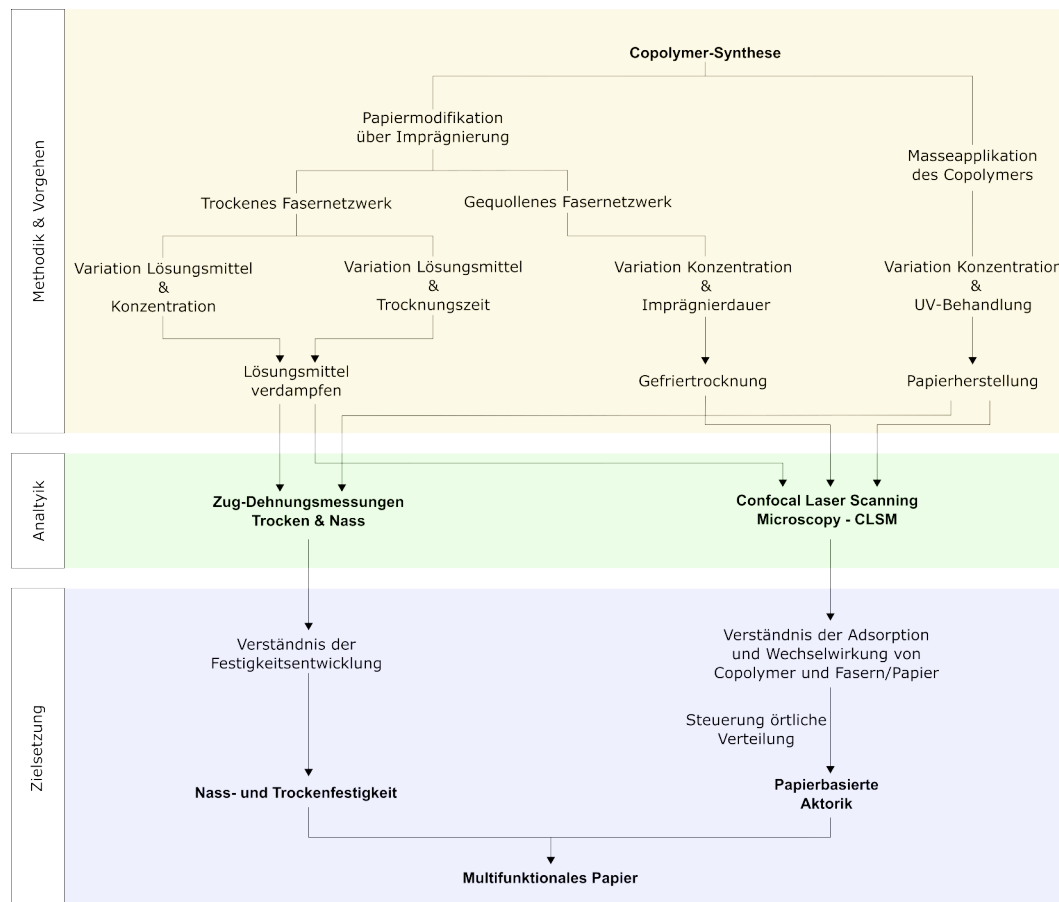


Abbildung 2.1: Schematischer Plan der durchgeführten Arbeiten zur Beantwortung der definierten Forschungsfragen.

Zunächst sollen Copolymere mit dem Matrix-Monomer Dimethylacrylamid (DMAA) und der photovernetzenden Benzophenon-Einheit (MABP) synthetisiert werden. Je nach Experiment wird zusätzlich das fluoreszierende Monomer Rhodamin B Methacrylat (Rhod B MA) eingesetzt.

Zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften werden Eukalyptus-Sulfat-Fasern verwendet und daraus mit Hilfe einer Rapid-Köthen Blattbildungsanlage Laborblätter ohne Additive hergestellt. Die Blätter werden im Anschluss über einen Imprägnierungsprozess (Abschnitt 3.5) mit dem Copolymer behandelt. Im Anschluss an die Modifizierung werden die physikalischen Eigenschaften der Papiere mittels Zug-Dehnungsmessungen im trockenen und nassen Zustand ermittelt (Abschnitt 3.2).

Um die örtliche Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk zu untersuchen, werden die Papiere zunächst mit einem Fluoreszenzfarbstoff versetzt und anschließend in ein Harz eingebettet, woraufhin dünne Querschnitte von 50 bis 100 μm hergestellt werden können (Abschnitt 3.6). Im nächsten Schritt werden diese Proben mit Hilfe eines konfokalen Laser-Scanning Mikroskops (CLSM, eng.: *confocal laser scanning microscope*) analysiert (Abschnitt 3.4.1). Zusätzlich zu eingebetteten Papierproben, werden 3D-Aufnahmen

von dünnen modifizierten Papierproben angefertigt, um die makroskopische Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk darzustellen (Abschnitt 3.4.1).

Die Wechselwirkungen zwischen Cellulosefasern und dem Copolymer werden qualitativ untersucht. Hierfür wird das Transportverhalten des gelösten Copolymers im Fasernetzwerk während der Trocknung des Lösungsmittels verfolgt. Mittels Gefrietrocknung und anschließender UV-Vernetzung wird das Copolymer nach festgelegten Trocknungszeiten im Fasernetzwerk immobilisiert (Abschnitt 4.3). Die Analyse des Transports erfolgt analog zur Analyse der örtlichen Verteilung im Querschnitt mittels Einbettung und CLSM.

Die Multifunktionalität der modifizierten Papiere soll im Hinblick auf eine feuchtigkeitsaktivierte Bewegung hin untersucht werden. Dafür sollen zunächst Papiere mit definierter Polymerverteilung in z-Ebene hergestellt werden, welche anschließend variierender Luftfeuchtigkeit ausgesetzt werden, woraufhin deren stimuli-responsives Verhalten untersucht wird. (Abschnitt 4.3)

Zusätzlich werden gequollene Papierproben mit dem Copolymer in unterschiedlichen Konzentrationen imprägniert, um den Einfluss der Kapillarkräfte auf den Transport zu untersuchen. Weiterhin werden erste Versuche durchgeführt, bei denen das Copolymer analog zu etablierten Nassfestmitteln direkt bei der Papierherstellung eingesetzt werden soll (Abschnitt 4.5). Die auf diese Weise hergestellten Papierproben werden mittels Zug-Dehnungsmessungen und CLSM-Analyse untersucht.

3 Methoden und theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel soll einen Überblick über die Methoden und theoretischen Grundlagen geben, welche zur Erstellung dieser Arbeit genutzt wurden.

3.1 C,H-Insertions-Vernetzungsreaktionen - CHic

Um Polymere in einem Papier aus Cellulosefasern zu vernetzen und damit die physikalischen Eigenschaften von diesem zu verändern, können so genannte C,H-Insertions-Vernetzungsreaktionen, kurz CHic, verwendet werden. Dabei werden reaktive Gruppen als Comonomere in Polymere eingebracht, die unter externen Stimuli wie Temperatur oder UV-Licht Vernetzungsreaktionen mit aliphatischen CH-Gruppen räumlich benachbarter Moleküle eingehen.^[204] Es existiert eine Vielzahl von reaktiven chemischen Gruppen, die CHic-Reaktionen durchführen, wobei der Fokus dieser Arbeit auf den Benzophenon- und Diazoester-basierten Verbindungen liegen soll. In Schema 3.1 sind die Vernetzungsmechanismen dieser beiden Vernetzer gezeigt.

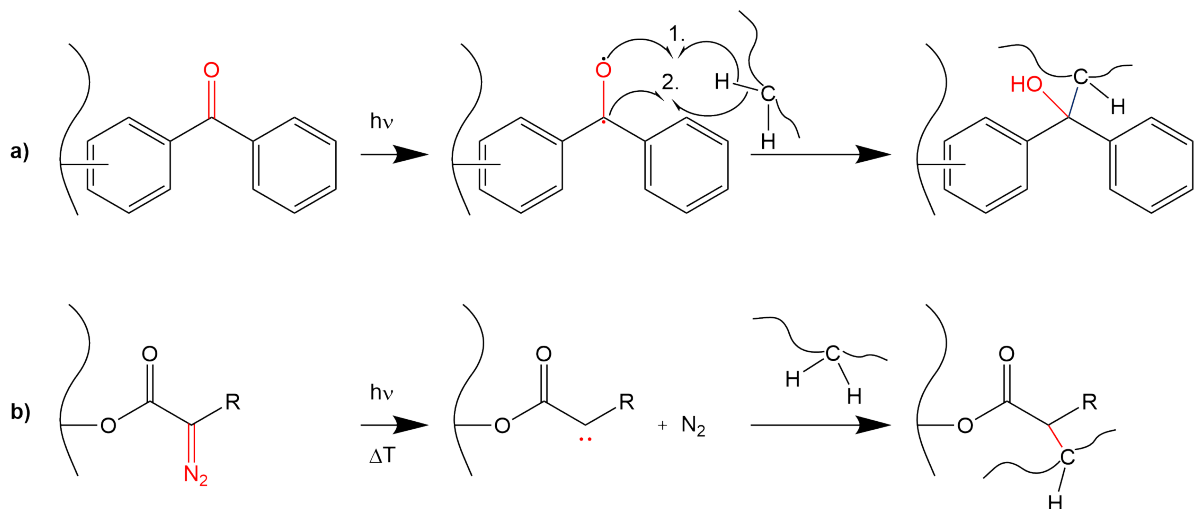


Abbildung 3.1: Darstellung der Vernetzungsreaktionen von a) Benzophenon- und b) Diazoester-basierten Verbindungen mit der aliphatischen CH-Gruppe einer Polymerkette.

In Schema 3.1 a) ist der Vernetzungsmechanismus Benzophenon-basierter Vernetzer gezeigt, wobei der erste Schritt die Absorption von Energie in Form von Licht spezifischer Wellenlänge $h\nu$ darstellt. Durch die dadurch ausgelöste homolytische Spaltung entsteht an der Carbonylgruppe ein Biradikal im Triplettzustand. Befindet sich eine aliphatische CH-Gruppe in räumlicher Nähe dieses reaktiven Übergangszustandes, kann

ein H-Atom abstrahiert und eine neue CC-Bindung gebildet werden. Dies geschieht in einem zweistufigen Mechanismus, wie im Schema abgebildet.^[204,205] In Abbildung 3.2 ist ein vereinfachtes Jablonski-Diagramm dargestellt, welches die energetischen Zustände während der Anregung einer Benzophenon-Verbindung zeigt.

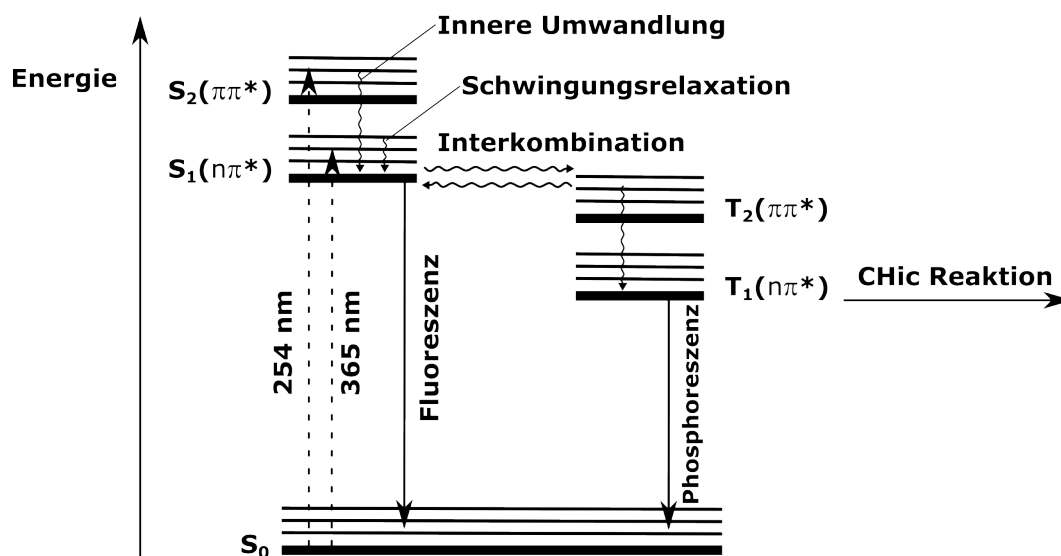


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm von Benzophenon, in welchem der energetische Grundzustand S_0 , die angeregten Singulettzustände S_1 und S_2 und die angeregten Triplettzustände T_1 und T_2 dargestellt sind.^[206–208]

Benzophenon besitzt zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{abs}} \approx 260 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{abs}} \approx 340 \text{ nm}$, wodurch ein Übergang vom Grundzustand S_0 in einen angeregten Singulettzustand (S_1 oder S_2) ausgelöst werden kann. Durch Schwingungsrelaxation und innere Umwandlung kann das Molekül zum angeregten Singulettzustand S_1 übergehen. Anschließend findet Interkombination zum energetisch nahe gelegenen angeregten Triplettzustand T_2 statt, bevor das Molekül über die deutlich langsamer ablaufende Fluoreszenz relaxieren kann. Im nächsten Schritt erreicht das Molekül über Schwingungsrelaxation den angeregten Triplettzustand T_1 . Da der Übergang in den Grundzustand S_0 mittels Phosphoreszenz verglichen mit den anderen Übergängen deutlich langsamer stattfindet, kann bei stetiger Bestrahlung mit UV-Licht von einer konstanten Konzentration angeregter Benzophenon-Biradikale ausgegangen werden. Dieser Zustand wird von den zwei Phenylringen durch Mesomerieeffekte stabilisiert, wodurch er eine lange Lebensdauer von $80 \mu\text{s}$ bis $120 \mu\text{s}$ besitzt.^[205–208]

Neben den Benzophenon-basierten Vernetzern können auch Diazoesterverbindungen für CHic-Reaktionen eingesetzt werden. Wie in Schema 3.1 b) zu sehen, bildet sich nach thermischer oder photochemischer Anregung und anschließender Abspaltung elementaren Stickstoffs ein Carben-Übergangszustand. Abhängig von der chemischen Struktur der Substituenten kann das angeregte Carben im Singulett- oder Triplett-Zustand mit aliphatischen CH-Gruppen reagieren. Der Mechanismus von BENSON-DEMORE^[209] beschreibt eine konzertierte Abstraktion eines H-Atoms und anschließende Reaktion mit dem entstehenden

C-Radikal aus dem Triplett-Zustand, während DOERING und PRINZBACH aus dem Singulett-Zustand einen Übergangszustand postulieren, in dem ein Dreiring zwischen Carben und nahe gelegener CH-Bindung entsteht, bevor die CC-Bindung ausgebildet wird.^[210]

Copolymere mit einer photovernetzenden Benzophenon-Einheit wurden bereits erfolgreich zur Anbindung von dünnen Polymernetzwerken auf Oberflächen im Kontext biomedizinischer Anwendungen genutzt, um zum Beispiel die unspezifische Adsorption von Proteinen zu verringern oder bioanalytische Proben auf bestimmte Analyte zu untersuchen.^[204] Des Weiteren wurden Papiere mit photovernetzbaaren Copolymeren modifiziert, um mikrofluidische Papiere für die Detektion von Analyten zu realisieren oder deren Nassfestigkeit zu erhöhen.^[25,211]

3.1.1 UV Belichtung der Testpapiere

Die mit dem photoreaktiven Copolymer behandelten Papiere werden in einer UV-Kammer mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$ bestrahlt. Die Energie, die benötigt wird, damit 50 % der Benzophenonmoleküle angeregt werden und potentiell kovalente Bindungen ausbilden können, wird Halbwertsenergiedosis (HW) genannt. JOCHER hat in seiner Doktor-Arbeit den Anteil angeregter Benzophenonmoleküle mit der Halbwertsenergiedosis und der entsprechenden Belichtungsenergie bei Bestrahlung mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ korreliert.^[25] Da in dieser Arbeit mit einer Lichtquelle höherer Leistung gearbeitet wurde, sind die Werte der Belichtungszeit im Vergleich mit anderen Literaturwerten deutlich niedriger. Die Energiedosen, angepassten Belichtungszeiten und der Anteil theoretisch angeregter Benzophenonmoleküle im Polymer für die jeweilige Halbwertsenergiedosis sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Belichtungsenergien bei 365 nm Wellenlänge mit Belichtungszeiten zugeordnet zu den Halbwertsenergiedosen von Benzophenon.^[25]

	Energiedosis / J cm^{-2}	Belichtungszeit / min	Angeregter Anteil Benzophenongruppen / %
0 HW	0	0	0
0,25 HW	1	1,1	15,9
0,5 HW	2	2,1	29,3
1 HW	4	4,3	50
2 HW	8	8,5	75
4 HW	16	17	93,75

Papier ist ein poröses Material aus Cellulosefasern, Luft und einem geringen Anteil (etwa 5 wt%) Feuchtigkeit, wodurch Licht starker Streuung, Reflexion und Absorption unterworfen ist.^[212] Zudem haben Untersuchungen eines photovernetzenden Copolymers (in Form von Filmen mit wenigen Mikrometern Schichtdicke) gezeigt, dass der Absorptionskoeffizient mit steigendem Vernetzungsgrad ebenfalls steigt. Hierdurch wird die für die vollständige Vernetzung benötigte UV-Dosis ebenfalls erhöht. Zudem sollte beachtet werden, dass nicht jede angeregte Benzophenon-Gruppe eine Vernetzungsreaktion auslöst.^[213] Auf Grundlage dieser Erkenntnisse und Untersuchungen zur Vernetzung des Copolymers in einem Faser-

netzwerk in JOCHERS Arbeit, wird für die Vernetzung der modifizierten Papierproben in dieser Arbeit stets eine UV-Quelle mit einer Wellenlänge von $\lambda = 365 \text{ nm}$ und eine Energiedosis von 16 J cm^{-2} verwendet, soweit nicht anders spezifiziert.

3.2 Zug-Dehnungsmessungen an Papier

Um die Zugfestigkeiten der Testpapiere im trockenen und nassen Zustand zu untersuchen, werden die Streifen in das Prüfgerät eingespannt und über einen Kraftaufnehmer die maximal ausgeübte Kraft bis zum Reißen des Papiers gemessen. Dabei werden Streifen von je 15 mm Breite verwendet, um aus der Zugkraft in N die breitenbezogene Bruchkraft (eng.: *tensile strength*) in kN m^{-1} zu berechnen.

$$\text{breitenbezogene Bruchkraft} \left(\frac{\text{kN}}{\text{m}} \right) = \frac{\text{Zugkraft (N)}}{\text{Probenbreite (15 mm)}} \cdot 1000^{-1} \quad (3.1)$$

Zum Vergleich von Papierproben verschiedener Flächengewichte kann der Wert des breitenbezogenen Bruchkraftindex (eng.: *tensile index*) in Nm g^{-1} herangezogen werden.

$$\text{breitenbezogener Bruchkraftindex} \left(\frac{\text{Nm}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{breitenbezogene Bruchkraft} \left(\frac{\text{kN}}{\text{m}} \right)}{\text{Flächengewicht} \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right)} \quad (3.2)$$

Ein weiterer wichtiger Parameter neben den absoluten Werten der Trocken- und Nassfestigkeit ist die relative Nassfestigkeit, welche sich aus dem Verhältnis der ursprünglichen breitenbezogenen Bruchkraft im trockenen und im nassen Zustand ergibt.

$$\text{rel. Nassfestigkeit (\%)} = \frac{\text{breitenbezogene Bruchkraft, nass} \left(\frac{\text{kN}}{\text{m}} \right)}{\text{breitenbezogene Bruchkraft, trocken} \left(\frac{\text{kN}}{\text{m}} \right)} \cdot 100 \% \quad (3.3)$$

Es werden jeweils (mindestens) zehn Streifen pro Probe untersucht und der so gebildete arithmetische Mittelwert zur Auswertung herangezogen. Zudem werden die zugehörigen Standardabweichungen angegeben.

Im Folgenden werden stets die breitenbezogenen Bruchkraftindizes angegeben, wobei die Bezeichnungen Trocken- und Nassfestigkeit verwendet werden.

3.3 Analyse der verwendeten Zellstoffe

Um die Fasereigenschaften der verwendeten Zellstoffe zu untersuchen, wurde eine Faseranalyse durchgeführt. Die ermittelten Werte der beiden Faserstoffe sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2: Ermittelte Daten der Faseranalyse für gemahlene Baumwoll-Linters-Zellstoff und aufgeschlagene Eukalyptussulfatzellstoff.

	Eukalyptussulfat	Baumwoll-Linters
<i>L_c</i> (l) (ISO) / mm	0,76	1,13
Faserbreite / μm	16,8	16,45
Krümmung / %	15,9	33,82
Feinstoffanteil A / %	9,1	16,54
Fibrillierung / %	5,1	1,64

Die Messung der mittleren Faserlänge L_c der Faserstoffe ergab kürzere Werte, verglichen mit Daten aus der Literatur, welche für Eukalyptusfasern im Bereich von $L_c = 1.1$ mm und für Baumwollfasern bei $L_c = 2-6$ mm liegen.^[29] Fasern aus Holz oder Pflanzen werden vor der Verwendung in der Papierherstellung über chemische und mechanische Aufschlussverfahren modifiziert. Unterschiedliche Verfahren führen zu Fasern mit unterschiedlichen Eigenschaften, wodurch die Abweichungen erklärt werden können. Ein Vergleich der Werte der Fasertypen untereinander zeigt, dass sie sich nur wenig in ihrer Länge und Breite unterscheiden. Im Vergleich mit den Eukalyptusfasern wiesen die Baumwollfasern einen deutlich höheren Feinstoffanteil, jedoch einen niedrigeren Fibrillierungsgrad auf.

3.4 Fluoreszenz-Mikroskopie

Bei der konventionellen Fluoreszenz-Mikroskopie wird im Vergleich zur Lichtmikroskopie Licht mit kürzeren Wellenlängen verwendet, um das zu untersuchende Objekt mit fluoreszenten Eigenschaften zu beleuchten. Dies geschieht mit Hilfe einer Lichtquelle und einem Anregungsfilter, welcher nur das elektromagnetische Licht in einem definierten, schmalen Wellenlängenbereich durchlässt. Ein Teil des Lichtes wird vom Objekt absorbiert, woraufhin Licht längerer Wellenlänge als Fluoreszenz emittiert wird. Weiterhin wird ein dichroitischer Spiegel und ein weiterer (Emissions-)Filter verwendet, um das Licht der Lichtquelle mit höherer Intensität von der emittierten Fluoreszenz mit niedrigerer Intensität zu trennen. Diese sorgen dafür, dass nur das durch Fluoreszenz erzeugte Licht zum Detektor oder Auge gelangen und detektiert werden kann, wodurch ein helles Bild des Objektes vor einem dunklen Hintergrund entsteht.^[214]

3.4.1 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie

Die konventionelle Fluoreszenz-Mikroskopie hat den Nachteil, dass ein großer Teil des Objekts auch ober- und unterhalb der Fokusebene beleuchtet wird. Dieses Licht überlagert sich mit dem Licht aus der Fokusebene und tritt so in den Detektor ein, was zu Unschärfe in den aufgenommenen Bildern führen kann.

Die Konfokalmikroskopie zeichnet sich dadurch aus, dass ein fokussierter Lichtstrahl die Probe in x- und y-Richtung scannt. In der konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM - *confocal laser scanning microscopy*)

werden Laser als Lichtquelle verwendet. Das emittierte Licht wird vom eingestrahlenen Licht durch einen Strahlteiler separiert und mit Hilfe einer Linse durch eine Lochblende auf den Detektor fokussiert. Durch diese Anordnung kann die Fluoreszenz außerhalb der Fokusebene nicht zum Detektor gelangen und führt nicht zu einer Unschärfe im entstehenden Bild. Während der Bildaufnahme wird die Probe mit dem fokussierten Lichtstrahl gescannt und die Bildpunkte später durch Software zu einem Gesamtbild zusammengefügt.^[214]

3.4.2 Fluoreszenz-Farbstoffe

Die Fluoreszenz ist eine besondere Form der Lumineszenz, welche die Emission von Photonen durch eine elektronisch angeregte Spezies beschreibt. Es kann zwischen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz unterschieden werden, deren Entstehung in Abbildung 3.2 nachvollzogen werden kann.

Nach dem BOLTZMANN-Gesetz befinden sich bei Raumtemperatur nahezu alle Moleküle in ihrem niedrigsten Vibrationszustand innerhalb des Singulett-Grundzustands S_0 . Durch Absorption von Photonen kann eine Anregung je nach Wellenlänge und damit Energieinhalt in den Singulettzustand S_1 oder S_2 , bzw. in einen der Vibrationszustände erfolgen. Innerhalb eines Singulettzustands erfolgen Übergänge zwischen den Vibrationszuständen durch sogenannte Schwingungsrelaxation, wobei das Molekül Energie durch Stöße mit anderen Molekülen wie zum Beispiel dem Lösungsmittel in Form von Wärme abgibt. Ist der niedrigste Vibrationszustand im S_1 -Zustand erreicht, kann keine weitere Energie durch nichtstrahlende Übergänge abgegeben werden, da die Energiedifferenz zu hoch ist. Im Diagramm sind zwei Möglichkeiten beschrieben, wie das Molekül erneut in den energetischen Grundzustand zurückkehren kann. Fluoreszenz kommt dadurch zustande, dass ein Übergang von S_1 - direkt in S_0 - bzw. einen der Vibrationszustände erfolgt. Dabei werden Photonen bestimmter Wellenlänge emittiert, welche abhängig von der Energiedifferenz des Übergangs ist. Phosphoreszenz tritt dann auf, wenn Interkombination vom energetisch höher gelegenen S_1 - in den T_2 -Zustand stattfindet. Durch Relaxieren des Energiezustandes über innere Umwandlung in den T_1 - und anschließend in den S_0 - bzw. einen der Vibrationszustände werden Photonen bestimmter Wellenlänge emittiert, die wiederum von der Energiedifferenz des Übergangs abhängig ist.

Das Fluoreszenzspektrum eines Fluorophors liegt stets im Bereich höherer Wellenlängen, verglichen mit dem Absorptionsspektrum, da das Molekül durch Vibrationsübergänge Energie abgegeben hat. Diese Verschiebung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren wird auch als STOKES-Verschiebung bezeichnet.^[214]

Fluorophore besitzen meist ein ausgedehntes π -Elektronensystem, welches zu einer Erhöhung der Quantenausbeute und zu einer Verschiebung der Absorptions- und Emissions-Spektren zu längeren Wellenlängen führt. Von besonderem Interesse sind heterozyklische Verbindungen, wie zum Beispiel Cumarine, Rhodamine und Fluoresceine. In dieser Arbeit steht das Xanthen-Derivat Rhodamin B im Vordergrund, welches eine hohe Quantenausbeute aufweist und in der Literatur ausführlich charakterisiert ist. Zudem enthält es funktionelle Gruppen, welche die Umsetzung zu fluoreszierenden Monomeren und somit die Copolymerisation mit anderen Monomeren ermöglicht. In Abbildung 3.3 ist das Gleichgewicht der geschlossenen und

offenen Form und das Monomer-Derivat des Rhodamin B dargestellt.

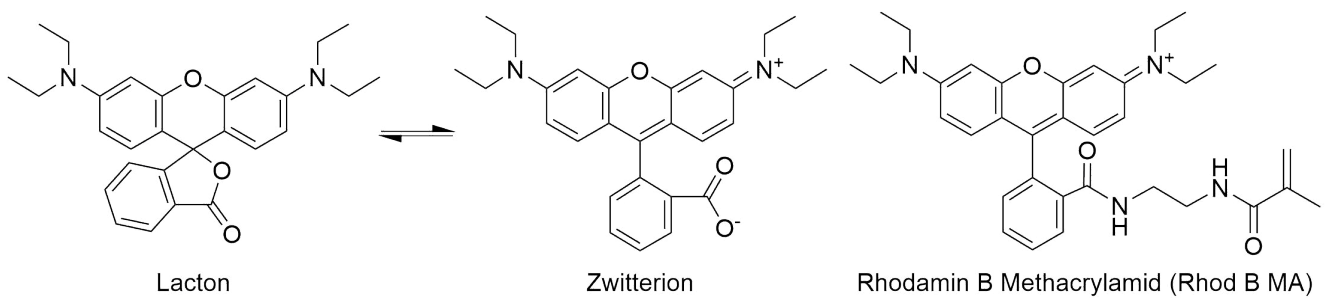


Abbildung 3.3: Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin B in seiner farblosen Lacton-Form (links), in seiner fluoreszierenden zwitterionischen Form (mittig) und das fluoreszierende Derivat Rhodamin B Methacrylamid (Rhod B MA, rechts).

Wie in Abbildung 3.3 zu sehen, zeichnet sich Rhodamin B in seiner molekularen Struktur dadurch aus, dass es in geschlossener Lacton-Form oder in offener zwitterionischer Form vorliegen kann. Diese molekulare Veränderung übt einen Effekt auf die elektronischen Eigenschaften und somit auch auf die Fluoreszenzeigenschaften des Fluorophors aus, sodass er in geschlossener Form keine und in offener Form Fluoreszenz zeigt.^[214] Das in dieser Arbeit synthetisierte Derivat Rhodamin B Methacrylamid (Rhod B MA) wurde von SCHÄFER et al. untersucht. Hierbei wurde beobachtet, dass eine Bestrahlung mit Licht bei $\lambda = 366 \text{ nm}$ für etwa 10 min zu einer Umsetzung des Rhod B MA in die offene, fluoreszierende Form führt. Weitere Untersuchungen ergaben ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 533 \text{ nm}$ und ein Emissionsmaximum bei $\lambda = 585 \text{ nm}$ (STOKES-Verschiebung).^[215]

Wie zuvor erwähnt können diese Farbstoffe als Comonomere in Polymere eingebaut werden, um als Fluoreszenzmarker mittels Fluoreszenz-Mikroskopie die hergestellten Polymere zu untersuchen. In dieser Arbeit wird ein polymerisierbares Derivat des Fluorophors Rhodamin B als Comonomer verwendet, um über Intensitätsunterschiede eine qualitative Aussage über das Maß und die örtliche Anbindung des Polymers im Cellulosefasernetzwerk und den Fasern zu ermöglichen.

3.5 Modifizierung der Papierproben mit dem photovernetzenden Copolymer

In Abbildung 3.4 ist die grundlegende Vorgehensweise gezeigt, wie die Papierproben mit dem photovernetzenden Copolymer modifiziert wurden.

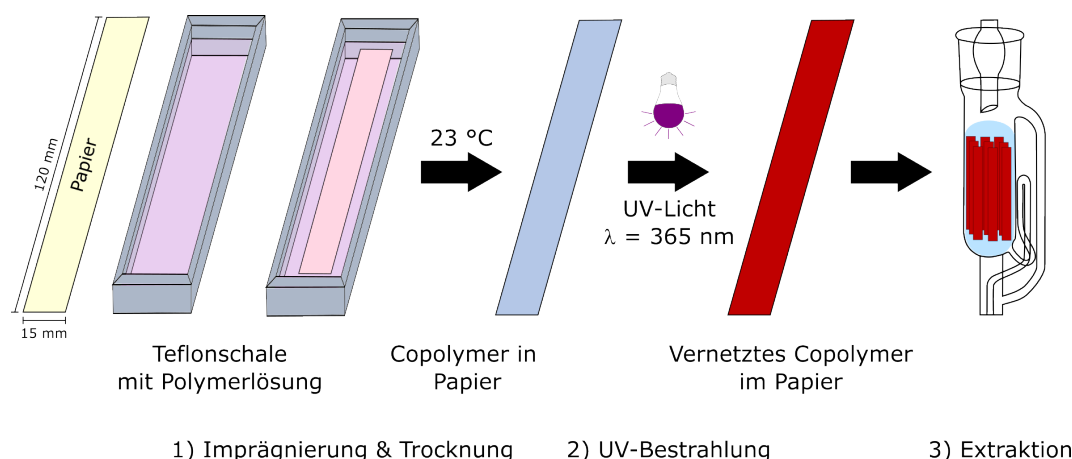


Abbildung 3.4: Applikation des Copolymers über Imprägnierung der Papierstreifen.

Im ersten Schritt werden die Papierstreifen für eine Minute in einer Teflonschale mit dem Copolymer imprägniert, welches entweder in H_2O oder in Isopropanol (IPA) in einer zuvor definierten Konzentration gelöst vorliegt. Nach der Imprägnierung werden die Proben auf einem Teflonsieb in einem Raum mit Normklima (23 °C , 50 \%RH) getrocknet. Im zweiten Schritt erfolgt die Photovernetzung des Copolymers in den Papierproben mit Hilfe einer UV-Lichtquelle mit 1.000 W bei einer Wellenlänge von 365 nm mit einer Energiedosis von 16 J cm^{-2} . Im dritten und letzten Schritt wird nicht kovalent angebundenes Copolymer aus den Papierproben extrahiert.

Die Papierproben aus den Veröffentlichungen in Abschnitt 4.1 bis 4.3 wurden analog vorbereitet, wobei die detaillierte Probenvorbereitung und etwaige Abweichungen den jeweiligen Veröffentlichungen entnommen werden können.

3.6 Ermittlung der örtlichen Anbindung des Copolymers im Fasernetzwerk

Die Nutzung eines Copolymers als Nassfestmittel ermöglicht die flexible Anbindung von Fluorophoren. Kombiniert mit der Markierung von Cellulosefasern in Papier mit einem Fluorophor ergibt sich die Möglichkeit, die örtliche Anbindung des Copolymers im Fasernetzwerk auf verschiedenen Größenskalen zu analysieren. Hierbei wird auf die etablierte Probenvorbereitung zurückgegriffen, mit der Papierproben in Harz eingebettet und anschließend dünne Querschnitte vorbereitet werden.^[147,216,217] Diese Querschnitte können mit Hilfe der Konfokalmikroskopie untersucht werden, wobei die hohe Auflösung in x- und y-Richtung eine detaillierte Analyse der örtlichen Anbindung des Copolymers im Fasernetzwerk (z-Richtung) und den Fasern selbst ermöglicht. Durch die Einbettung der Papierproben und Vorbereitung von Querschnitten können Effekte wie die starke Streuung von Licht und damit einhergehende Auflösungsverringering, die bei der Analyse von Papier mit der traditionellen Konfokalmikroskopie auftreten können, vermieden werden.

Um die örtliche Anbindung des Copolymers im Fasernetzwerk in einer dreidimensionalen Darstellung zu zeigen, können Papierproben mit einem niedrigen Flächengewicht mit der traditionellen Konfokalmikro-

skopie untersucht werden. Durch Analyse mehrerer Fokusebenen durch die Probe hindurch ist es möglich, ein anschauliches Bild der Situation im Fasernetzwerk zu erhalten, allerdings müssen bei der Analyse Streueffekte, die durch Einbettung vermieden wurden, berücksichtigt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden kumulativen Kapitel werden die Ergebnisse der wissenschaftlichen Arbeiten dargestellt, diskutiert und in den Gesamtkontext der Arbeit eingeordnet. Aus den teilweise veröffentlichten und unveröffentlichten Arbeiten ergibt sich folgende Gliederung:

1. Untersuchung der örtlichen Anbindung eines nassverfestigenden Copolymers innerhalb eines Cellulosefasernetzwerks und der resultierenden physikalischen Eigenschaften (Kapitel 4.1)
2. Verwendung eines thermisch vernetzenden Copolymers mit Diazoesterfunktionalität und die Untersuchung der Nassverfestigung von Papier (Kapitel 4.2)
3. Untersuchung der Adsorptions- und Transporteigenschaften des photovernetzenden Copolymers in gequollenen Cellulosefasernetzwerken (Kapitel 4.3)
4. Ermittlung der mechanischen Eigenschaften von Papier auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene für die Entwicklung eines Modells zur Simulation (Kapitel 4.4)
5. Untersuchung der Adsorption des ungeladenen, photovernetzenden Copolymers in gequollenen Fasernetzwerken (Kapitel 4.5)

In Kapitel 4.1 werden die ersten Ergebnisse und Beobachtungen während der Herstellung von nassverfestigten Papiermaterialien zusammengefasst. Hierbei soll der Fokus insbesondere auf der örtlichen Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk liegen und wie sich die Applikationsmethode darauf und auf die resultierenden physikalischen Eigenschaften (Zug-Dehnungseigenschaften) auswirkt.

Kapitel 4.2 befasst sich mit der Nassverfestigung mit Hilfe von thermisch vernetzenden Copolymeren.

In Kapitel 4.3 wird die Adsorption und der Transport des photovernetzenden Copolymers in Papier beschrieben. Neben der bereits in Kapitel 4.1 und 4.2 beschriebenen Zug-Dehnungseigenschaften werden erste Versuche bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit durchgeführt, um die Verwendung von modifizierten Papieren als *soft robots* zu untersuchen.

Kapitel 4.4 fasst in Kürze die in einer gemeinsamen Kooperation entstandenen Veröffentlichungen zusammen. Bei diesen lag der Fokus auf der Ermittlung der physikalischen Eigenschaften einzelner Fasern bei variierender Luftfeuchtigkeit und der Entwicklung eines Modells zur Simulation der Zugfestigkeit von Fasernetzwerken bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit.

Zuletzt werden weitere Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert, die bislang unveröffentlicht sind (Kapitel 4.5). Darunter zählen die Adsorptionseigenschaften des photovernetzenden Copolymers in gequollenen

Fasernetzwerken, sowie der Einsatz des Polymers als NFM über Masseapplikation bei der Papierherstellung (*wet end*).

4.1 Untersuchung der örtlichen Anbindung eines nassverfestigenden Copolymers innerhalb eines Cellulosefasernetzwerks und dessen physikalischer Eigenschaften

In diesem Abschnitt wird die Herstellung von Papieren und deren Modifikation mit einem photovernetzenden Copolymer mittels Imprägnierung beschrieben. Hierbei wird auf die Vorarbeiten von Dr. MICHAEL JOCHER zurückgegriffen,^[24,25] wobei das Copolymer durch eine fluoreszierende Funktionalität (Rhodamin B) erweitert wird, analog wie es JANKO et al. beschrieben haben.^[147] Diese fluoreszierende Gruppe soll es ermöglichen mittels Fluoreszenzmikroskopie ein Verständnis über die örtliche Anbindung des Copolymers im Fasernetzwerk zu erhalten. In Kombination mit den Ergebnissen aus physikalischen Zug-Dehnungsversuchen im nassen und trockenen Zustand wird ein Versuch unternommen, die nassverfestigende Wirkung des Copolymers mit einem Mechanismus zu beschreiben. Zudem werden die ersten Ergebnisse eines neu entwickelten Versuchsaufbaus zur Analyse von Einzelfaserbewegungen im Papier während der Zug-Dehnungsmessungen vorgestellt.

Nach der erfolgreichen Synthese des Copolymers mit den photovernetzenden und fluoreszierenden Einheiten, wurde dieses in drei unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst, sodass eine Konzentration von 30 mg mL^{-1} vorliegt. Mit Hilfe eines Imprägnierungsverfahrens wurden Laborpapiere bekannter Grammatik von 80 g m^{-2} aus Cellulosefasern (Eukalyptussulfatzellstoff) mit den Copolymeren behandelt. Durch UV-Vernetzung bei 365 nm und anschließende Extraktion wurde ausgeschlossen, dass nicht kovalent gebundenes Copolymer im Fasernetzwerk verbleibt. Nach der Herstellung und Modifizierung der Papiere wurden die breitenbezogenen Zugfestigkeiten im nassen und trockenen Zustand untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich die physikalischen Eigenschaften der modifizierten Papiere deutlich von unmodifizierten Papieren und untereinander unterscheiden, je nach dem welches Lösungsmittel für die Applikation ausgewählt wurde. Während das Copolymer gelöst in deionisiertem Wasser (di. H_2O) die Nassfestigkeit der Papiere signifikant erhöhen konnte ($8,9 \text{ N m g}^{-1}$), konnte dies für Isopropanol ($\text{IPA } 2,2 \text{ N m g}^{-1}$) und *n*-Butanol ($\text{BuOH } 1,4 \text{ N m g}^{-1}$) nicht im gleichen Maße beobachtet werden. Die Trockenfestigkeit hingegen war bei IPA ($46,3 \text{ N m g}^{-1}$) und BuOH ($44,5 \text{ N m g}^{-1}$) behandelten Papieren leicht höher, im Vergleich mit den Papieren, in denen das Copolymer aus di. H_2O ($36,8 \text{ N m g}^{-1}$) appliziert wurde. Mit Hilfe von gravimetrischen Untersuchungen wurde der Copolymergewichtsanteil in den Papierproben zu 11,4, 8,0 und 7,3 wt% für H_2O , IPA und BuOH, ermittelt. Für die Papierindustrie ist die relative Nassfestigkeit, welche sich aus dem Verhältnis zwischen Nass- und Trockenfestigkeit ergibt, ein besonders wichtiger Faktor. Liegt diese über 10-15 %, werden Papiere als „nassfest“ angesehen.^[116] Somit war nur das Copolymer, welches aus di. H_2O appliziert wurde, in der Lage ein Papier nach dieser Definition „nassfest“ (relative Nassfestigkeit 24,2 %) auszustatten. Bei der Verwendung dieses Faktors sollte beachtet werden, dass bei gleichzeitiger Steigerung der Trocken- und Nassfestigkeit, die relative Nassfestigkeit gleich bleibt. Daher sollten Trocken- und Nassfestigkeit getrennt betrachtet werden, wodurch zusätzlich weitere Analysen und Interpretationen über die Veränderung der Zug-Dehnungseigenschaften in Papier bei Modifikation mit Additiven ermöglicht werden.

Zur näheren Untersuchung dieser Unterschiede wurde die Verteilung des fluoreszenzmarkierten Copolymers im Netzwerk aus Cellulosefasern mittels konfokaler Laser-Scanning Mikroskopie analysiert. Nach Fluoreszenzmarkierung der Cellulosefasern wurden die Papierproben in einer Harzmatrix eingebettet, dünne Querschnitte hergestellt und diese am Konfokalmikroskop untersucht. Zudem wurden dreidimensionale Bilder von sehr dünnen modifizierten Fasernetzwerken aufgenommen, ohne diese einzubetten und Querschnitte herzustellen. Die Mikroskopieaufnahmen zeigten deutliche Unterschiede der örtlichen Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk und in den Fasern selbst, je nach dem welches Lösungsmittel bei der Applikation Verwendung fand. Für die Proben aus IPA konnte das Copolymer lediglich zwischen den Cellulosefasern beobachtet werden, wo es sehr inhomogen über den gesamten Querschnitt sichtbar war. Bei einigen wenigen Fasern konnte das Copolymer ebenfalls im Hohlraum der Fasern, im Lumen, beobachtet werden, allerdings nicht in der Faserwand selbst. Bei den Proben aus BuOH konnte ähnliches beobachtet werden, mit dem Unterschied, dass das Copolymer deutlich homogener über den Querschnitt verteilt vorlag, jedoch ebenfalls nicht in der Faserwand. Dies steht im starken Kontrast zu den Proben aus di. H₂O. Hier wurde eine homogene Verteilung des Copolymers im gesamten Fasernetzwerk und in den Fasern selbst, auch der Faserwände, beobachtet. Die inhomogene Verteilung im Fall von IPA behandelten Proben im Vergleich zu den BuOH-Proben konnte auf den deutlich höheren Dampfdruck und die damit einhergehende schnellere Verdampfung des Lösungsmittels zurückgeführt werden.^[218] Mit Hilfe von qualitativen Trübungsversuchen konnte gezeigt werden, dass das Copolymer in di. H₂O im betrachteten relevanten Temperaturbereich eine konzentrationsabhängige *lower critical solution temperature* (deutsch: untere kritische Lösungstemperatur - LCST) aufweist. Des Weiteren wurden dynamische Lichtstreuungsmessungen durchgeführt und gezeigt, dass das Copolymer bei den für die Imprägnierung relevanten Bedingungen (Konzentration, Temperatur) keine signifikanten Unterschiede der hydrodynamischen Radien (~7-11nm) in den unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigt. Anhand dieser Untersuchungen konnte ausgeschlossen werden, dass die unterschiedliche räumliche Verteilung des Copolymers in den Fasern selbst durch Größenausschlusseffekte zu Stande kam. Die Unterschiede konnten auf die von EL SEOUD et al. (2008)^[157] ermittelten Unterschiede bei der Quellung von Cellulosefasern in unterschiedlichen Medien zurückgeführt werden. Diese Arbeit zeigt, dass di. H₂O eine signifikant stärkere Quellung von Cellulosefasern verursacht, ~62,7 %, verglichen mit IPA, ~4,7 %, und BuOH, ~7,2 %. Es wurde somit gezeigt, dass der Transport und die anschließende kovalente Vernetzung des Copolymers maßgeblich von der Zugänglichkeit des Lösungsmittels in das Cellulosefasernetzwerk und die Fasern selbst abhängt und so in einem gewissen Maße kontrolliert werden kann.

Durch Kombination der Ergebnisse der physikalischen Eigenschaften und der örtlichen Anbindung wurde der Versuch unternommen, den Mechanismus der Trocken- und Nassverfestigung von Papier mit dem untersuchten Copolymer zu erklären. Im Falle der Trockenfestigkeiten wurde geschlossen, dass die Anlagerung und Vernetzung von Copolymer auf der Oberfläche und somit potenziell zwischen zwei Fasern einen größeren Beitrag hat, verglichen mit dem Copolymer, welches in die Fasern diffundieren und dort vernetzen kann. Bei ähnlichem oder niedrigerem Gewichtsanteil an Copolymer in den Papierproben ist der Anteil, welcher zur Trockenverfestigung beiträgt, für die Proben aus IPA und BuOH dadurch höher, wodurch die höhere Trockenfestigkeit im Vergleich mit Proben aus di. H₂O erklärt werden konnte. Der Anstieg

der Trockenfestigkeit bei diesen Proben wurde mit der kovalenten Vernetzung von Copolymer zwischen Faserwänden von Fasern in direkter Nähe erklärt. Für die Unterschiede der Nassfestigkeit wurden einige Lösungsansätze diskutiert. Trotz großer Mengen Copolymer, welches die Faser-Faser-Kreuzungspunkte miteinander verknüpft, wiesen die IPA- und BuOH-Proben eine unerwartet niedrige Nassfestigkeit auf. In der Literatur wird die Ummantelung von diesen Kreuzungspunkten als ein möglicher Mechanismus für die Entstehung der Nassfestigkeit bei Einsatz bestimmter Nassfestmittel angeführt.^[21] Bei Verwendung des Copolymers entstehen je nach Vernetzungsgrad hydrophile, quellbare Polymernetzwerke, welche nicht wie die in der Literatur angeführten Systeme einen Ausschluss von Feuchtigkeit aus den Kreuzungspunkten ermöglichen.^[219] Daher wurde dieser sogenannte *Protection*-Mechanismus für das verwendete Copolymer system ausgeschlossen. Einen möglichen Erklärungsansatz liefern Untersuchungen die zeigten, dass kleine Moleküle in die Fasern eindringen und dort vernetzen können und so die Wasseraufnahme und die Nassfestigkeit erhöhen, während die Trockenfestigkeit unverändert bleibt bzw. sinkt.^[13,220,221] Die Quellung von Cellulosefasern führt zu einer enormen Veränderung der Morphologie dieser, vor allem wenn die Länge und Breite betrachtet werden.^[184] Es wurde diskutiert, ob die Verringerung der Quellung der Cellulosefasern durch Einbringen und Vernetzen des Copolymers in den Fasern selbst, einen Einfluss auf die Zugfestigkeit im nassen Zustand haben könnte. Hierbei wurde die Theorie für Papierfestigkeit von PAGE (1969)^[9] herangezogen, welche die Bedeutung der gebundenen Fläche zwischen zwei Fasern, die *relative bonded area* (RBA), verdeutlicht. Ohne Quellung sollte die RBA konstant bleiben, was somit eine Erklärung für die erhöhte Nassfestigkeit sein könnte.

Zudem wurden erste Experimente mit dem neu entwickelten Versuchsaufbau zur Analyse von Einzelfaserbewegungen im Papier während der Zug-Dehnungsmessungen durchgeführt. Der Versuchsaufbau ermöglichte es, die Bewegungen fluoreszierender Fasern im Fasernetzwerk sichtbar zu machen. Hierbei wurden Papiere, welche mit dem Copolymer modifiziert waren, während der Zug-Dehnungsversuche im nassen Zustand mit einer Videokamera untersucht. Es war möglich, einen hohen Kontrast zwischen einzelnen markierten Fasern und dem Fasernetzwerk zu erreichen, was die Beobachtung dieser einzelnen Fasern während des Prozesses des Papierversagens ermöglichte. Zum einen konnte beobachtet werden, dass intakte Fasern aus dem Fasernetzwerk herausgezogen werden. Zum anderen konnte die Beobachtung gemacht werden, dass eine einzelne Faser an einer Stelle "bricht". Bei genauerer Analyse wurde dieser „Bruch“ auf die Delaminierung der Einzelfaser in den einzelnen Bestandteilen der Faserwand zurückgeführt, was bereits in Arbeiten von SIQUEIRA (2012)^[108] beobachtet wurde.

Mein Beitrag zur Veröffentlichung beinhaltet die Herstellung des verwendeten Copolymers und der Laborpapiere, sowie die Behandlung der Papiere mit dem Copolymer. Weiterhin wurden alle Zug-Dehnungsmessungen von mir durchgeführt und ausgewertet. Die Vorbereitung der Proben sowie die Analyse dieser am CLSM wurde ebenfalls von mir durchgeführt und ausgewertet. Der Versuchsaufbau und die Methode, sowie die Messungen an sich für die Einzelfaser-Analyse während der Zug-Dehnungsmessungen wurde von mir entwickelt und durchgeführt. Das Manuskript wurde von mir geschrieben, die Korrekturen eingearbeitet sowie die Revisionen durchgeführt.

Die Ergebnisse von Abschnitt 4.1 sind in *Cellulose* veröffentlicht:

J.-L. Schäfer, S. Schölch, O. Prucker, T. Brandstetter, J. Rühle, A. Ritter v. Stockert, T. Meckel, M. Biesalski, **Accessibility of fiber surface sites for polymeric additives determines dry and wet tensile strength of paper sheets**, *Cellulose*, **2021**, 28, 5775–5791.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, kann aber in elektronischer Form auf der Webseite der Zeitschrift dieses Artikels (DOI: 10.1007/s10570-021-03817-7) eingesehen werden.

Publiziert von *Springer Nature* unter der Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) License



Accessibility of fiber surface sites for polymeric additives determines dry and wet tensile strength of paper sheets

J.-L. Schäfer · S. Schölch · O. Prucker · T. Brandstetter · J. Rühle ·
A. Ritter v. Stockert · T. Meckel · M. Biesalski

Received: 4 November 2020 / Accepted: 5 March 2021
© The Author(s) 2021

Abstract This contribution focuses on understanding of paper wet-strength properties, by taking a closer look at the spatial distribution of wet-strengthening polymers inside the cellulosic fiber network deposited under different treatment conditions using confocal laser scanning microscopy as in situ imaging tool. We compare the behavior of paper samples treated with a photochemically cross-linkable copolymer using an impregnation process employing three different solvents, namely water, 2-propanol (IPA) and 1-butanol

(BuOH), respectively. As these solvents swell paper fibers to quite different extents, the deposition of the polymer, on, in or in-between the cellulosic fibers varies quite strongly, as is shown by in-depth analysis using confocal laser scanning microscopy. The difference in accessibility of distinct surface sites exclusively on or also in and between the fibers controls the macroscopic tensile strength under both dry and wet conditions.

Keywords Cellulose · Paper · Wet strength · Spatial distribution · Swelling · Photo-crosslinking

J.-L. Schäfer, S. Schölch contributed equally.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03817-7>.

J.-L. Schäfer · A. R. v. Stockert · T. Meckel ·
M. Biesalski (✉)
Department of Chemistry, Macromolecular Chemistry &
Paper Chemistry, Technical University Darmstadt,
Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany
e-mail: markus.biesalski@tu-darmstadt.de

S. Schölch · O. Prucker · T. Brandstetter · J. Rühle
Freiburg Institute for Interactive Materials and
Bioinspired Technologies (FIT), Albert-Ludwigs-
Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee 105,
79110 Freiburg, Germany

S. Schölch · O. Prucker · T. Brandstetter · J. Rühle (✉)
Department of Microsystems Engineering (IMTEK),
Laboratory for Chemistry & Physics of Interfaces, Albert-
Ludwigs-Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee 103,
79110 Freiburg, Germany
e-mail: ruehe@imtek.uni-freiburg.de

Introduction

The tensile strength of paper sheets in their dry or wet state is one of the most important relevant properties for a large number of paper grades progressing from packaging, to hygienic paper, and specialty paper, such as filter or bank notes, respectively. In addition to such classical applications of paper, in recent years, fueled by the ongoing effort for environmentally friendly products, the use of paper has expanded into a variety of new sectors, such as paper for construction materials (Auslender et al. 2017) and the use in diagnostics, microfluidic and lab-on-paper devices (Credou and Berthelot 2014).

Due to its wet-layed production, the strength of the paper sheets is a complex interplay of the properties of individual lignocellulosic paper fibers (length, kink, width, degree of polymerization, fibrillation, defects) and the bonds formed between them, constituting a non-woven fiber network. Tejado and van de Ven (2010) conducted a detailed analysis of the processes in paper formation and the associated forces. They argue, that the fibers are held together via entanglement between smaller cellulose fibrils on the macroscopic fiber surfaces and the main reason for the wet-web strength of undried paper are friction forces. Belle et al. (2015) analyzed freeze-dried wet webs of different solids content with field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) and were able to show such entanglement between fibrils of adjacent fibers and the inter-fiber bonds produced thereby. Another mechanism leading to inter-fiber bond strength can be described by the diffusion of macromolecular cellulose chains into adjacent fibers in close contact (Lindström et al. 2005; Hubbe 2006). While inter-fiber bonding is the subject of many research projects, the exact mechanism of it is still not fully understood. However, it is widely accepted that hydrogen bonding, van der Waals and Coulomb forces, mechanical interlocking of fibrils and diffusion of cellulose chains on the surface of fibers, all play a crucial role in this complex interaction, leading to the intrinsic macroscopic tensile strength of a paper sheet (Hirn and Schennach 2015).

A first attempt describing the tensile strength of paper in a quantitative manner was done by Page (1969). Considering that the strength of a single cellulose fiber is significantly higher compared to the strength of a respective paper sheet, it becomes

apparent that in order to increase the strength of a sheet, the inter-fiber bonds must be strengthened. Strengthening of the tensile properties in the dry state is traditionally done with so called dry strength agents. Additionally, pulp refining (Lindström et al. 2016) and wet pressing (He et al. 2003) of sheets can be used to adjust and control sheet tensile properties. A variety of macromolecules have been used in order to increase the dry tensile strength of paper. Examples are bio-based polymeric additives, such as starch, chitosan, or carboxy methyl cellulose (CMC), as well as synthetic polymeric systems, such as polyacrylamide (PAM), polyvinylamine, polyethyleneimine or polyelectrolyte multilayers (Lindström et al. 2005). There are at least three proposed mechanisms that explain the dry strengthening effect of additives, including increased inter-fiber bond strength by the reinforcement of existing and/or the contribution via additional bonds, decreased stress concentrations in the sheet while drying and by enhancing the consolidation of the sheet (Lindström et al. 2016).

Upon rewetting, cellulose fiber networks loose nearly their entire strength. This can be explained by the hydrophilic nature of cellulose fibers and their swelling behavior in contact with water (Lindner 2018). Water molecules penetrate the cellulose fibers and fiber walls and consecutively weaken the attractive hydrogen bonds between cellulose chains and fibrils. In addition to that, the swollen fibers are highly malleable, and the aforementioned frictional forces holding fibers together are weakened as well. It is widely discussed, that in order to increase the wet strength, the introduction of covalent bonds between adjacent fibers is necessary, however, other treatments such as wet pressing or the use of microfibrillated cellulose (MFC) have also been shown to increase the wet strength of paper. In the industrial application so called wet strength agents are used to increase the tensile strength of paper in wet conditions. The two main working models of those additives are the protection and the reinforcement mechanism, respectively (Lindström et al. 2005). With the protection mechanism, a firm non-polar polymeric sleeve wraps around fiber crossing points thereby limiting the access of water molecules to the area of fiber contact. Typically, such polymers are cross-linked hydrophobic resins such as for example phenol–formaldehyde resins, where the used polymeric precursors typically react with one another but do not significantly bind to

the cellulosic fiber (homo-cross-linking additives). The other category are additives that are (also) able to form covalent bonds with the cellulose chains, so called hetero-cross-linking, like polyamidoamine epichlorohydrin (PAE). An important difference in comparison to the aforementioned formaldehyde resins is that cross-linking occurs between the polymeric additive as well as between the additive and the fiber, respectively, thereby acting towards wet-strengthening of the sheet through a reinforcement mechanism. Finally, such reinforcement additives can be of polar nature, and may even swell in water, which is necessary for applications, where paper-water contact is crucial, such as with hygienic paper grades.

Note, although there are clear evidences for these postulated mechanisms, there are still a number of open and fundamental questions that have not yet been answered to validate these models or to even pre-calculate which polymer-intrinsic and/or paper-related parameters determine the wet-strength action of (pre-)polymeric additives. For example, with respect to the latter, knowledge on the exact spatial distribution of the wet-strength agent in the non-woven sheet becomes crucial. Mangiante et al. (2018) prepared paper samples with alkyne-functionalized cellulose fibers, cross-linking them with difunctional PEG chains, leading to significantly improved wet tensile strength. They furthermore analyzed the spatial distribution via Raman confocal microscopy and found, that the fiber core had rich amounts of the alkyne. However, these observations weren't further discussed with regard to the effect on the macroscopic wet strength.

In previous work of our own groups, we used for the first time polymers that can cross-link within paper sheets under the influence of light (Jocher et al. 2015; Bump et al. 2015). We were able to show that this treatment increases the macroscopic tensile strength, and we analyzed the binding of the polymers to the fibers by Raman spectroscopy and imaging via confocal laser scanning microscopy, respectively. However, a systematic analysis of the spatial distribution of strengthening agents in the cellulosic fiber network and their impact on dry and wet strengths is still missing. Finally, it is not yet understood how fiber swelling may affect the interaction of the fiber with the polymeric additive and how the latter leads to different deposition scenarios of the polymer on/in the fiber.

The latter may also influence the macroscopic wet-strength.

As we will show in this contribution, taking a closer look at the spatial distribution inside the fiber network and the fibers themselves can improve our understanding of the mechanisms involved in dry and wet strengthening of paper. In particular, as will be shown, fiber swelling leads to very different deposition mechanisms of a polymeric wet-strength agent and therefore affects largely the macroscopic tensile strength in wet conditions. We compare the treatment of paper samples with a light-sensitive copolymer (Toomey et al. 2004; Janko et al. 2015; Jocher et al. 2015; Bump et al. 2015) using an impregnation process with three different solvents. The solvents were chosen based on literature-data of cellulose fiber swelling (El Seoud et al. 2008; Karppinen et al. 2004) because we were particularly interested in the use of solvents, that don't lead to significant fiber swelling, in comparison to water. The latter is known for its capability to significantly swell paper fibers thereby altering the morphology. The paper topology includes pores or grooves in which surrounding polymer molecules can be taken up during impregnation. On this basis water, 2-propanol (IPA) and 1-butanol (BuOH) were used to apply the copolymer to lab-made paper samples. By using confocal laser scanning microscopy in combination with tensile measurements, we study how this difference in swelling leads to different spatial deposition of the copolymer inside the paper samples and, ultimately, controls dry and wet paper sheet tensile strength.

Experimental section

Materials

All chemicals and solvents were purchased from Merck, Alfa Aesar, Alberdingk Boley, Fisher Scientific, Fluka, Covestro and TIB Chemicals, respectively, and were used as received, unless otherwise specified. For impregnation and extraction pure distilled water was used, which is denoted as H₂O throughout this work.

Pulp and handsheet preparation

All paper samples, modified with the copolymer as described below, were lab-engineered using bleached eucalyptus-sulfate pulp [median fiber length (length-weighted): 0.76 mm; curl: 15.9%; fibrillation degree: 5.1%; fines content: 9.1%]. The paper samples having a grammage of $80 \pm 1.6 \text{ g m}^{-2}$ were prepared using a Rapid-Köthen sheet former according to DIN 54358 and ISO 5269/2. In order to prevent any influence on the physical properties, no additives or filler materials other than the copolymer were used. Prior to impregnation, the paper was conditioned for at least 24 h under standard conditions (23 °C, 50% r.h.).

Polymer synthesis

The photo-cross-linking monomer 4-benzoylphenyl methacrylate (MABP) was synthesized according to the procedure developed in one of our groups and described by Toomey et al. (2004). First, the fluorescent monomer rhodamine B methacrylamide (RhBMA) was prepared in two steps from the fluorescing rhodamine B base according to previously published literature (Schäfer et al. 2013). The copolymer poly(dimethylacrylamide-co-4-benzoylphenyl-2-methacrylate-co-rhodamine B-methacrylic acid (P(DMAA-co-MABP-co-RhBMA)) carrying the fluorescent monomer, the photo-cross-linking monomer and the matrix monomer, respectively, was synthesized using free radical copolymerization according to the procedure described by Janko et al. (2015). The structure is schematically illustrated in Fig. 1. The

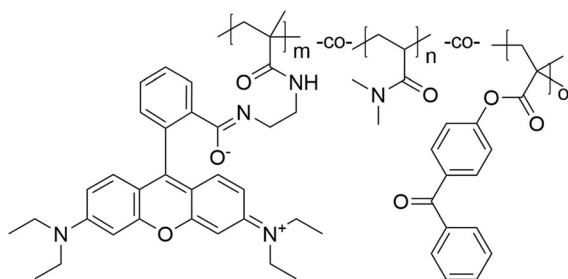


Fig. 1 Molecular structure of the synthesized copolymer poly(dimethylacrylamide-co-4-benzoylphenyl-2-methacrylate-co-rhodamine B-methacrylic acid (P(DMAA-co-MABP-co-RhBMA)) carrying the fluorescent monomer (m), the photo-cross-linking monomer (o) and the matrix monomer (n), respectively. Molar composition as determined by $^1\text{H-NMR}$ (see supporting information): $m + o = 3.5\%$; $n = 96.5\%$

chemical analysis of the molar composition of the copolymer was done using $^1\text{H-NMR}$ (see supporting information), which showed that the copolymer consists of about 96.5 mol% of the matrix DMAA, and 3.5 mol% of MABP and RhBMA, respectively. Using size exclusion chromatography (SEC) with a GRAM VS/GRAM linear 10 HS/100 μL (DMF 0.002 LiCl) column and a narrow dispersed poly(methyl methacrylate) standard, the molar mass was determined to be around $M_n = 27\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ($\bar{M}_w \sim 5.7$). The copolymer was stored inside a plastic container in a refrigerator at 6 °C until further use.

Copolymer treatment of the paper samples

Before impregnation, the lab-engineered paper was cut into samples with the dimensions of $15 \times 120 \text{ mm}$. Those dimensions were chosen because tensile testing was carried out according to DIN ISO 1924-2, where a gauge length of 100 mm is specified. To determine the amount of cross-linked copolymer in the samples, a gravimetric approach was chosen. Before each weighing/measurement on a scale under climate controlled conditions (23 °C and 50% r.h.), the samples were conditioned for at least 24 h. Three measurements were carried-out, once before impregnation (m before), after drying the impregnated samples (m after) and finally after the extraction and consecutive drying (m extraction), in order to calculate the amount (wt%) of copolymer in relation to the paper weight as well as the amount of extractable (unbound) copolymer. For the three solvents the amount of copolymer in the paper samples was 11.4 (H₂O), 8.0 (IPA) and 7.3 wt% (1-BuOH). For the reference experiments the paper samples were impregnated in H₂O without any copolymer, but otherwise the procedure was carried out in the same way as described before. Here, the measurement after swelling and drying (m delta) was used to calculate the wt% change induced by the treatment without copolymer. Complete details of these calculations and results can be found in the supplementary information. The copolymer was dissolved in H₂O, in 2-propanol, or in 1-butanol, respectively, at a concentration of 25 mg mL^{-1} and stored in flasks in a refrigerator at 6 °C under exclusion of light until use. The polymer-modification of the paper samples is illustrated in Fig. 2 and was conducted as follows.

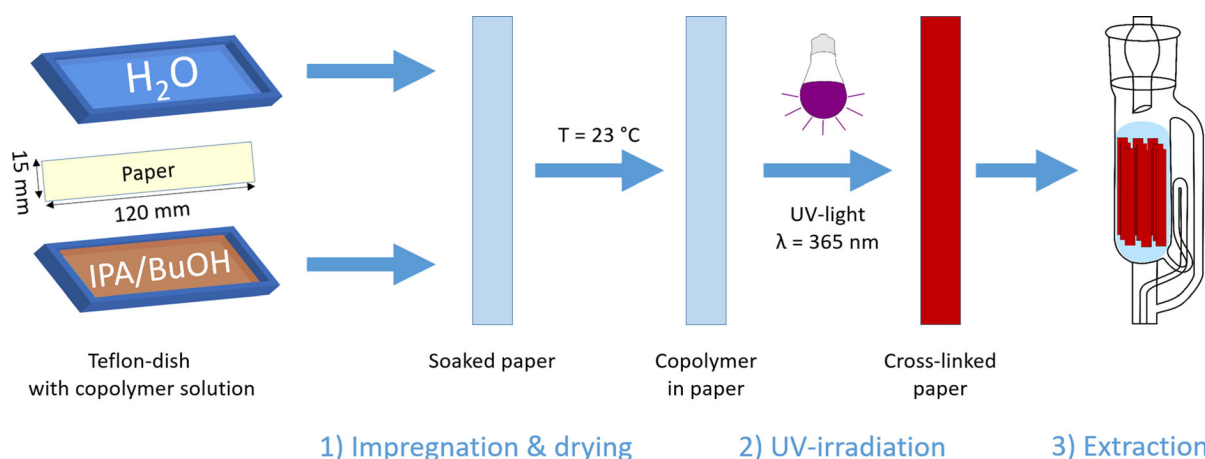


Fig. 2 Schematic illustration of the impregnation process of paper samples with the copolymer dissolved in three different solvents H₂O, 2-propanol (IPA) and 1-butanol (BuOH)

In brief, (1) a PTFE (Teflon)-dish was filled with the given copolymer solution (H₂O, IPA or BuOH) and the pre-weighed paper samples were submerged one at a time. A petri dish on top (of the Teflon-dish) was used to prevent large amount of solvent evaporating and thus changing the concentration over time. After at least 60 s, the paper samples were pulled out and laid flat on a 3D-printed frame with Teflon yarn (see supporting information for details) for drying overnight under climate-controlled conditions. (2) After equilibration and consecutive weighing of the impregnated paper samples, ambient dried samples were pressed with a defined weight (~ 15 kg) for about four hours to ensure flat samples and a uniform UV-excitation. By illumination of the paper samples with UV-light, the benzophenone groups were excited and thus the cross-linking of the copolymer was induced. The UV source used was a Newport 1000 W Oriel Flood Exposure Source with a wavelength of $\lambda = 365$ nm. Five samples were illuminated at a time, each with an energy density of $E = 16 \text{ J cm}^{-2}$, at which approx. 94% of the present benzophenone groups reacted, as reported previously (Toomey et al. 2004; Jocher et al. 2015). (3) After the UV-excitation, extraction with cold H₂O was carried out, in order to remove any unbound copolymer from the paper samples. For this, the paper samples were extracted in an extraction apparatus for four cycles, which is sufficient for complete removal of unbound copolymer, after which the paper samples were dried on the Teflon-sieve under climate-controlled conditions.

After equilibration the dried paper samples were weighed one more time, before they were pressed again to guarantee flat samples for the tensile measurements. Note, for the reference experiments, paper samples were impregnated in H₂O, IPA or BuOH for at least 60 s and dried afterwards, all other steps were carried out as described above.

Preparation of thin slices for confocal microscopy

To improve the visibility of cellulose fibers under fluorescence microscopic investigation, paper sheets were stained in a 100 μM aqueous Calcofluor White (CW) solution for ten minutes, washed in H₂O for another 10 min to remove unbound CW and dried overnight. A commercially available polyurethane system consisting of an aliphatic polyisocyanate (Desmodure 3200), a polyol (Albodur 956), and a catalyst (TIB Kat 318) in a ratio of 1:1:5 $\times 10^{-4}$ was used to embed the samples. After a few vacuum cycles at room temperature to improve the penetration of the embedding medium inside the paper samples, they were cured overnight and consecutively cut into 120 μm slices using a microtome.

This technique has been used to analyze the spatial modification of paper and the functionalization of fiber surfaces, where details can be found in recent publications (Bump et al. 2015; Janko et al. 2015; Nau et al. 2019).

Despite an increased resolution and contrast that confocal detection provides over standard widefield

microscopy, light scattering limits axial resolution, especially with highly scattering samples, such as paper. The latter to some extent can be circumvented, by imaging thin cross-sections of paper to assess the distribution of chemical modifications across the paper width. As lateral resolution of microscopy applies, which, for confocal detection, exceeds the axial resolution by a factor of around 3, this method becomes highly suitable for distinguishing, e.g. whether the copolymer has adsorbed onto or within a fiber wall, this resolution gain is required. Additionally, image stacks of paper samples were made with traditional confocal detection and combined into 3D-images in order to analyze the spatial distribution of the copolymer between the fibers and inside the whole fiber network. It should be noted, that this approach reintroduces some of the challenges, which were avoided by using thin cross-sections.

For confocal investigation, the prepared slices or the paper samples were mounted between two round coverslips with *Type F Immersion* liquid from *Leica* or H_2O , respectively, as immersion medium. Using a *Leica TCS SP8* (*Leica Microsystems*, Mannheim, Germany) CW fluorescence was excited at 405 nm and fluorescence emission was detected between 420 and 480 nm. Rhodamine B labelled copolymer, in turn, was excited at 552 nm and detected between 570 and 650 nm. Image stacks of ~ 50 slices with widths of 0.6 to 1 μm were acquired and processed within the *Leica Application Suite X* to render 3D-stacks of paper samples for further analysis.

It should be noted, that during image acquisition the settings for laser intensity, detector sensitivity (gain and offset) and later on during image processing, the brightness and contrast of the images were adjusted, in order to achieve the highest detail and images where the spatial distribution of the copolymers can best be compared. Thus, no quantitative information about copolymer amount in the different samples can be derived from the images provided/shown in this work. However, quantitative analysis through calibration via a concentration series can be done as was shown previously by our group (Bump et al. 2015), however it was not in focus in this work here.

Tensile strength analysis

Dry tensile strength of the paper samples was determined as an average of at least five samples according

to DIN ISO 1924-2 with a *Zwick Z1.0* with a 1 kN load cell using the software *testXpert II V3.71* (*ZwickRoell GmbH & Co. Kg*) in a controlled environment with 23 °C and 50% r.h. Wet tensile strength measurements were conducted in analogy, after the paper samples had been submerged in H_2O for at least five minutes. To remove any excess water, the paper samples were sandwiched between tissue paper and slightly pressed. A 20 N load cell was used for those measurements, to improve the precision of the tensile tests in the wet state. Along the measured dry and wet tensile indices, the relative wet strength is a relevant quantity, which is used in the paper formation industry and can be calculated according to this equation:

$$rel. \text{ wet strength} = \frac{\text{wet tensile index}}{\text{dry tensile index}} \times 100 \quad (1)$$

The definition of the dry/wet tensile index is shown in the following equation:

$$\text{dry/wet tensile index} = \frac{F_{max}}{b \times \text{grammage}} \times 100 \quad (2)$$

Here F_{max} is the maximum force at break in N, b is the width of the sample in mm and the grammage of the paper is given in $g \text{ m}^{-2}$.

Setup for fiber failure analysis via Zwick-videography

A commercially available full frame mirrorless camera from *Panasonic* (*DC S1*) with a macro lens from *Canon* (*MP-E 65 mm f/2.8 1–5 × Macro Photo*) and an adapter from *Novoflex* (*SL/EOS*) was used. The camera was mounted on a manual x/y/z-stage on a table that was decoupled from vibrations of the tensile testing equipment. The aperture was set to 5.6, the shutter speed was 1/30 s and the ISO was set to 800. The videos were recorded with a resolution of 3840×2160 px at a frame rate of 29.97 frames/second. A UV-lamp (365 nm) was used from the backside of the paper samples to excite the fluorophore (cationic dye—*Pergasol Yellow F6-GZ*) of the labelled fibers (0.1 wt% of all fibers).

Results and discussion

As water is by far the predominant processing solvent used in the paper formation industry, we used this

solvent in conjunction with copolymer treatments of paper in previous studies (Joher et al. 2015). However, while it was possible to prepare paper samples with high wet tensile indices with the copolymer dissolved in H₂O, we also became interested in the use of other solvents in combination with copolymer immobilization. We were particularly interested in the use of solvents, that don't lead to significant fiber swelling, in comparison with water, which is known to swell paper fibers. As model paper sheets eucalyptus-sulfate paper samples with a grammage of 80 g m⁻² were prepared and impregnated with the respective copolymer solution in the chosen solvent. In order to prevent any mechanical agitation of the cellulose fibers during treatment with the copolymer solution, an impregnation approach was used in this work. This also enables the analysis of the diffusion process of the copolymer in the different solvents throughout the fiber network and the fibers themselves, without any influence from external forces. A sieve with thin Teflon-yarn was designed for non-contact drying, to prevent further influence on the spatial distribution by capillary or gravitational forces. The copolymer modified paper sheets were illuminated by UV-light in order to cross-link the copolymer inside the sheet. Non-bound macromolecules were removed by solvent extraction. The amount of paper sheet attached, cross-linked polymer was determined by gravimetric analysis and was typically on the order of 10 wt% in relation to untreated paper samples (see supporting information for details). After cross-linking and extraction, respectively, we first investigated possible failure-mechanisms by time-resolved tensile microscopy. Secondly, the macroscopic tensile properties in the dry and the wet state were determined via tensile strength analysis and the spatial distribution of the macromolecules inside the fiber network was finally analyzed in detail using confocal laser scanning microscopy (CLSM).

Tensile properties

The tensile properties of paper sheets are very sensitive to a wide variety of environmental factors, e.g. humidity, temperature, UV-exposure, swelling and drying. Since the copolymer-application includes multiple swelling and drying cycles in addition to significant UV-exposure, the influence of this treatment without the copolymer on the tensile and wet

tensile strength was analyzed first as a reference. It should be noted that paper without any wet strengthening is intrinsically very weak in the presence of water and it is therefore challenging to analyze such wet paper sheets in a conventional tensile testing device, as such measurements generally lead to significant errors in the range of 10–13% (SD) for eucalyptus-sulfate paper with a grammage of 80 g m⁻². While the influence of grammage or fiber type was not the focus of the present study, this may well be addressed in a follow-up work.

Figure 3 shows examples of tensile curves in (a) the dry and (b) the (aqueous) wet-state, respectively, for paper samples that have been modified and cross-linked with the same copolymer from different solvents mentioned in the figure. The dry and wet tensile index, as derived from these measurements using Eq. (2) is shown in Fig. 4.

Failure mechanisms of functionalized paper sheets in the wet state

It is believed that the main failing mechanism of cellulose paper in the wet state is governed by fiber pull out. This would be intuitive, because in the wet state the fiber–fiber-bonds are weakened, and the fibers themselves become more flexible provided that the fibers do swell significantly. The failure of single fibers, on the other hand, should occur less frequently, but should be observable nevertheless (Siqueira 2012).

In order to get a better understanding of the failure-mechanisms for the eucalyptus polymer-modified paper samples used in this study here, an experimental setup for observing single cellulose fibers during the tensile straining was assembled. Paper sheets, where 0.1 wt% of all fibers have been stained with fluorophore *Pergasol Yellow F6-GZ*, were analyzed in a time-resolved fashion.

Figure 5 shows snapshots of tensile-test videos taken from polymer-modified paper sheets. Note, the complete video sections can be found in the supporting information. As shown in the first example in Fig. 5a, we frequently observed tearing of single fibers, while being under significant bending load. By looking at the combined length of the fiber fragments and comparing it to the initial fiber length, it becomes apparent, that the fiber-wall delaminates (Fig. 5a). Delamination of the fiber cell wall has been shown to occur in other eucalyptus paper samples with the help of electron

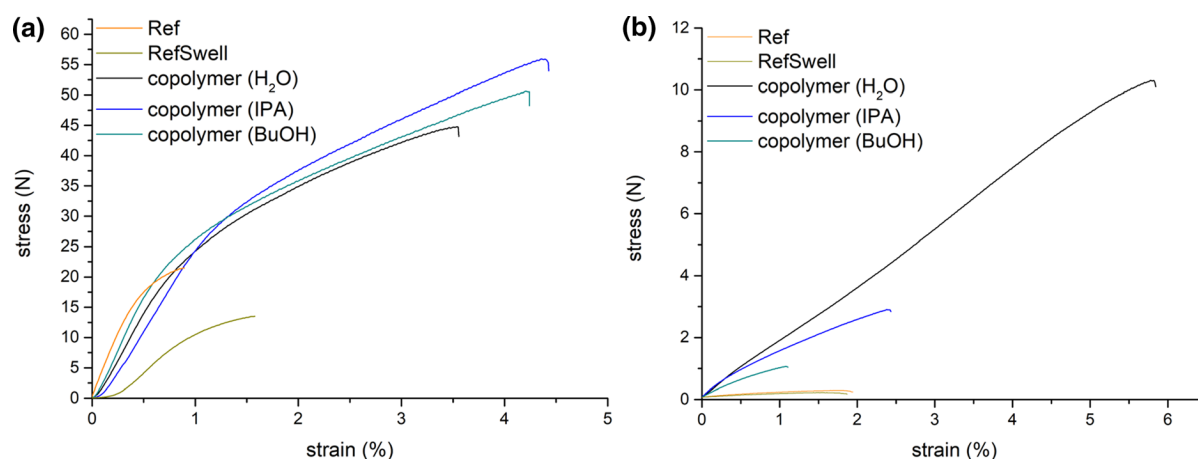
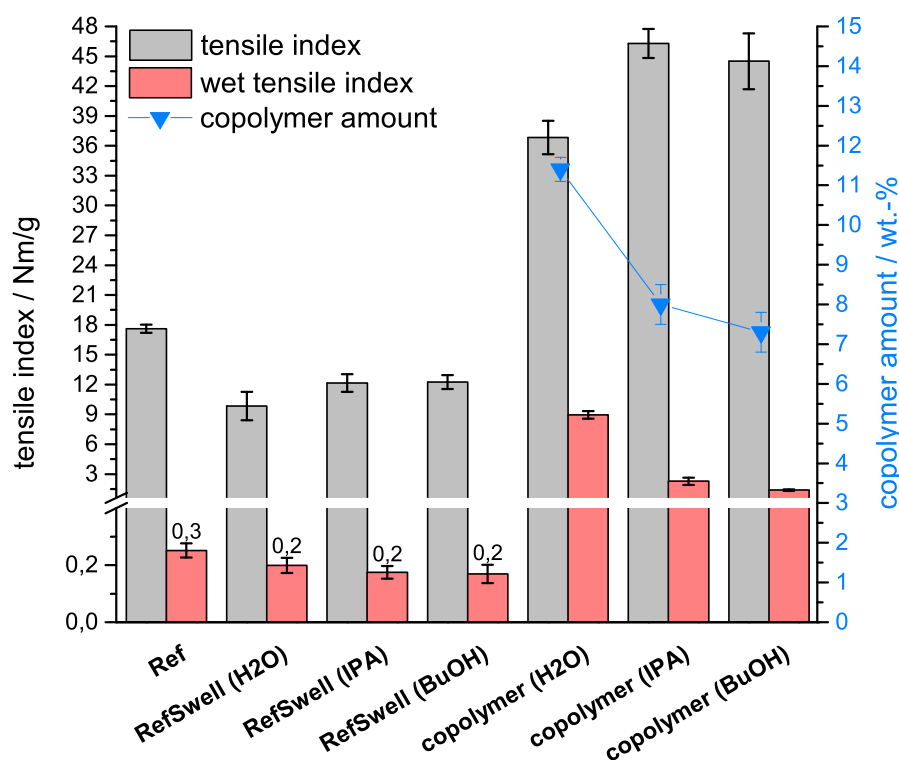


Fig. 3 Exemplary stress–strain curves measured during dry (a) and wet (b) tensile testing, from which the maximum force at break (F_{max}) and subsequently the tensile indices were calculated

Fig. 4 Dry and wet tensile indices of eucalyptus-sulfate paper samples with a grammage of 80 g m^{-2} shown side by side with the amount of copolymer inside the paper samples, as determined by gravimetric analysis for: pure cellulose paper samples not subjected to any treatment (Ref), samples subjected to the procedure for copolymer application, without any copolymer in the solution (RefSwell), and samples where the copolymer was applied out of H_2O , IPA and BuOH (for more details, see supplementary information)



microscopy by other groups as well. (Siqueira 2012) In addition, fiber pull-out was observed as a second typical failure mechanism, shown in Fig. 5b, respectively. Both mechanisms, fiber pull-out and fiber delamination driven breakage, have been reported before by others, studying the tensile properties of wet-strengthened paper sheets. (Siqueira 2012)

Studying single-fiber behavior in more depth is of high interest, however, also requires an extensive statistical analysis. Note, at present we did not intend to draw such quantitative information from the tensile-test videos in order to judge which kind of failure mechanism determines the breakage of the wet paper samples most. We instead moved our attention to a

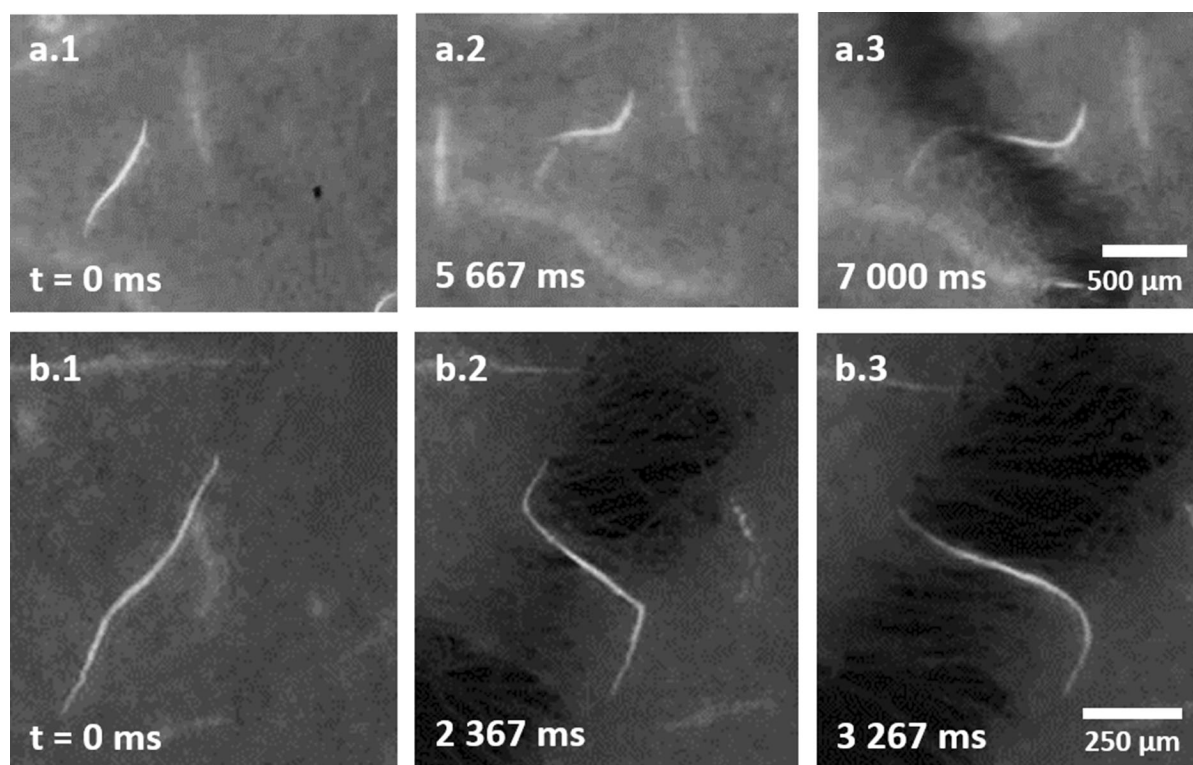


Fig. 5 Examples of two frequently observed mechanisms (**a** fiber failure and **b** fiber pull-out) during the failure of polymer-modified paper sheets during tensile straining in the wet state, captured with a self-made Zwick-videography setup

quantitative macroscopic tensile behavior of the paper sheets, and in particular, of polymer-functionalized paper sheets, which allows for higher throughput of various samples.

Impact of swelling-drying-cycles combined with UV-treatment

In order to compare the tensile strength of paper samples treated with the copolymer, we first analyzed the influence of the solvent treatment without any copolymer. When comparing the tensile-straining behavior of the *Ref*- and *RefSwell*-samples in the dry state in Fig. 3, it is apparent, that the treatment without copolymer leads to a significantly lower maximum force at break, while the elongation (strain at break) is increased. In the wet state, however, differences in the elongation are not as significant. In Fig. 4 the dry and wet tensile index, as derived from the stress-strain curves for the different paper samples are shown. If a reference paper sheet (*Ref*) is analyzed with respect to the tensile index, we observe typical values of about

17.6 N m g^{-1} and 0.3 N m g^{-1} for the dry and wet state, respectively. If the same paper is now being treated with one of the solvents without any copolymer and a similar swelling/drying protocol in combination with UV-exposure is used as with the copolymer impregnation process, we observe a decrease of both, dry and wet tensile index, to 9.8 and 0.2 N m g^{-1} (*RefSwell*— H_2O), 12.1 and 0.2 N m g^{-1} (*RefSwell*—IPA) and 12.2 and 0.2 N m g^{-1} (*RefSwell*—BuOH), respectively.

There are multiple factors which have to be taken into account, when analyzing the effect of such a swelling/drying treatment with UV-exposure. Gravimetric experiments show, that drying under climate controlled conditions ($23 \text{ }^\circ\text{C}$, 50% r.h.) leads to a significant increase in moisture content (for all three solvents—detailed information in table S4), which can weaken the forces described earlier, being responsible for the intrinsic strength of paper, and thus the tensile strength. Further on, it has been found that unrestrained drying, which is comparable to drying on a mesh, significantly lowers the tensile strength (Strand

et al. 2017; McKenzie and Higgins 1955), which further explains our results with the reference paper. Another factor is the extraction of fiber fragments known as “fines” of the fiber network, which is also known to decrease the tensile strength. Although the paper samples in this study haven’t been dry or wet pressed after paper making, the additional swelling and drying cycles during the treatment of paper samples can also lead to hornification, which could explain the observed decrease in measured tensile strength. In addition, it is safe to assume, that the intensive UV-exposure also has an influence on the tensile properties. It is known, that such UV-exposure significantly reduces the degree of polymerization (DP) of cellulose fibers (Kolar et al. 2000), and the group of Fang et al. (2020) observed that such a decrease of cellulose DP leads to a significant decrease of the tensile strength of nanocellulose films prepared thereof. Considering, that for the three reference experiments without any copolymer addition, the extraction process was carried out in H₂O and the UV-treatment was identical, the observed similar values for dry and wet tensile index can be explained.

Impregnation using H₂O versus IPA versus BuOH

We next investigated the stress–strain behavior of paper sheets modified with the copolymers in water, 2-propanol and 1-butanol, respectively. Examples of the data are shown in Fig. 3. It can be inferred that the dry tensile behavior for all solvents chosen are (almost) similar, whereas the stress–strain behavior of the respective samples in the wet state differs significantly. In particular, the maximum force at break progresses as BuOH < IPA < H₂O. Dry and wet tensile index were further calculated from the measurements and are shown for all samples in Fig. 4. As can be inferred from the figure, the dry tensile index was increased by all three impregnation-treatments from 17.6 and 9.8 N m g⁻¹ for the *Ref* and *RefSwell*, respectively, to 36.8, 46.3 and 44.5 N m g⁻¹ for H₂O-, IPA- and BuOH-impregnation, respectively. Comparing the wet tensile indices, it becomes clear that the H₂O-impregnated paper samples possessed significantly higher wet strength. The latter increased from 0.3 and 0.2 N m g⁻¹ for *RefSwell* and *Ref*, respectively, to 8.9 N m g⁻¹, while IPA and BuOH-impregnation led to less increased values of 2.2 N m g⁻¹ and 1.4 N m g⁻¹ respectively.

Considering, that the coefficients of variation are all below 5% (see supplementary information), these results are reproducible over many test samples. Only measurements for the wet tensile index of IPA-impregnated samples have a significantly higher coefficient of variation, indicating that IPA introduces a broader range of slightly different impregnation results, even though this can’t be observed for tensile tests in the dry state where the coefficient of variation is significantly lower.

The amount of cross-linked copolymer inside the paper samples was evaluated by a gravimetric approach under norm climate conditions. The results (see supplementary information) show that more copolymer adsorbs during impregnation with H₂O (11.4 wt%) if compared to IPA- (8.0 wt%) and BuOH-impregnation (7.3 wt%). However, given the low absolute difference of the impregnated amount combined with the similar dry tensile values, we do not believe that this parameter is the determining factor for the observed difference in tensile properties.

In Fig. 6 the calculated values for relative wet strength of the different paper samples are shown. It is immediately evident, that applying the copolymer from H₂O yields the highest relative wet strength paper samples. The high relative wet strength of 24.2% is directly related to the significant increase in wet tensile index, while at the same time the dry tensile index increases only by a significantly lower factor. Because the relative wet strength (Eq. 1) is calculated from the ratio of wet to dry tensile index, this overstates/exaggerates the wet strength of the paper samples, in comparison to the IPA- and BuOH-impregnated variants, where the increase in wet tensile strength was lower, while the increase in dry tensile strength was significantly higher. Therefore, the values for relative wet strength should always be treated with caution, when comparing paper samples and the data used for the calculation should be taken into account.

Spatial distribution—impregnation in H₂O versus IPA versus BuOH

Next, we addressed the question why different solvents lead to significant differences in tensile strength. To this, the spatial distribution of copolymer inside the cellulose fiber network was analyzed using CLSM. By incorporating a fluorescing group,

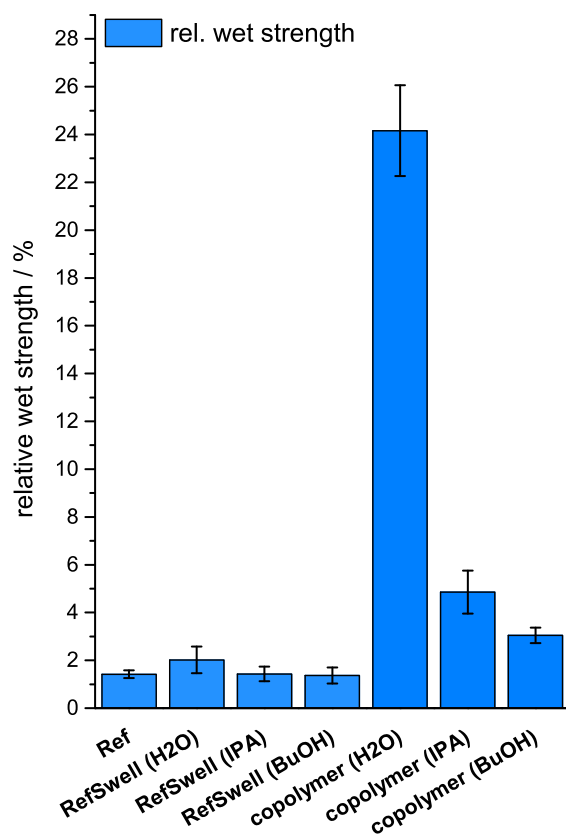


Fig. 6 Relative wet strength of eucalyptus-sulfate paper samples with a grammage of 80 g m^{-2} shown side by side for: pure cellulose paper samples not subjected to any treatment (Ref), samples subjected to the procedure for copolymer application, without any copolymer in the solution (RefSwell), samples where the copolymer was applied out of H_2O , IPA and BuOH (for more results, see supplementary information)

Rhodamine B, into the copolymer and subsequently staining the treated cellulose fibers with the fluorescent brightening agent CW, before embedding them in an epoxy-resin and preparing thin cross-sections, the spatial distribution throughout the fiber network was analyzed.

Cellulose fibers were stained after the copolymer-treatment, in order to enhance their visibility while fluorescence imaging. Although cellulose fibers from eucalyptus-sulfate pulp contain considerable amounts of lignin detectable with fluorescence imaging, the importance of the staining procedure can be seen in Fig. S4 in the supplementary information. Staining cellulose fibers after impregnation was done in order to rule out any effect of the staining on the spatial distribution of the copolymer and on the development

of tensile properties of the samples. Due to this, some images may show inhomogeneous staining (e.g. Fig. 7g), probably caused by interactions between the copolymer and the dye.

In consideration of the ability of H_2O to swell cellulose fibers, it can be assumed, that the dissolved copolymer is able to penetrate the cellulose fiber network as a whole, which includes the fiber wall and the lumen, respectively. Taking a closer look at the fluorescence-channel from the fluorescently-labelled copolymer in Fig. 7b, this hypothesis can be confirmed. The fluorescence can be observed across the whole paper width, pointing towards the complete and homogeneous penetration on the scale of the fibers. Furthermore, we find copolymer inside the fiber lumen and upon higher magnification (see Fig. 7c) even within the fiber walls. In contrast, as both IPA and BuOH do not account for high degrees of swelling of the paper fibers, polymers dissolved in these solvents and brought into contact with the fiber are not expected to access all spaces within the non-woven sheets. Taking a closer look at the superimposed image of the fluorescence channels of the IPA- and BuOH-impregnated cellulose fibers (CW—cyan) and the copolymer (RhB—magenta) in Fig. 7f, i, respectively, this hypothesis can be confirmed. The copolymer seems to be mainly accumulated on the outside of the fibers and scattered rather inhomogeneously across the paper width. Upon higher magnification, Fig. 7f, i, respectively, show, that the copolymer is not able to penetrate inside the fiber or into the fiber walls and only a few of the fiber lumens are partially filled.

To further analyze the spatial distribution between the fibers, image-stacks of the cellulose fiber network were taken with the CLSM, and combined to 3D-images. The fluorescent brightening agent CW was once again used to stain the cellulose fibers.

The stacked images of the cellulose fiber network in Fig. 8 reveal the distribution of the copolymer in between the fibers. In analogy to the observations in the cross-sectional images, the overlay of the fluorescence channels in Fig. 8c shows, that the copolymer dissolved in H_2O seems to be distributed homogeneously across the paper width. In comparison, applying the copolymer out of IPA and BuOH seems to lead to a more scattered, inhomogeneous distribution across the paper width, as can be inferred from Fig. 8f, i, respectively. However, BuOH-impregnation seems to be more homogeneous, especially when

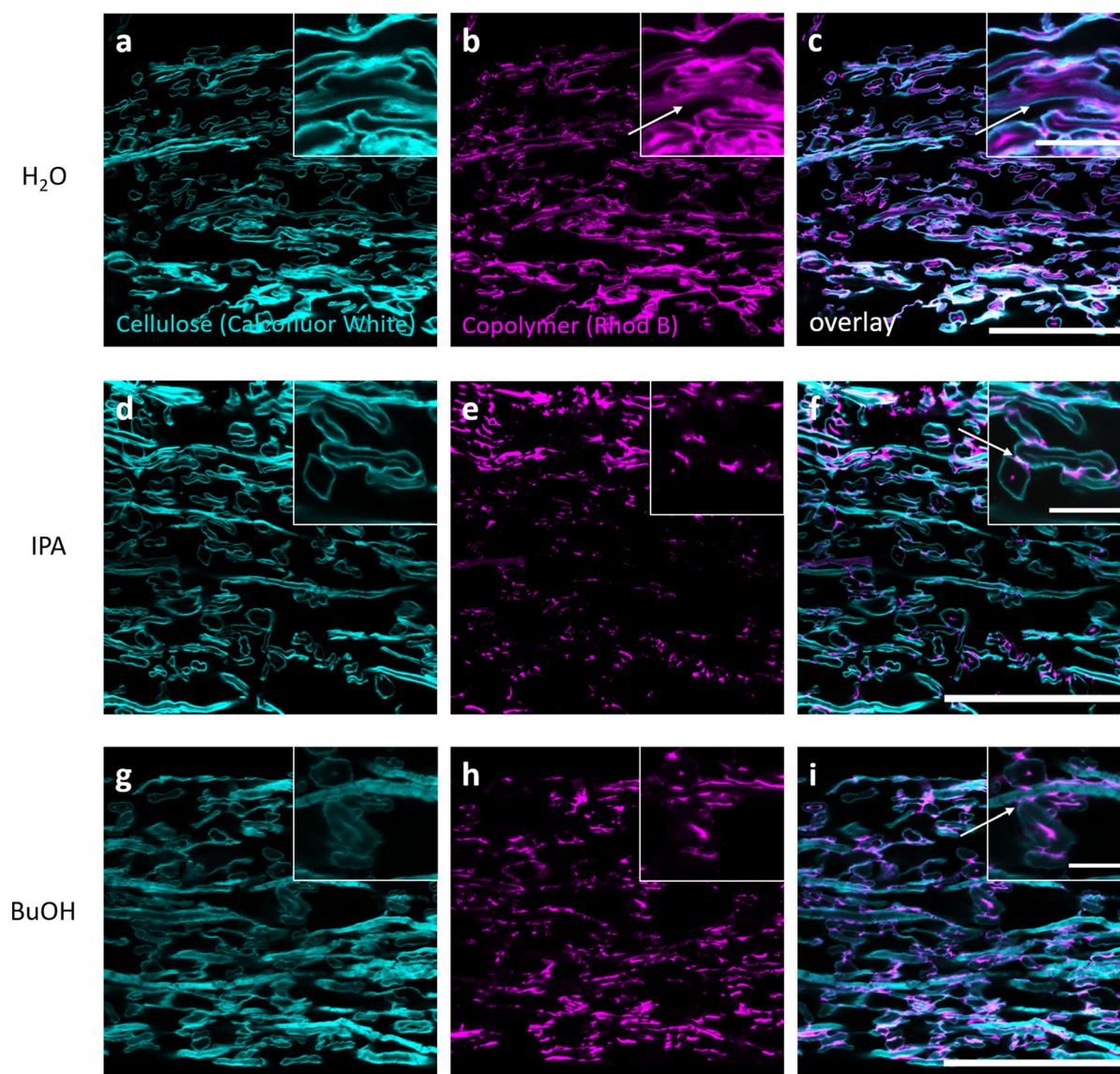


Fig. 7 CLSM cross-sectional images of an embedded paper sample, with the fluorescently labelled copolymer applied out of H₂O (**a–c**), IPA (**d–f**) and BuOH (**g–i**), respectively, beforehand. The images show the cellulose fibers stained by CW (**a**, **d**, **g**), PDMAA labelled by RhB (**b**, **e**, **h**) and an overlay of the latter (**c**,

f, **i**). The insets each show a magnification to highlight the spatial distribution of the RhB-labelled PDMAA across the fiber width and inside the fiber lumen. Scale bars are 100 and 20 μm for the overlay and insets, respectively. Overlays of both fluorescent signals appear as white

comparing the fluorescence channels of the copolymer for IPA- and BuOH-impregnated samples in Fig. 8e, h, respectively. It is also apparent, that in particular with H₂O as a solvent there are almost no sleeves around fiber crossing points, which could yield a significant reinforcement of these fiber crossing-points, if in contact with water. Note, the use of dimethylacrylamide as the matrix monomer leads to a

highly hydrophilic polymer, which can readily swell in water, even in the cross-linked state. Thus, we do see clear evidence for action of the copolymer/H₂O system by the reinforcement mechanism, rather than by a protection mechanism. However, as is also evident from the structure analysis, the copolymers do not act purely on the reinforcement of fiber-crossing points but rather on the complete paper fiber. In the

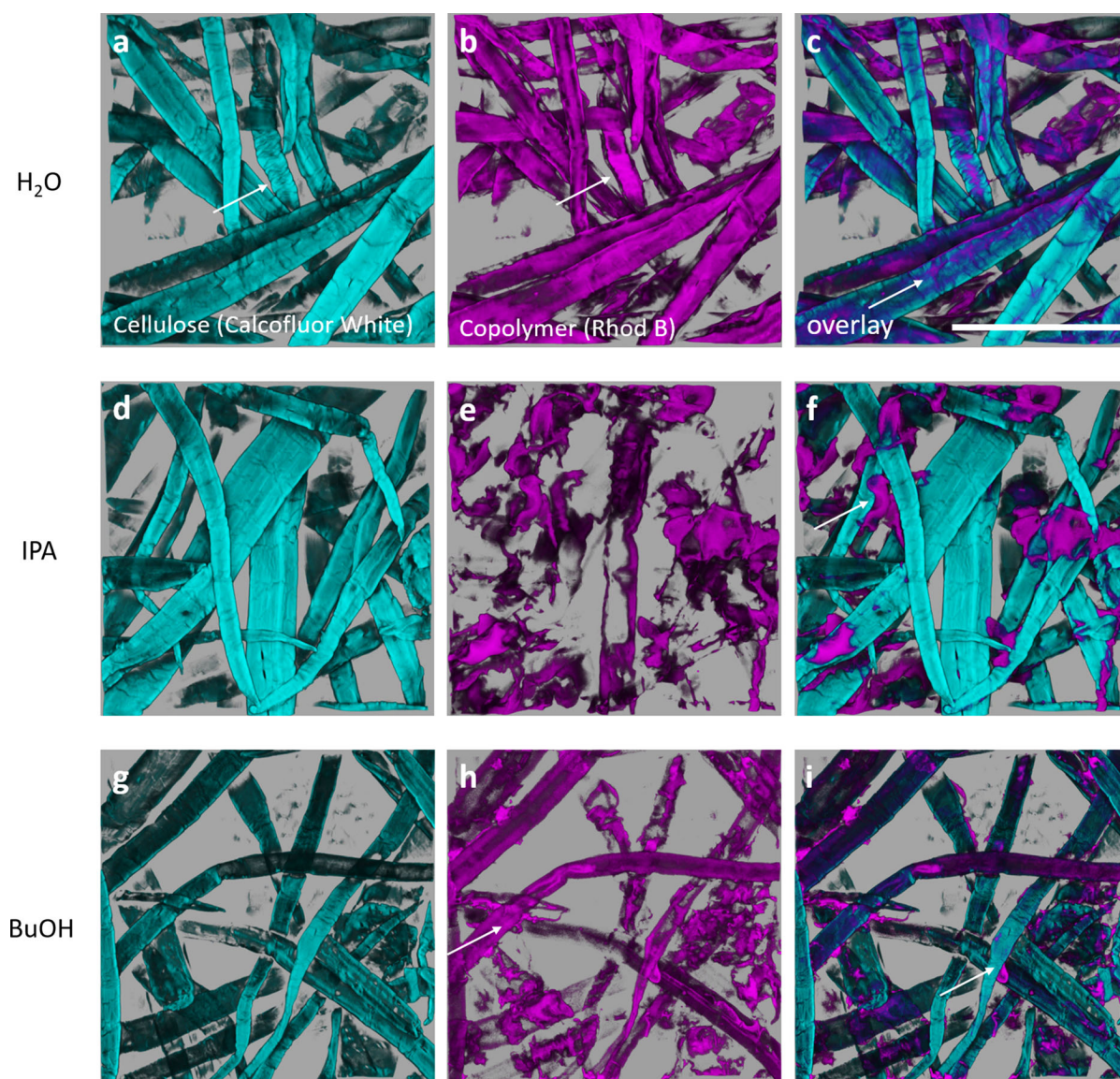


Fig. 8 CLSM image stacks of paper samples combined to 3D-images, with the fluorescently labelled copolymer applied out of H₂O (a–c), IPA (d–f) and BuOH (g–i), respectively, beforehand. The images show a top view of cellulose fibers stained by CW (a, d, g), PDMAA labelled by RhB (b, e, h) and overlays of the latter (c, f, i). For H₂O-impregnation the images show the homogeneous spatial distribution of copolymer across the whole

fiber network. Overlays of both fluorescent signals appear as blue in 3D-renderings. In contrast, the IPA-impregnated samples show an inhomogeneously distributed copolymer with agglomeration at fiber–fiber crossings, while the BuOH-impregnated samples show a more homogeneous distribution, but not on the single fiber scale comparable to H₂O-impregnation. Scale bar is 100 μ m

case of IPA and BuOH, the copolymer can be observed as sleeve-like-aggregates both at as well as away from fiber–fiber crossings, as can be seen in Fig. 8f, i, respectively. However, as they are not fully wrapping around the fiber crossing points and due to the hydrophilic nature of the cross-linked polymer, the

protection of those crossing points from moisture according to a protection mechanism can be neglected. While those aggregates are able to form cross-links between adjacent fibers, the remaining fiber surface, without any fibers in close proximity, is virtually free of adsorbed copolymer—at least as far as fluorescence

imaging allows to state this. In contrast, when comparing the fluorescence channels of the fibers (cyan) and the copolymer (magenta) of the H₂O-impregnated paper samples (Fig. 8a, b), it is difficult to see significant differences. It seems as though the fluorescence of the CW-labelled fibers is at the outermost part and the fluorescence of the copolymer is beneath it, which can be observed in the cross-sectional images in Fig. 7c, too. This suggests, that the copolymer is not outside of the fibers or on the surface, but rather inside the fiber wall and the lumen, respectively. The presence of the copolymer inside the fibers can also be observed when looking at the in-plane projection of the stacked images (see supplementary information).

When comparing different solvents, the hydrodynamic properties, and, in particular, size exclusion effects as well as thermodynamic behavior of the polymers in solution can become critical and can impact the deposition and resulting spatial distribution of the adsorbed copolymers in/on the fibers. In order to learn more about the thermodynamic behavior of the polymers in dilute and concentrated solutions, we analyzed the polymer solutions by dynamic light scattering (at concentrations of 5 mg mL⁻¹) and additional turbidity measurements at higher concentrations (5–45 mg mL⁻¹), in order to determine the phase behavior at variable temperatures (5–50 °C). Data can be found in the supporting information. In brief, hydrodynamic radii of the copolymers in H₂O, and IPA, show very similar values in the range of 7–11 nm, respectively.

The turbidity experiments (see supplementary information) do not show any aggregation for the solvents IPA and BuOH over a wide temperature-range even at highest chosen concentrations of up to 45 mg mL⁻¹. However, for the copolymer-solution in H₂O, clouding can be observed at around 13 °C which becomes more pronounced with increasing temperature. Lowering the concentration to 25 mg mL⁻¹ (impregnation) and further to 5 mg mL⁻¹ (DLS), the temperature, where clouding is first observed, increases significantly to 21 and 36 °C, respectively. In particular, in alcoholic solutions under impregnation-conditions chosen, no aggregates are present.

To elucidate how accessible the adsorption sites are for the copolymer in the cellulose fiber network, information on the pore size (distribution) is important. The pore sizes of the paper sheets used in our

study range from tens of nanometers to 30 μm and was analyzed by mercury-intrusion (for an example of the latter see supporting information). With respect to the adsorption of macromolecules on/in paper fibers, smaller pores in the cell walls were studied by various methods and values ranging from 10 to 100 nm were reported (Wu et al. 2009). Pores and grooves that are on the order of the size of an unperturbed polymer chain may not be trivial to be accessed by the macromolecules due to confinement effects (i.e. the polymer chain can only enter the pore if segments are stretching, which is thermodynamically not favored).

However, polymers may easily enter pores that are larger than the molecular size of the macromolecule. With respect to this, it therefore makes a large difference, if fibers are pre-swollen in the solvent or if the polymer solution is transferred onto a dry paper sample. Submerging a dried paper sample in a given solvent leads to sudden imbibition into the sample, due to strong capillary forces. (Alava and Niskanen 2006) The work of El Seoud et al. (2008) allows for a quantitative comparison of the used solvents in this regard, by determining the extent of swelling using a simple gravimetric approach. The results show a significant difference of the ability to swell cellulose fibers: H₂O ~ 62.7%, IPA ~ 4.7% and BuOH ~ 7.2%, respectively. From these values it can be inferred, that impregnating the paper with the copolymer dissolved in H₂O, a significantly higher volume of the copolymer solution, i.e. around ten-fold more, is spontaneously pulled inside the fiber network and inside the fibers by capillary forces and fiber swelling, as compared to impregnation of paper with IPA and BuOH solutions.

Without the possibility of fiber swelling, IPA and BuOH can only transport the copolymer to the outer surface of fibers, or inside the fiber lumen through larger defects and pinholes in the fiber wall. While drying, the solvent accumulates at fiber–fiber crossings, due to increased capillary forces, leading to precipitation of the copolymer at such spots. In addition, IPA has a lower boiling point and a higher vapor pressure [42.6 hPa (20 °C) (Lide 2004)] compared to H₂O and BuOH, leading to a more sudden evaporation of the solvent and hence yielding an inhomogeneous distribution of the copolymer across the paper width, which again is in accordance with our structure analysis.

The copolymer inside the fibers of H₂O-impregnated samples can form homo-cross-links with its own backbone (Toomey et al. 2004; Körner et al. 2016; Prucker et al. 2018), but is also able to yield covalent hetero-cross-links with CH-groups of cellulose chains (Jocher et al. 2015). In this way, cellulose chains, penetrating into the fiber wall from adjacent fibers, can covalently link with each other and with the fibers under the influence of UV-light, thereby also strengthening fiber–fiber bonds. Hence, the latter, may be one explanation for the increase in dry *and* wet tensile strength, even though most of the copolymer is located inside the fibers, ostensibly not contributing to the reinforcement of fiber–fiber bonds. Another explanation, how a cross-linking polymer within the fiber wall may contribute to a higher wet strength can be deduced from our video observations. Single fiber failure and in particular delamination would directly benefit from a strengthened fiber wall, i.e. reinforced by the cross-linked copolymer on and in the fiber wall. While the slipping mechanism may strongly be affected by fiber–fiber connections, it is reasonable to assume, that fiber flexibility in the dry and the wet state plays a significant role if fibers glide/slide past one another during tensile load.

Combining the results of the spatial analysis and the tensile tests, it may be assumed, that the copolymer works as a *bulking wet strength agent*. Luner and Zhou (1993) reported that depositing or introducing chemicals of molecular size, small enough to penetrate the cell wall, is a method to achieve wet strengthening. By doing this, the moisture regain is reduced and therefore the dimensional stability is increased, inhibiting swelling of the cellulose fibers. Swelling of cellulose fibers has a major effect on the morphology especially the length and width (Lindner 2018). A possible explanation for the significant impact decreased swelling and increased dimensional stability of single cellulose fibers have on the wet tensile strength of the fiber network inside paper sheets is, that the relative bonded area (RBA) isn't decreased when the paper comes into contact with moisture. The RBA is one of the parameters of the Page equation and is a key factor influencing the dry tensile strength, next to the single fiber bond strength (Page 1969). Even though introducing moisture inside a fiber network changes the situation and probably the failure mechanism under tensile load, one may still consider the RBA as an

important factor, if describing the tensile strength of paper in the wet state.

Studies looking at the enhancement of dry strength by using carboxymethylcellulose-grafted (CMC) pulp, cationic starch (C-starch) and microfibrillated cellulose (MFC) found, that the enhancement was mainly due to the increase in RBA on the microscale (Lindström et al. 2016). These results are supported by experiments on the influence of the application-method of polyacrylamide (PAM) on the enhancement of dry tensile strength of paper (Mihara et al. 2008). They found, that an external application method by impregnating finished paper samples in an aqueous PAM solution yielded significantly higher dry tensile index values, compared to the mass application during paper formation. Additionally, the spatial adsorption of PAM was analyzed by controlled etching of the cellulose and concurrent ATR-FTIR measurements, which showed, that the external application method led to the deposition of PAM mainly on the fiber surface and around fiber–fiber bonds, respectively.

This can explain the difference in the observed dry tensile indices of H₂O-, IPA- and BuOH-impregnated samples, since impregnation from H₂O yields densely homo- and hetero-cross-linked networks of copolymer inside the cellulose fibers. Therefore, the amount of copolymer contributing to cross-linking outside and in between fibers, possibly increasing the RBA and thus the dry tensile strength, can't be as high.

Conclusions

The preparation of paper samples impregnated with a photo-cross-linkable fluorescent copolymer P(DMAA-co-MABP-co-RhBMA) was achieved using three different solvents H₂O, IPA and BuOH, respectively. Concurrently the spatial distribution of the copolymer inside the fiber network and the fibers themselves was analyzed with confocal microscopy (CLSM) of thin cross-sections and 3D-images. This method, in contrast to commonly used imaging methods in paper science and technology, does not require sophisticated sample preparation nor any specialized very expensive equipment and would thus be of interest for many more analytical tasks in the context of paper structure analysis.

Using either of the three solvents for impregnation, we were able to significantly increase the dry and wet

tensile indices, by using the aforementioned copolymer yielding relative wet strengths of up to 25%.

Because H₂O has the ability to readily swell cellulose fibers inside the paper network, a homogeneous distribution of the copolymer in and on the fibers can be observed. This reinforces both the fiber crossing points and the fibers themselves, which increases the tensile index, especially in the wet state. By using solvents which do not swell the cellulose fibers, e.g. IPA or BuOH, the copolymer can't penetrate into the fibers, the distribution of the copolymer on the surface of the fibers is less homogeneous and wet tensile (relative wet-) strength is much lower.

Overall, we can thus conclude that impregnation with IPA and BuOH solutions of the copolymer is preferable for the dry tensile strength, while impregnation with H₂O dissolved macromolecules followed by photocrosslinking allows for increased wet tensile strength of paper samples.

To gain an even deeper understanding of the underlying mechanisms, in particular when using the photo-reactive wet-strength agents, in future, we will focus in more detail on the influence of paper-extrinsic parameters, such as the source of light, illumination conditions and solvent content during illumination, as well as paper/paper technology intrinsic parameters such as a comparison of the here reported impregnated papers vs. the use of (charged) copolymers in wet end processes.

Acknowledgments The authors thank Heike Herbert and Martina Ewald for technical support. Funding by the DFG under Grants #405422473, and #406026418 is gratefully acknowledged. This study was in part also supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Germany's Excellence Strategy – EXC-2193/1–390951807 (*livMatS*).

Authors' contributions J-LS and SS have contributed equally to this work. SS contributed the expertise and synthesized and provided the materials for photochemically cross-linkable copolymers and performed the measurements of the hydrodynamic radii. J-LS contributed the expertise in cellulose (paper) modification and prepared the functionalized paper samples, carried-out all tensile tests as well as confocal laser scanning microscopy measurements. ARvS prepared sample paper sheets as well as he provided specifications of the used lab-paper. OP and TB planned and supervised the synthesis of the copolymers, and TM planned and supervised the measurements by various microscopy techniques. JR and MB planned and supervised the whole project and are equally

responsible for any correspondence. All authors contributed to the writing of the manuscript.

Funding Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL. Funding of this work is provided by the German Research Council, DFG under grants #405422473 and #406026418 is gratefully acknowledged. This study was in part also supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Germany's Excellence Strategy – EXC-2193/1–390951807 (*livMatS*).

Availability of data and material The datasets generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request. All data generated or analysed during this study are included in this published article (and its supplementary information files).

Declarations

Conflict of interest There are no conflicts of interest nor competing interests.

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

- Alava M, Niskanen K (2006) The physics of paper. *Rep Prog Phys* 69(3):669–723. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/3/R03>
- Auslender A, Biesalski M, Groche P, Knaack U, Schneider J, Schabel S (2017) Building with Paper New Applications for a diverse Material. *Wochenbl Pap* 145(12):822–824
- Bump S, Böhm A, Babel L, Wendenburg S, Carstens F, Schabel S, Biesalski M, Meckel T (2015) Spatial, spectral, radiometric, and temporal analysis of polymer-modified paper substrates using fluorescence microscopy. *Cellulose* 22(1):73–88. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0499-5>
- Credou J, Berthelot T (2014) Cellulose: from biocompatible to bioactive material. *J Mater Chem B* 2(30):4767–4788. <https://doi.org/10.1039/C4TB00431K>
- El Seoud OA, Fidale LC, Ruiz N, D'Almeida MLO, Frollini E (2008) Cellulose swelling by protic solvents: which properties of the biopolymer and the solvent matter? *Cellulose*

- 15(3):371–392. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9189-x>
- Fang Z, Li B, Liu Y, Zhu J, Li G, Hou G, Zhou J, Qiu X (2020) Critical role of degree of polymerization of cellulose in super-strong nanocellulose films. *Matter* 2(4):1000–1014. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.016>
- He J, Batchelor WJ, Johnston RE (2003) The behavior of fibers in wet pressing. *Tappi J* 2:27–31
- Hirn U, Schennach R (2015) Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper. *Sci Rep* 5(1):10503. <https://doi.org/10.1038/srep10503>
- Hubbe MA (2006) Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents—A review. *BioResources* 1(2):281–318
- Janko M, Jocher M, Boehm A, Babel L, Bump S, Biesalski M, Meckel T, Stark RW (2015) Cross-linking cellulosic fibers with photoreactive polymers: visualization with confocal Raman and fluorescence microscopy. *Biomacromol* 16(7):2179–2187. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00565>
- Jocher M, Gattermayer M, Kleebe H-J, Kleemann S, Biesalski M (2015) Enhancing the wet strength of lignocellulosic fibrous networks using photo-crosslinkable polymers. *Cellulose* 22(1):581–591. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0477-y>
- Karppinen T, Kassamakov I, Hægström E, Stor-Pellinen J (2004) Measuring paper wetting processes with laser transmission. *Meas Sci Technol* 15(7):1223–1229. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/15/7/001>
- Körner M, Prucker O, Rühle J (2016) Kinetics of the generation of surface-attached polymer networks through C. H-Insertion React *Macromol* 49(7):2438–2447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02734>
- Kolar J, Strlic M, Pentzien S, Kautek W (2000) Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose. *Appl Phys A* 71(1):87–90. <https://doi.org/10.1007/s003390000491>
- Lide DR (2004) CRC handbook of chemistry and physics, 85th edn. CRC Press
- Lindner M (2018) Factors affecting the hygroexpansion of paper. *J Mater Sci* 53(1):1–26. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1358-1>
- Lindström T, Fellers C, Ankerfors M, Nordmark GG (2016) On the nature of joint strength of paper—Effect of dry strength agents—Revisiting the Page equation. *Nord Pulp Pap Res J* 31(3):459–468. <https://doi.org/10.3183/npprj-2016-31-03-p459-468>
- Lindström T, Wågberg L, Larsson T (2005) On the nature of joint strength in paper—a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. In: Proceedings of 13th fundamental research symposium. Cambridge, Surrey, UK, pp 457–562
- Luner P, Zhou YJ (1993) Wet reinforcing of paper and board by novel crosslinking chemicals. In: Products of papermaking. Trans. of the X Fund. Res. Symp., Oxford, pp 1045–1072
- Mangiante G, Alcouffe P, Gaborieau M, Zeno E, Petit-Conil M, Bernard J, Charlot A, Fleury E (2018) Biohybrid cellulose fibers: toward paper materials with wet strength properties. *Carbohydr Polym* 193:353–361. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.009>
- McKenzie A, Higgins H (1955) The structure and properties of paper. III. Significance of swelling and hydrogen bonding in interfiber adhesion. *Aust J Appl Sci* 6:208–217
- Mihara I, Sakaemura T, Yamauchi T (2008) Mechanism of paper strength development by the addition of dry strength resin and its distribution within and around a fiber wall: effect of application method. *Nord Pulp Pap Res J* 23(4):382–388. <https://doi.org/10.3183/npprj-2008-23-04-p382-388>
- Nau M, Herzog N, Schmidt J, Meckel T, Andrieu-Brunsen A, Biesalski M (2019) Janus-type hybrid paper membranes. *Adv Mater Interfaces* 6(18):1900892. <https://doi.org/10.1002/admi.201900892>
- Page DH (1969) A theory for the tensile strength of paper. *Tappi J* 52(4):674–681
- Prucker O, Brandstetter T, Rühle J (2018) Surface-attached hydrogel coatings via C, H-insertion crosslinking for biomedical and bioanalytical applications (review). *Biointerphases* 13(1):010801. <https://doi.org/10.1116/1.4999786>
- Schäfer CG, Gallei M, Zahn JT, Engelhardt J, Hellmann GP, Rehahn M (2013) Reversible light-, thermo-, and mechano-responsive elastomeric polymer Opal films. *Chem Mater* 25(11):2309–2318. <https://doi.org/10.1021/cm400911j>
- Siqueira EJ (2012) Polyamidoamine epichlorohydrin-based papers: mechanisms of wet strength development and paper repulping. Dissertation, Université de Grenoble
- Strand A, Sundberg A, Retulainen E, Salminen K, Oksanen A, Kouko J, Ketola A, Khakalo A, Rojas O (2017) The effect of chemical additives on the strength, stiffness and elongation potential of paper. *Nord Pulp Pap Res J* 32(3):324–335. <https://doi.org/10.3183/npprj-2017-32-03-p324-335>
- Tejado A, van de Ven TGM (2010) Why does paper get stronger as it dries? *Mater Today* 13(9):42–49. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70164-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70164-4)
- Toomey R, Freidank D, Rühle J (2004) Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks. *Macromolecules* 37(3):882–887. <https://doi.org/10.1021/ma034737v>
- Wu N, Hubbe M, Rojas O, Park S (2009) Permeation of poly-electrolytes and other solutes into the pore spaces of water-swollen cellulose: a review. *BioRes* 4(3):1222–1262. <https://doi.org/10.15376/biores.4.3.1222-1262>

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

4.2 Verwendung eines thermisch vernetzenden Copolymers mit Diazoesterfunktionalität und die Untersuchung der Nassverfestigung von Papier

In diesem Abschnitt wird die Synthese und Charakterisierung von Copolymeren mit den beiden thermisch vernetzenden Diazoesterfunktionalitäten MAz (1-(4-(methacryloyloxy)butyl)-3-methyl-2-diazomalonat) und PEDAz (2-(2-diazo-2-phenylacetoxy)ethyl methacrylat) als mögliches alternatives Nassfestmittel für Papier beschrieben. Neben dem Einsatz als Nassfestmittel und der physikalischen Charakterisierung der so hergestellten Papierproben werden Cellulosemodelloberflächen verwendet, um die Ausbildung des Polymernetzwerks während der Vernetzung zu untersuchen.

Für die Herstellung von Cellulosemodelloberflächen wurde mikrokristalline Cellulose über einen *spin-coating*-Prozess auf modifizierte Siliciumoberflächen aufgebracht und dort über eine silanisierte Linkergruppe mittels CHic-Reaktion kovalent angebunden. Mit Hilfe von XPS-, IR-, AFM- und Kontaktwinkeluntersuchungen konnte die erfolgreiche Herstellung der Oberflächen bestätigt werden, welche Schichtdicken von 20 ± 3 nm aufwiesen. Um die Kinetik der Netzwerkausbildung zu untersuchen, wurden die Copolymere über ein Tauchbeschichtungsverfahren aus Chloroform (20 mg mL^{-1}) auf die zuvor hergestellten Modelloberflächen appliziert. Mit Hilfe von Ellipsometriemessungen wurden die Schichtdicken vor und nach dem Vernetzen und Extrahieren mit Ethanol (EtOH) untersucht. Durch Variation der Vernetzungszeit konnte so die Kinetik der beiden thermisch vernetzenden Copolymere auf Cellulosemodelloberflächen analysiert werden. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigten, dass beide Vernetzergruppen (MAz und PEDAz) in weniger als zehn Minuten Vernetzungszeit bei einer definierten Temperatur eine vollständige Anbindung und Vernetzung der Copolymere mit der Modelloberfläche ermöglichten. Im Vergleich zu Experimenten, die mit dem Polymer ohne vernetzende Gruppe durchgeführt wurden und bei welchen das Polymer fast vollständig durch Extraktion entfernt werden konnte, zeigte dies, dass die beiden vernetzenden Einheiten MAz und PEDAz in der Lage sind, kovalente Bindungen mit der Cellulosemodelloberfläche auszubilden. Nach erfolgreicher Anbindung der Copolymere an die Modelloberflächen wurde im nächsten Schritt die Anbindung an Cellulosefasern in Papierproben untersucht. Für diese Analyse wurden die Copolymere mit einer fluoreszierenden Einheit (Rhodamin B) versehen, um anhand der Fluoreszenz die angebundene Menge Copolymer im Papier abschätzen zu können. Dieser Ansatz wurde bereits in früheren Arbeiten von BÖHM (2013) und BUMP (2015) erfolgreich verwendet.^[216,222] Dabei wurden die Copolymere aus einer Lösung aus EtOH (20 mg mL^{-1}) über Imprägnierung in Baumwoll-Linters- oder Filterpapiere (Roth 15A) eingebracht. Durch Variation der Temperatur und Vernetzungszeit und der Ermittlung der Fluoreszenz vor und nach anschließender Extraktion mit EtOH konnte die Vernetzungskinetik verfolgt werden. Hierbei konnte beobachtet werden, dass beide Copolymere in der Lage sind, kovalent mit dem Papier zu vernetzen und nach ausreichend langer Vernetzungszeit nicht mehr durch Extraktion aus den Papieren entfernt werden können. Die Anbindung des Copolymers mit der vernetzenden MAz-Einheit in Filterpapiere (Roth 15A) wurde in einem Temperaturbereich von 150 bis 170 °C untersucht. Dabei konnte wie erwartet gezeigt werden, dass mit höherer Temperatur eine schnellere Anbindung einhergeht. Vergleiche mit den Kinetikun-

tersuchungen der Modelloberflächen zeigten, dass die Anbindung im Papier langsamer erfolgte, was auf den langsameren Wärmetransport durch Papier im Vergleich mit den Siliciumoberflächen erklärt wurde. Das Copolymer mit der vernetzenden PEDAz-Einheit wurde im Bereich von 110 bis 160 °C untersucht. Analog zum MAz-Copolymer konnten ähnliche Trends in der Vernetzungskinetik beobachtet werden. Im Hinblick auf die Effizienz konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von PEDAz deutlich geringere Temperaturen benötigt werden, um das Copolymer quantitativ an die Papierproben anzubinden. Anhand zusätzlicher gravimetrischer Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass der Anteil an angebundenem, nicht extrahierbarem Copolymer in den Papierproben 90 % überstieg.

In Analogie zur Veröffentlichung in Cellulose 2021 in Kapitel 4.1 wurden in dieser Arbeit ebenfalls konfokalmikroskopische Aufnahmen von modifizierten Papieren angefertigt, um die örtliche Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk zu untersuchen. Hierbei wurde die Imprägnierung aus dem Lösungsmittel di. H₂O durchgeführt und es konnten ähnliche Phänomene beobachtet werden, die im letzten Kapitel besprochen wurden. Zusammengefasst konnte das Copolymer homogen verteilt überall auf den Fasern, teilweise in der Faserwand und dem Faserlumen nachgewiesen werden.

Für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften wurden Laborpapiere aus Eukalyptussulfatzellstoff mit den in di. H₂O gelösten Copolymeren (30 mg mL⁻¹) imprägniert, durch Erhitzen im Ofen vernetzt und anschließend extrahiert. Gravimetrische Untersuchungen zeigten, dass die Papierproben mit dem Copolymer mit der vernetzenden MAz-Einheit einen Copolymeranteil von 11,7 wt% bzw. mit der PEDAz-Einheit einen Anteil von 11,9 wt% aufwiesen. Die Analyse der Ergebnisse der Zug-Dehnungsmessungen zeigte, dass die Trockenfestigkeit der modifizierten Papiere, verglichen mit den Referenzpapieren (12,1 N m g⁻¹), auf das Doppelte (MAz – 20,7 N m g⁻¹) bzw. Vierfache (PEDAz – 40,5 N m g⁻¹) erhöht werden konnte. Die Nassfestigkeiten konnten durch die Modifikation mit den Copolymeren, verglichen mit der Nassfestigkeit von Referenzpapieren mit 0,2 N m g⁻¹, auf 7,1 N m g⁻¹ für MAz bzw. 11,7 N m g⁻¹ für PEDAz gesteigert werden. Die signifikant unterschiedlichen Werte der Festigkeiten bei den beiden Vernetzeinheiten wurden auf die unterschiedlichen Molekulargewichte zurückgeführt. Bei Betrachtung dieser fällt auf, dass das Copolymer P(DMAA-co-PEDAz) mit $M_n = 64 \text{ kg mol}^{-1}$ ein doppelt so hohes Molekulargewicht aufwies verglichen mit dem Copolymer P(DMAA-co-MAz) mit $M_n = 31 \text{ kg mol}^{-1}$. Damit einher geht die Kettenlänge und die darin vorhandenen Vernetzergruppen, welche für eine Vernetzung im Papier zur Verfügung stehen. Ist die Zahl an Vernetzergruppen höher, können deutlich höhere Netzwerkdichten erreicht werden, die das Polymernetzwerk an Quellung in Kontakt mit Wasser hindern.^[219] Im Papier wirkt sich dies auf die Quellung der Fasern bei Kontakt mit Wasser aus, wodurch die Nassfestigkeit gesteigert werden kann. Dies wurde ebenfalls bei den Trockenfestigkeiten beobachtet. Die relative Nassfestigkeit der modifizierten Papiere erreichte bei beiden vernetzenden Gruppen über 30 %, wodurch beide als "nassfest" gelten.

Ein Vergleich mit dem etablierten Nassfestmittel PAAE, welches ebenfalls über Imprägnierung in Papierproben eingebracht wurde, zeigte, dass die Copolymere höhere Trocken- und Nassfestigkeiten erzielen konnten. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die thermische Vernetzung der Copolymere bei deutlich höheren Temperaturen und längeren Zeiten erfolgte, 40 Minuten bei 160 °C für MAz und 40 Minuten bei 130 °C für PEDAz, verglichen mit PAAE, welches lediglich 10 Minuten bei 93 °C vernetzt wurde. Des Weiteren zeigte sich, dass PAAE bei deutlich geringeren Anteilen im Papier eine nassverfestigende Wirkung

erzielen konnte.

Mein Beitrag zur Veröffentlichung bestand in der Herstellung der verwendeten Laborpapiere, sowie deren Behandlung mit den Copolymeren. Weiterhin wurden alle Zug-Dehnungsmessungen von mir durchgeführt.

Die Ergebnisse von Abschnitt 4.2 sind in *Biomacromolecules* veröffentlicht:

S. Schölch, J.-L. Schäfer, T. Meckel, T. Brandstetter, M. Biesalski, J. Rühle **Diazo-Based Copolymers for the Wet Strength Improvement of Paper Based on Thermally Induced CH-Insertion Cross-Linking**, *Biomacromolecules*, **2021**, 22, 7, 2864–2873.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, kann aber in elektronischer Form auf der Webseite der Zeitschrift dieses Artikels (DOI: 10.1021/acs.biomac.1c00249) eingesehen werden.

Publiziert von *American Chemical Society* unter der Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International (CC BY-NC-ND 4.0) License.

Reprinted with permission from [Biomacromolecules 2021, 22, 7, 2864–2873]. Copyright [2021] American Chemical Society

Diazo-Based Copolymers for the Wet Strength Improvement of Paper Based on Thermally Induced CH-Insertion Cross-Linking

Simon Schölch,⁴ Jan-Lukas Schäfer,⁴ Tobias Meckel, Thomas Brandstetter, Markus Biesalski,* and Jürgen Rühle*



Cite This: *Biomacromolecules* 2021, 22, 2864–2873



Read Online

ACCESS |



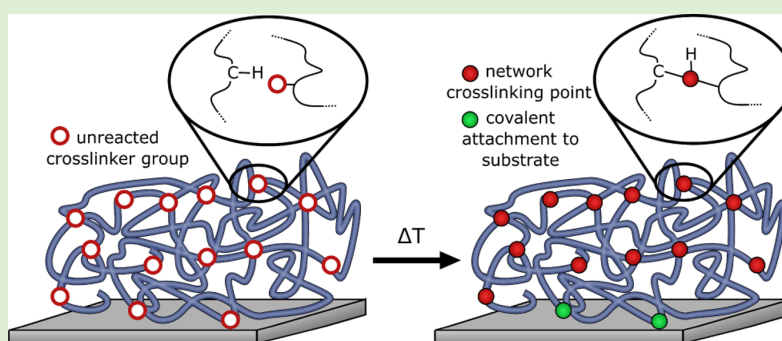
Metrics & More



Article Recommendations



Supporting Information



ABSTRACT: We present an alternative to commonly used, but from an environmental point of view, problematic wet strength agents, which are usually added to paper to prevent a loss of mechanical stability and finally disintegrate when they get into contact with water. To this end, diazoester-containing copolymers are generated, which are coated onto paper and by heating to 110–160 °C for short periods of time become activated and form carbene intermediates, which undergo a CH-insertion cross-linking reaction. The process leads to a simultaneous cross-linking of the polymer and its attachment to the cellulose substrate. The immobilization process of copolymers consisting of a hydrophilic matrix based on *N,N*-dimethylacrylamide and a diazoester-based comonomer to a cellulose model surface and to laboratory-engineered, fibrous paper substrates is investigated as a function of time, temperature, and cross-linker composition. The distribution of the polymer in the fiber network is studied using confocal fluorescence microscopy. Finally, the tensile properties of modified wet and dry eucalyptus sulfate papers are measured to demonstrate the strong effect of the thermally cross-linked copolymers on the wet strength of paper substrates. Initial experiments show that the tensile indices of the modified and wetted paper samples are up to 50 times higher compared to the values measured for unmodified samples. When dry and wet papers coated with the above-described wetting agents are compared, relative wet strengths of over 30% are observed.

INTRODUCTION

When paper comes into contact with water, its mechanical stability decreases dramatically, and accordingly for all applications where paper becomes wet, wet strengthening of the paper is necessary to prevent disintegration. The addition of wet strength agents plays an important role for a large number of paper grades, including paper bags, bank note paper, map paper, packaging paper, and especially, the whole range of sanitary papers such as towel paper, toilet paper, and tissue paper.¹

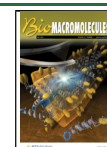
Several different types of polymers have been used throughout the history of papermaking to achieve a high tensile index of paper under wet conditions. The earliest wet strength agents were formaldehyde resins, which are simple, inexpensive, and can be produced on a large scale. In such systems, precursors formed from urea or melamine with formaldehyde are cross-linked under acidic conditions upon

dehydration. In this process, methylol ($-\text{CH}_2\text{OH}$) groups form methylene ($-\text{CH}_2-$) or methylene ether ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) bridges between urea or melamine moieties.² While the material cross-links and becomes thus insoluble, the interaction with the paper is usually mostly physical and it is assumed that no reaction with the cellulose fibers occurs. The drawbacks of these wet strength agents are a high need of energy due to the curing process, acidic processing conditions that can damage the machinery due to enhanced corrosion, and a relatively high amount (1–5%) of free formaldehyde,

Received: February 26, 2021

Revised: March 30, 2021

Published: June 14, 2021



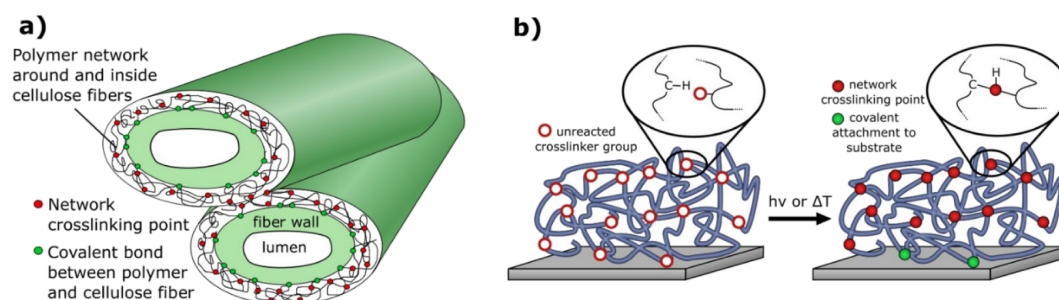
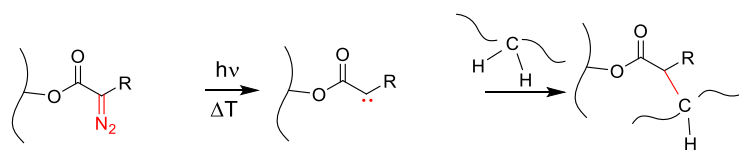


Figure 1. Wet strengthening of paper substrates with CHic-able copolymers. (a) Schematic illustration of the polymer distribution around and inside the cellulose fiber wall after cross-linking. The cellulose fibers are covalently connected through the polymer network. (b) Schematic illustration of the polymer network formation by photochemically or thermally activated CHic reactions.

Scheme 1. Cross-Linking Mechanism for a Diazoester-Type Cross-Linker, Reacting through a Carbene Intermediate



which remains in the resins and consequently in the paper, posing potentially a health and safety risk.³

The most widely used wet strength additives today are generated by alkaline curing, poly(aminoamide)-epichlorohydrin (PAE) being the most important example. PAE resins contain a secondary amine in the polymer backbone, which reacts with an epichlorohydrin to form a tertiary amino chlorohydrin. This intermediate is in equilibrium to the actual reactive species, a 3-hydroxy-azetidinium ring, as discovered by NMR investigations.⁴ The 3-hydroxy-azetidinium ring further reacts mainly in two ways. Reaction with another amine of the backbone results in cross-linking of the polymer, while reaction with carboxyl groups from the paper fiber results in covalent attachment of the resin to the paper.^{2,5} Interestingly, instead of the highly abundant hydroxyl groups, only carboxylic acid groups react with the 3-hydroxy-azetidinium ring.^{6,7} While having outstanding wet strength properties, PAE resins have also some disadvantages. Besides a rather poor recyclability, the chemicals used in the process are highly hazardous to health and the environment, and especially, the halogenated organic substances in the process require energy- and labor-intensive work-up of the wastewater produced. Additionally, the applied polycations and remaining unreacted functional groups like epoxides can strongly and non-specifically interact or even react with contacting substances such as proteins in analytical paper devices.

Due to the abovementioned drawbacks of the conventional wet strength agents, there is a steady effort in the scientific community toward the development of new additives to improve the wet strength of paper. In a non-polymeric approach by Ichiura et al., a filter paper was treated with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride.⁸ After recovering the ionic liquid and washing the paper sample, an increase in the tensile index and the wet strength of the paper could be measured. In a recently published approach by Mangiante et al., cellulose fibers were alkyne-functionalized in the first step and later coupled to PEG molecules via click-chemistry through end-functionalized azide moieties.⁹ The presence of PEG grafts led to an increase in tensile and tear

strength properties in the wet state. In an attempt to tackle the poor recyclability of the common PAE-modified paper, Yang et al. produced PAE-loaded microgel particles. Comparison of the wet-peel adhesion between usual PAE and the PAE-loaded microgels showed the same strength after lamination.¹⁰ Through exposure to a reductive dithiothreitol solution, the strength of the laminate formed by the microgels could be decreased, while the strength of the common PAE laminates remained unchanged.

An alternative approach to fabricate paper with a high wet strength based on photochemical reactions was first introduced by Jocher et al. in 2015.¹¹ CH-insertion cross-linking (CHic) reactions of benzophenone units were used to cross-link poly(*N,N*-dimethylacrylamide-*co*-4-benzoylphenyl-2-methacrylate) [p(DMAA-*co*-MABP)-copolymers], which had been applied to a paper sheet from an aqueous solution. Simultaneous to cross-linking, reactions between the benzophenone units of the polymer and CH-bonds from the cellulose fibers occur and the polymer additive is covalently attached to the paper fibers (Figure 1). UV-light at 254 nm or 365 nm can be used to initiate the CHic reaction. Benzophenone reacts through a biradicaloid triplet state formed upon photo activation. The oxygen centered radical abstracts a hydrogen from a nearby CH-bond leaving a carbon radical at this group, which is now able to recombine with the carbon radical of the benzophenone unit in order to generate a new carbon-carbon bond.¹² A significant increase in the relative wet strength of up to 14% was achieved even at a low comonomer content of 1% MABP and a small amount of polymer of only 1% in relation to the dry fiber.

In addition to benzophenone, a number of other functional groups incorporated as comonomers have been described that are capable to undergo CHic.^{13–15} For diazoesters, a carbene intermediate is formed after thermal- or photochemical-induced activation through loss of nitrogen. Most carbenes exist in a singlet state and carry out a concerted CH-insertion reaction, according to the mechanism postulated by Doering and Prinzbach.¹⁶ In a transition state, a three-membered ring is formed between the carbene and a nearby CH-bond, resulting

in the formation of a new carbon–carbon bond and a migration of the hydrogen atom of the involved CH-bond. The necessary activation energy in order to form the carbene intermediate depends on the stability of the diazo group, strongly influenced by the moiety R (Scheme 1).

In this paper, we describe the use of *N,N*-dimethylacrylamide (DMAA) containing copolymers containing diazoester groups for increasing the wet strength of paper. The copolymers are coated onto the paper in a soaking process followed by thermal activation of the diazo groups. In previous publications, it has been shown that this process leads to carbene formation and simultaneous cross-linking of the copolymer and surface-attachment to any organic surface such as the paper studied here. We investigate the immobilization behavior both on cellulose model surfaces and on standard paper. We examine the distribution of the polymer on the paper fibers and study the mechanical properties of unmodified and modified paper under dry and wet conditions.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. All solvents and chemicals used in this work were purchased from Merck, Carl Roth, Fluka or TCI and were used as received unless stated otherwise. All water used throughout the experiments was deionized unless stated otherwise. 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (V-70) was purchased from Fujifilm Wako chemicals.

Polymer Synthesis. In a typical polymerization process, DMAA (after removal of the stabilizer) and the chosen cross-linker [1-(4-(methacryloyloxy)butyl)-3-methyl-2-diazomalonat (MAz) or 2-(2-diazo-2-phenylacetoxy)ethyl methacrylate (PEDAz)] were dissolved under a nitrogen atmosphere in *N,N*-dimethylformamide (DMF). The monomer concentration varied between 0.5 and 1.5 mol·L⁻¹, depending on the desired molecular weight. 0.1 mol % Azobis(isobutyronitrile) or 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (V-70) was added, the solution was degassed through at least three freeze–thaw cycles, and polymerization was carried out for 18 h at 60 °C for p(DMAA-*co*-MAz) and 30 °C for p(DMAA-*co*-PEDAz), respectively. The polymer was purified either through repeated precipitation (3x) in diethylether or dialysis in ethanol (MWCO = 3.5 kDa). Polymers were obtained with a *M_n* between 30 and 80 kg·mol⁻¹. A summary of all polymers used in this work can be found in Supporting Information (Table S1). Two approaches were used to incorporate fluorescence markers. In one approach, 2-aminoethyl methacrylate hydrochloride (AEMA; 1 mol %) was dissolved in 1 mL DMF together with 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (3 mol %) for deprotonation. The formed precipitate was filtered off, and the remaining solution was added to the monomer solution. Polymerization was carried out, as described above. After the polymerization, rhodamine B isothiocyanate (0.02 mol %) was added to the still warm solution and stirred for at least 3 h. To remove unattached rhodamine B, the polymer solution was dialyzed in ethanol until the washing solution remained colorless. Afterward, the polymer was precipitated in diethylether and dried under high vacuum. In few cases, 4-aminostyrene (AmS) was used instead of AEMA. However, better copolymerization is achieved using a methacrylate moiety instead of a styrene group. In a second approach, rhodamine B methacrylate (RhoBMA) was synthesized, according to the literature,¹⁷ and copolymerized with DMAA and a diazoester comonomer, as described above. Representative ¹H NMR data for the calculation of the cross-linker content can be found in Supporting Information (see Figures S4 and S5).

Cellulose Model Surface. In order to fabricate cellulose films, microcrystalline cellulose (Avicel PH-101) was dissolved in *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)/LiCl through prior activation in H₂O following a procedure described by Dupont.¹⁸ In the first step, 1 g of microcrystalline cellulose was activated in H₂O (5 mL) at 40 °C for

60 min. Solvent exchange was performed through filtration and resuspension first in methanol (2x, 5 mL, 45 min), and then in DMAc (2x, 5 mL, 45 min). The activated cellulose was added to a solution of 7 wt % LiCl in DMAc (50 mL) and stirred overnight until a clear solution was obtained. The solution was stored at 5 °C under nitrogen until further use. For cellulose film preparation, the fabricated cellulose stock solution was diluted to 1 wt % and spin-coated (3000 rpm, 60 s) on silicon substrates, which were prior surface-modified with 1-(3-(chlorodimethylsilyl)propyl)-3-methyl-2-diazomalonat (MAz-silane),¹³ through storage of blank silicon substrates in a solution of MAz-silane in toluene (50 μM) with a catalytic amount of triethylamine (NEt₃). Directly after spin-coating, the substrates were dried on a heating plate at 120 °C for 30 min. The dry cellulose film was covalently attached to the silicone substrate via CHic between the MAz-silane and the cellulose. The substrates were washed in deionized water for 30 min and dried and stored at room temperature.

Characterization Methods. Contact angles were measured using an OCA20 device (Data-Physics GmbH, Germany). Water drops of 5 μL were placed on the surface. To determine advancing and receding angles, water was added or removed to the droplet at a rate of 0.5 μL·s⁻¹, respectively. The procedure was captured on video, and the last frames before droplet movement started were evaluated.

IR spectra were acquired on a BioRad Excalibur FTS 3000 spectrometer in the wavenumber ranging from 4000 to 400 cm⁻¹ and a resolution of 4 cm⁻¹, using two-sided polished silicon substrates. Spectra evaluation was performed with Varian Resolutions Pro.

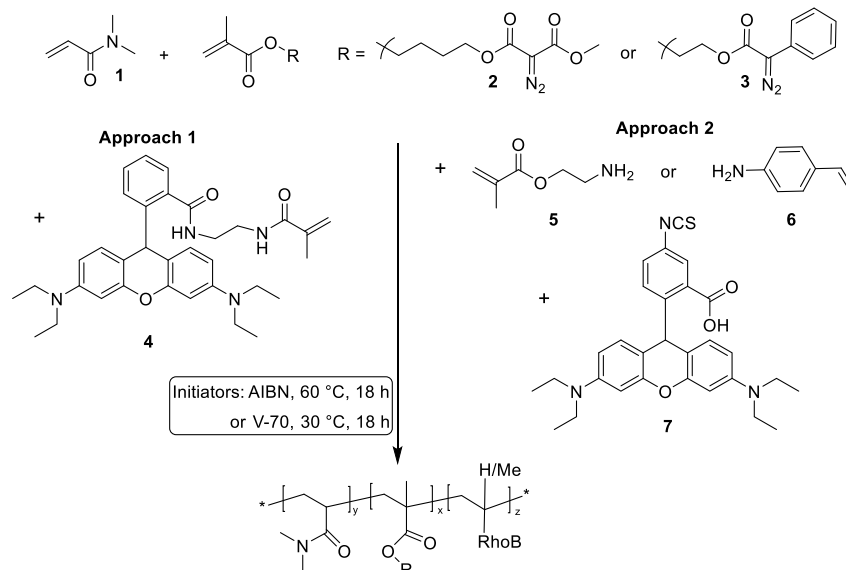
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data were collected using a PerkinElmer PHI 5600 with Mg Kα radiation. For survey scans in the range between 0 and 1200 eV, the step width was 0.8 eV with a pass energy of 187.85 eV and a step time of 100 ms. For detail scans, a step width of 0.06 eV and a pass energy of 23.50 eV were used. The angle between the sample surface and detector was set to 45°.

Atomic force microscopy (AFM) measurements were performed with an AFM-Nanowizard4 from JPK. All AFM images were collected in the tapping mode (AC mode). PPP-NCH-W sensor tips from nanosensors were used with a resonance frequency of 298 kHz. Gwyddion 2.55 software was used for processing the images, and surface roughness was calculated with the Gwyddion "Statistical Parameters" tool on an area of 1 μm × 1 μm.

Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC) on an Agilent 1100 system with WinGPC scientific (v6.20) software from Polymer Standard Service (PSS, Mainz). A refractive index (RI) detector was used for polymer detection. Separation was carried out from a solution of 1.0 g·L⁻¹ with a flow rate of 1 mL·min⁻¹. Dibutylhydroxytoluene was used as an internal standard, and the system was calibrated with PMMA standard samples, which were received from PSS. DMAA-copolymer samples were measured in DMF with dissolved LiCl (3 g·L⁻¹) on a GRAM column.

Pulp and Handsheet Preparation. The laboratory-engineered paper samples used in this work were prepared from either bleached eucalyptus sulfate pulp [median fiber length (length-weighted): 0.76 mm; curl: 15.9%; fibrillation degree: 5.1%; fines content: 9.1%] or cotton linter pulp [median fiber length (length-weighted): 0.79 mm; curl: 12.9%; fibrillation degree: 1.8%; fines content: 19.6%] and had both grammages of 80 ± 2 g·m⁻². The samples were prepared with a Rapid Köthen Sheet Former according to DIN 54358 and ISO 5269/2. No fillers or additives were applied to the paper samples prior to use.

Determination of Gel Contents. For gel content experiments, polymer layers were prepared on the cellulose model surfaces with a thickness of 100–150 nm by dip-coating from chloroform (20 mg·mL⁻¹). The polymer films were cross-linked, and the substrates were cleaned via Soxhlet extraction with ethanol overnight. The film thickness was determined with ellipsometry before and after the washing step using a multiple angle laser ellipsometer (SE 400adv, SENTECH instruments GmbH), with a HeNe-laser (λ = 633 nm) at an angle of incidence of 70° from the surface normal. For refraction indices, *n* = 1.54 was used for DMAA-copolymers and *n* = 1.47 for the cellulose surface.¹⁹ A mean value was determined by measuring three

Scheme 2. Terpolymer Synthesis of DMAA (1), MAz (2) or PEDAz (3), and a Rhodamine B Moiety^a

^aTwo different approaches were used to incorporate the fluorophore. Approach 1: Copolymerization with RhoBMA (4). Approach 2: Copolymerization with AEMA (5) or AmS (6) and subsequent post polymerization modification with rhodamine B isothiocyanate (7).

spots per sample. The ratio between the thicknesses after/before washing represents the gel content.

Fluorescence Measurements. From rhodamine B containing copolymers, ethanol or water solutions ($c = 20\text{--}30\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) were prepared, and paper sheets were soaked in the solutions and dried. To determine the amount of bound polymer, the fluorescence was measured before and after Soxhlet extraction with ethanol. For each parameter set, an average value was calculated from three replicas. Fluorescent microscopy images were taken with a Nikon Eclipse TS100 and a Nis Elements BR software. A SOLA SE II from Lumencor was used as the LED light source. To detect the rhodamine B dyes, a G2A filter cube from Nikon was used. Images were taken with an illumination time of 100 ms, a pixel depth of 16-bit, and without binning. The light intensity was set as high as possible without reaching pixel oversaturation at the beginning of the measurement and kept constant throughout the experiment. Images were analyzed with ImageJ software.²⁰ The mean pixel value was determined for each separate image, and the relative fluorescence was calculated for all samples after the following equation.

$$\text{Relative fluorescence} = \frac{\text{mean pixel value after washing}}{\text{mean pixel value before washing}} \quad (1)$$

Standard deviations were calculated from three replicas per data point. Additionally, a systematic error is added to this value due to changing environmental conditions.

Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM). For confocal laser scanning microscopy (CLSM) measurements, samples were stained in an aqueous Calcofluor White M2R solution (100 μM , pH = 10.6) for 15 min and dried overnight. CLSM image data were collected at Life Imaging Center (LIC) in the Center for Biological Systems Analysis (ZBSA) of the Albert-Ludwigs-University Freiburg on a Zeiss LSM880 microscope. Samples were embedded in Immersol 518 F, covered with a 170 μm thick coverslip, and imaged with an oil-immersion Zeiss Plan-Apochromat 40 \times /1.4 objective. Fluorescence emissions of Calcofluor White M2R and rhodamine B were excited with 405 nm and 561 nm lasers, respectively. Z-stacks of the samples were collected using a slice thickness of 0.45 μm and a pixel dwell time of 2.05 μs . For data collection, a ZEN Black 2.3 Software was used. The data were analyzed with Imaris5.5 and shown in the blend mode. For cross-sectional analysis of modified paper samples, a

polyurethane resin consisting of an aliphatic polyisocyanate (Desmodure 3200), a polyol (Albodur 956), and a catalyst (TIB Kat 318) in the ratio of 1:1:5 $\times 10^{-4}$ was used to embed the samples. After curing overnight, samples were cut into 120 μm slices using a microtome. For confocal investigation, the prepared slices were immersed with Type F Immersion liquid from Leica and measured using a Leica TCS SP8. Calcofluor White was excited at 405 nm, and rhodamine B-labeled copolymer was excited at 561 nm. Images were acquired and processed within Leica Application Suite X. Images were acquired with a water-immersion Leica HC PL APO CS2 63 \times /1.20 objective and a pixel dwell time of 1.2 μs .

Tensile Measurements. For tensile measurements, paper samples from eucalyptus sulfate were cut into pieces of 1.5 \times 12 cm and conditioned in a climate room (23 $^{\circ}\text{C}$, 50% r.h.) before the dry weight of the samples was determined gravimetrically. All following steps were also carried out in the climate room to secure a constant water content in the paper. The cut paper samples were soaked with an aqueous polymer solution (30 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) for 1 min and left to dry overnight. The next day, the sample weight was determined again before the samples were cross-linked thermally for 40 min at 130 or 160 $^{\circ}\text{C}$ in a UF110 from Memmert for p(DMAA-co-PEDAz) or p(DMAA-co-MAz), respectively. Afterward, unbound copolymer was removed through extraction with cold water for 30 min. After repeated extraction for four times, the samples were dried overnight and the weight of the now extracted samples was determined a last time. The samples were flattened through pressing with about 7.2 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$ for 30 min prior to the tensile measurements. To prepare PAE-modified reference samples, the unmodified paper was impregnated in a solution of 1 or 5 wt % Giluton 20XP, respectively. Afterward, the samples were dried and cross-linked at 93 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min.

Dry and wet tensile strength of the paper samples was determined as an average of at least five samples, according to DIN ISO 1924-2 with a Zwick Z1.0 and a 1 kN or a 20 N load cell, respectively. For the measurement, the software testXpert II V3.71 (ZwickRoell GmbH & Co. Kg) was used. For the wet tensile measurements, the samples were submerged in water for 5 min. Afterward, the samples were lightly blotted with a tissue paper to remove excess water. From dry and wet tensile indices, the relative wet strength was calculated after the following equation.

$$\text{Rel. wet strength} = \frac{\text{wet tensile index}}{\text{dry tensile index}} \cdot 100 \quad (2)$$

The dry and wet tensile indices are calculated after the following equation

$$\text{tensile index} = \frac{F_{\text{max}}}{b \times \text{grammage}} \cdot 1000 \quad (3)$$

Here, F_{max} is the maximum force at break in Newton, b is the width of the sample in mm, and the grammage of the paper is given in g m^{-2} .

RESULTS AND DISCUSSION

To enhance the wet strength of paper substrates, diazo groups containing copolymers were thermally attached and cross-linked employing a CHic technique. To this, copolymers were generated from a hydrophilic matrix monomer dimethylacrylamide (DMAA, **1**) and a diazoester cross-linker monomer, namely, either MAz (**2**) or PEDAz (**3**) (Scheme 2). Two different diazoester moieties are chosen in this study for their variable activation energies. While both cross-linkers are known to become activated to carbenes which subsequently undergo a CHic reaction, the temperature windows for the activation are slightly different. While PEDAz can be activated at lower temperatures compared to MAz, it comes at the cost of a lower thermal stability. However, when PEDAz-containing copolymers are kept in the refrigerator, long-term storage over several months is possible. To avoid that side reactions occur during polymer formation, the synthesis of p(DMAA-co-PEDAz) is performed using the initiator V-70 at a temperature of 30 °C. Since fluorescence analysis plays an important role in this work, two different approaches were used to incorporate fluorophores into the copolymers. For CLSM analysis, RhoBMA (**4**) was synthesized, according to the literature,¹⁷ and terpolymerized with DMAA and the chosen diazoester monomer. As RhoBMA is known to switch between a closed, non-fluorescent spiroamide form and an open fluorescent form, it is not suitable for quantitative fluorescence analysis. For this purpose, another terpolymer was synthesized, consisting of DMAA, a diazoester monomer, and AEMA (**5**) or AmS (**6**). In post polymerization modification, rhodamine B isothiocyanate (**7**) can be attached to the terpolymer via a nucleophilic attack of the primary amine function from AEMA or AmS and the isothiocyanate function of the rhodamine B moiety.

Due to its highly complex structure, most methods normally applied to monitor the kinetics of polymer network formation cannot be applied to paper substrates. To perform a study of the cross-linking behavior, first a planar cellulose model surface was prepared on a silicon wafer. To this, a solution of microcrystalline cellulose in DMAc/LiCl was prepared and spin-coated onto the wafer surfaces to yield a thin, planar film. In that way, polymer network formation and the formation of covalent bonds between cellulose and the applied copolymer can be monitored with well-established thin film analytical methods.

Cellulose model surfaces obtained by spin-coating from a 1 wt % solution of microcrystalline cellulose in DMAc/LiCl had a thickness of about 20 nm ± 3 nm. XPS investigations before and after washing the samples with deionized water demonstrate that LiCl, which is present in the cellulose solution, can be removed in the extraction process completely (see Figure S1, Supporting Information). IR spectra of the

produced films (see Figure S2, Supporting Information) exhibit absorption bands typical for cellulose^{21,22} with adsorption bands at 3430, 2900, 1157, and 1067 cm^{-1} indicating the presence of crystalline and amorphous regions in the cellulose model surface. The AFM measurements (see Figure S3, Supporting Information) show no preferential orientation of the crystals and that the surfaces obtained were rather smooth with a root-mean-square surface roughness of about 4 nm (measured on a square of 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$).^{23,24} Finally, the advancing contact angle of the cellulose films was determined to be $36^\circ \pm 2^\circ$. For all samples, the receding angles were determined to be 0° as there is always a water layer left on areas previously covered by the aqueous droplet. The characterization data of the model surfaces were all in agreement with the results of Eriksson, who followed a similar procedure.²³

To demonstrate the chemical compatibility between the CHic-able copolymers and cellulose and in order to monitor polymer network formation, gel content measurements were carried out on cellulose model surfaces similar to polymer network formation on the surface of a silicon substrate.^{14,25} In Figure 2, such gel content experiments are shown for both the

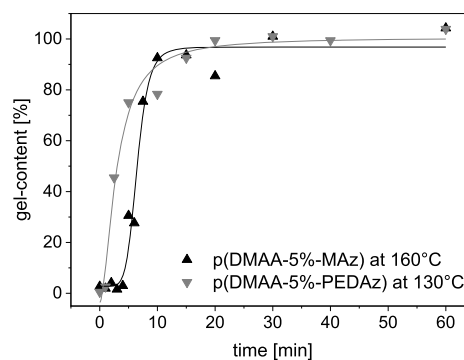


Figure 2. Gel content experiments of p(DMAA-5%-MAz) and p(DMAA-5%-PEDAz) on a cellulose model surface. The copolymers were cross-linked in the oven at 160 °C or 130 °C, respectively. Polymer films of about 100 nm were produced via dip-coating from a polymer solution in CHCl_3 (20 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) and a dip-coating speed of 100 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Unbound polymer was washed away via Soxhlet extraction in EtOH. The solid lines are a guide to the eye.

p(DMAA-5%-MAz) and p(DMAA-5%-PEDAz) polymers. The copolymers were cross-linked in an oven either at 160 °C or 130 °C, depending on the respective polymer. The activation temperatures were chosen according to the half-life time of the cross-linkers.¹³ For both copolymers, cross-linking is fast and full gelation can be reached in less than 10 min heating time. It should be noted that in control experiments where copolymers are employed without cross-linker units, the copolymer is largely washed away during the extraction step. Since the diazo copolymers stay completely attached to the cellulose surface during the extraction step, it is concluded that covalent bonds are formed between the polymer network and the cellulose substrate as a result of the CHic reaction.

Copolymer Attachment to Cotton Linter Paper. The cross-linking behavior of DMAA-copolymers to paper was investigated via fluorescence microscopy. The experiment is designed in a way to obtain results analogous to the gel content experiments described above. To evaluate the cross-linking performance and polymer attachment to the cellulose fibers,

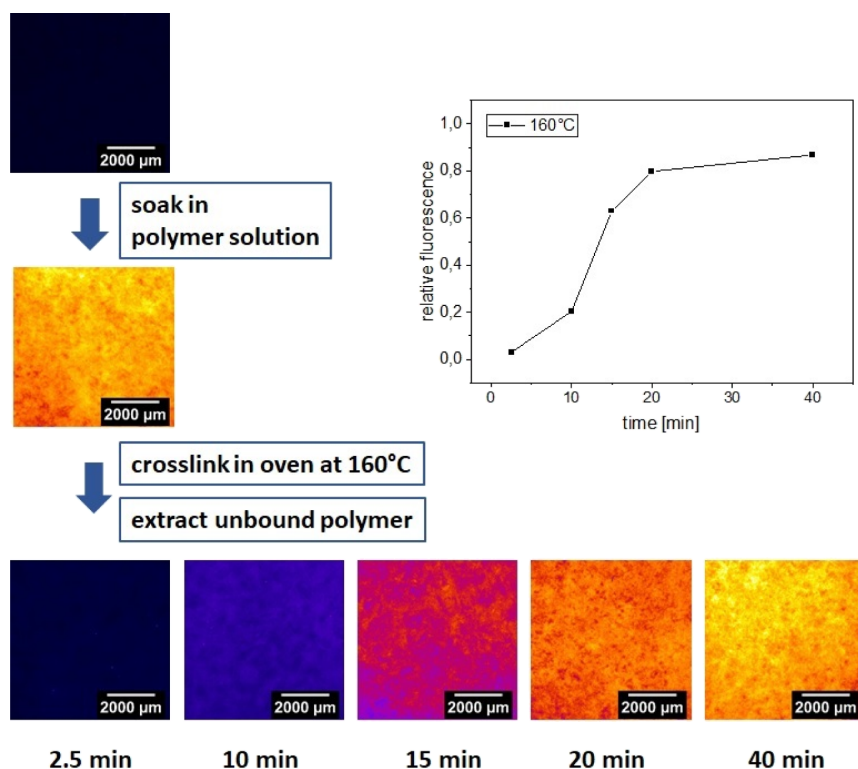


Figure 3. Fluorescence images of Roth15A paper modified with p(DMAA-5%-MAz-AmS-RhoB), cross-linked in the oven at various times, and washed via Soxhlet extraction in ethanol. Fluorescence images are taken with a pixel depth of 16-bit, and the minima and maxima of the look up table were set to 2500 and 35,000, respectively. Calculated relative fluorescence data from the mean gray value of the images are shown in the graph.

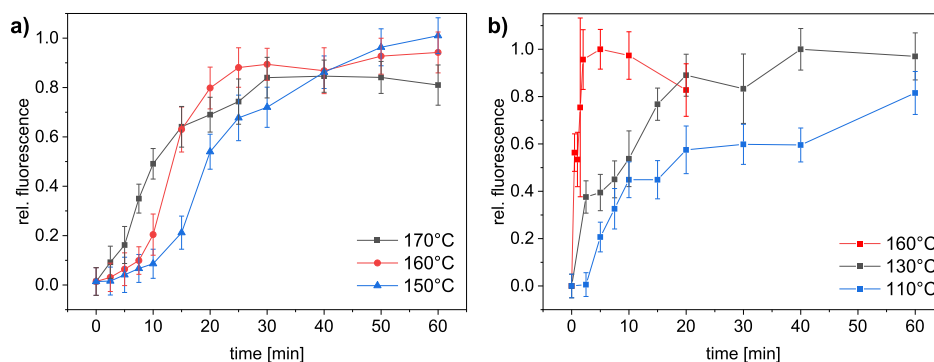


Figure 4. Fluorescence measurements of copolymer immobilization at paper surfaces. (a) p(DMAA-5%-MAz-AmS-RhoB) attached to the Roth 15A filter paper after heating to temperatures between 150 and 170 °C. (b) p(DMAA-5%-PEDAz-AEMA-RhoB) attached to cotton linter paper (grammage = 80 g·m⁻²) thermally between 110 and 160 °C. The polymer was introduced to the paper via soaking the particular polymer solution from EtOH (20 mg·mL⁻¹). Unbound polymer was removed via Soxhlet extraction in EtOH. Data are normalized.

the amount of polymer in the paper was measured via fluorescence microscopy. p(DMAA-5%-MAz-AmS-RhoB) or p(DMAA-5%-PEDAz-AEMA-RhoB) was applied to paper through a soaking process from a solution in ethanol and drying at ambient conditions. After drying, the paper samples were cross-linked in the oven, and the fluorescence was measured. Afterward, the samples were thoroughly washed via Soxhlet extraction in ethanol, and the fluorescence was measured again. The ratio between fluorescence before and after the washing process is evaluated from analyzing the mean gray values of the fluorescence images (eq 1). Note, the

applicability of fluorescence microscopy analysis to quantify the amount of covalently bound polymers to paper fibers has been shown in previous studies.^{26,27} Figure 3 shows the relative fluorescence of samples prepared in the same way after varying activation times. It can be seen that after a few minutes of induction period, the amount of polymer in the sample increases strongly and goes into saturation after a longer heating time.

More results of fluorescence experiments for samples prepared at different temperatures and using two polymers, which can be activated in two different temperature windows,

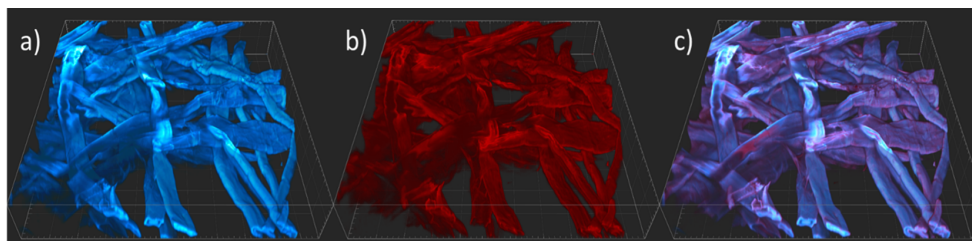


Figure 5. CLSM images of the eucalyptus sulfate paper modified with p(DMAA-3%-PEDAz-RhoBMA). (a) Cellulose fibers stained with Calcofluor White, excited at 405 nm. (b) Channel displaying p(DMAA-3%-PEDAz-RhoBMA), excited at 561 nm. (c) Overlay of channel (a,b). Images were measured in oil at a magnification of 40 \times and a slice thickness of 0.45 μm . The data are visualized with Imaris 5.5 and displayed in the blend mode. Edge length = 213.8 μm .

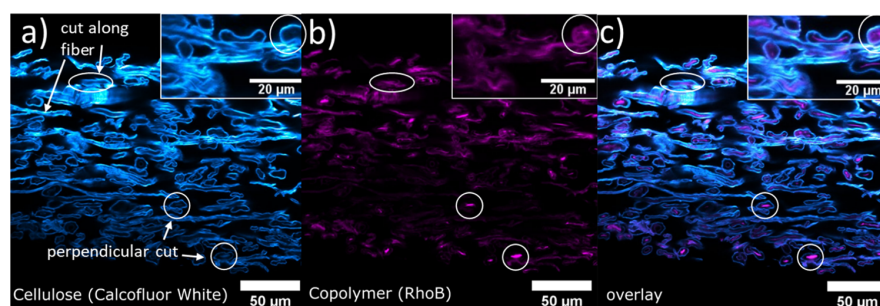


Figure 6. CLSM cross-sectional images of an embedded paper sample, with the fluorescently labeled p(DMAA-3%-PEDAz) applied out of H_2O . The images show the cellulose fibers stained by Calcofluor White (a), rhodamine B-labeled p(DMAA-3%-PEDAz) (b), and an overlay of the images (a,b) (c). Each inset shows a magnification to highlight the spatial distribution of the copolymer across the fiber width, especially inside the fiber wall. Some fibers with polymer inside the fiber wall or lumen are highlighted with a white circle.

are shown in Figure 4. Additional gravimetric experiments under controlled conditions at 23 $^{\circ}\text{C}$ and 50% RH were in good agreement with the fluorescence data and confirmed that the amount of the attached polymer reached over 90% of the deposited material (see Figure S6, Supporting Information). For the experiments shown in Figure 4a, a p(DMAA-5%-MAz-AmS-RhoB) copolymer was attached to the standard filter paper at temperatures between 150 and 170 $^{\circ}\text{C}$. As expected, increasing the reaction temperature leads to a faster copolymer attachment. A comparison to the gel content experiment on cellulose model surfaces, as shown in Figure 2, reveals that the polymer attachment to paper is a little slower compared to full gelation of a polymer film on a flat silicon substrate. The reason for this is likely that while heat transfer through the silicon wafer is very fast, paper is a poor thermal conductor and the thermal contact of slightly wavy paper to the hot substrate is also probably less. Therefore, the paper samples need more time to heat up to the required cross-linking temperature.

The relative fluorescence of a p(DMAA-5%-PEDAz-AEMA-RhoB) copolymer cross-linked thermally at temperatures between 110 and 160 $^{\circ}\text{C}$ is shown in Figure 4b. Here, essentially the same trends are observed as described for the MAz-copolymer; however, much lower temperatures are sufficient to achieve polymer immobilization. If applied in the same temperature window as p(DMAA-co-MAz), p(DMAA-co-PEDAz) is quantitatively attached in less than 5 min. Slightly lower error bars for p(DMAA-co-MAz) compared to p(DMAA-co-PEDAz) indicate the abovementioned higher thermal stability during polymer storage and processing and thus easier handling.

Copolymer Distribution. For a better understanding of the modification process, the spatial distribution after the

modification with the copolymer is investigated via CLSM.^{26,28} For this purpose, a rhodamine B fluorophore was introduced during polymer synthesis through addition of RhoBMA as a third monomer in the polymerization solution, additionally to DMAA and the cross-linker. The cellulose fibers were fluorescently labeled through modification with Calcofluor White in order to be able to visualize the fibers and compare them to the signal obtained from the copolymer. Calcofluor White was chosen for staining as it is known to have a high binding capacity toward polysaccharides and was applied for cellulose staining before.^{29,30} The sample was measured in oil with a magnification of 40 \times , and a z-stack was collected with a slice thickness of 0.45 μm . Results for the eucalyptus sulfate paper modified with p(DMAA-3%-PEDAz-0.25% RhoBMA) are shown in Figure 5. A comparison between the z-stack of the stained cellulose fibers (Figure 5a) and the signal of the rhodamine B moiety incorporated into the polymer (Figure 5b) reveals that both channels look nearly identical. Hence, it is concluded that the copolymer is homogeneously distributed all over the cellulose fibers. The overlay of images from the Calcofluor White and rhodamine B signals (Figure 5c) confirms that the polymer adsorbs directly on/in the fiber and does not accumulate in the free space between fibers or at fiber–fiber crossings.

Additionally, the same modified paper samples were embedded in an epoxy-resin to cut thin cross sections that are analyzed by confocal microscopy. This procedure allows additional insights into the spatial polymer distribution inside and around the cellulose fiber wall, as shown in Figure 6. Again, the cellulose fibers are made visible through labeling with Calcofluor White (Figure 6a) in order to compare them to the polymer signal. While the majority of the fibers is cut

perpendicular to the fiber direction, some fibers are cut along the fiber direction. Excitation at 561 nm (rhodamine B channel) (Figure 6b) demonstrates that the copolymer is not only adsorbed on the outside of the fiber wall but also inside the lumen and the cell wall. The overlay in Figure 6c helps to locate the position of the copolymer inside the fibers. Out of many fibers, few with a high amount of polymer inside the lumen are highlighted with a white circle. The fiber highlighted in the insets is a representative example for a high polymer content in the fiber wall.

Tensile Properties. For mechanical characterization, the tensile properties of eucalyptus sulfate papers modified with p(DMAA-3%-MAz) or p(DMAA-3%-PEDAz) were measured in the dry and wet state. To this, modified eucalyptus sulfate paper samples were prepared by a procedure described earlier.^{11,27} In brief, the paper samples were cut into strips of 1.5×12 cm and soaked with an aqueous polymer solution ($c = 30 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). The samples were dried, cross-linked by heating to the appropriate temperature for the desired period of time, and unbound polymer was extracted from the samples with water. The weight of the samples was determined gravimetrically after each step to gain information about the copolymer content in the paper and cross-link efficiency of the process. Detailed gravimetric data are given in Supporting Information (see Table S2). For both copolymers, the relative amount of polymer bound to the paper by the thermally induced cross-linking is about 90%. The rest of the polymer is washed out during the extraction procedures. The absolute amount of the polymer in the paper was in a range of about 10 wt % in relation to the dry paper weight. Tensile measurements for p(DMAA-3%-MAz) and p(DMAA-3%-PEDAz) are shown in Figure 7. Already for the dry tensile indices, a noticeable

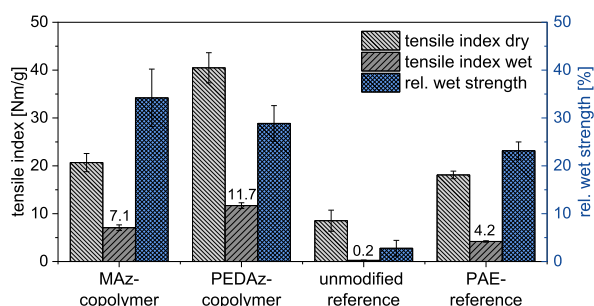


Figure 7. Tensile indices and relative wet strength of modified eucalyptus sulfate paper samples (grammage = $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$). From left to right: modified with p(DMAA-3%-MAz) (11.7 wt %), cross-linked thermally at $160 \text{ }^\circ\text{C}$ for 40 min; modified with p(DMAA-3%-PEDAz) (11.9 wt %), cross-linked thermally at $130 \text{ }^\circ\text{C}$ for 40 min; unmodified reference sample; and modified with PAE (Giluton 20XP) (4.8 wt %).

influence of the attached copolymer can be observed, resulting in a doubling of the dry index for p(DMAA-co-MAz)-modified samples and a fourfold increase of the dry index for p(DMAA-co-PEDAz)-modified samples in comparison to the unmodified reference samples. For the wet strength indices, the influence of the polymer modification is even more significant, leading to an increase of a factor of 30 times and 50 times for p(DMAA-co-MAz) and p(DMAA-co-PEDAz), respectively, compared to the unmodified reference. As the wet tensile indices increase considerably stronger compared to the dry tensile indices, the relative wet strength, which is calculated from the ratio

between the tensile indices of wet and dry samples (see eq 2), increases from about 3% for the unmodified paper up to the high wet strength of over 30%. In order to compare our wet strengthening copolymers with technological standards, an eucalyptus paper sample was modified with a PAE resin (Giluton 20XP) through impregnation and subsequent thermal cross-linking at $93 \text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min. Compared to the unmodified reference, the resulting wet tensile index was significantly increased to values of $4.2 \text{ Nm}\cdot\text{g}^{-1}$. However, in direct comparison with the here described cross-linked DMAA-copolymers, we observed lower values for the wet tensile index. Enhancing the amount of applied PAE resins from 4.8 to 22 wt % does not yield in a significant higher wet strength. Details of these reference studies can be found in Supporting Information (see Table S3 and S4). Note, in technical applications, PAE is commonly applied to the pulp suspension prior to paper sheet formation. Application via impregnation, as performed in this work, was to provide a consistent procedure between the DMAA-copolymers and the PAE resin. In future work, the new CHic-based resins will be applied directly to the pulp suspension and a more thorough comparison to industrially established resins will be conducted.

Finally, when the wet tensile indices between paper samples reinforced with p(DMAA-co-PEDAz) and p(DMAA-co-MAz) polymers are compared, one needs to take into account the difference in the number of cross-linker units per chain as the consequence of the varying molecular weights of the two copolymers. The M_n of p(DMAA-co-PEDAz) ($M_n = 64 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) was higher compared to the one of p(DMAA-co-MAz) ($M_n = 31 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). A polymer chain with a mass of 31 kDa and a cross-linker content of 3% has an average of nine cross-linker units per chain. Accordingly, even if the p(DMAA-3%-MAz) copolymer is sufficiently cross-linked to achieve a nearly full attachment ($\sim 90\%$) to the paper, the cross-link density of the network is still relatively low. Therefore, it swells to a higher degree if brought into contact with water and consequently leads to a lower wet tensile index compared to the samples modified with the higher molecular-weight copolymer p(DMAA-3%-PEDAz). We are aware that cross-linking times and temperatures applied in this work are still higher compared to applied PAE in our reference measurements and higher when compared to technological drying temperatures and times at typical running speed of paper machines. However, especially the aromatic unit of the PEDAz cross-linker offers a variety of potential chemical modifications (e.g., introducing donor or acceptor groups) in order to tune the activation temperature and cross-linking times. Future work will therefore focus on the development of new diazo-cross-linkers based on the PEDAz structure with the aim for further optimization of the activation conditions, and if successful, lowering the cross-linking times to values suitable for large volume technological applications.

CONCLUSIONS

Diazoester group containing copolymers applied to paper or other cellulose material represent a new chemical tool to improve the wet strength of paper. The activation of the diazo groups allows us to induce thermally triggered CHic reactions and simultaneously cross-link the material and achieve covalent binding of the polymers to the cellulose chains. By adjusting the composition of the substituents of the diazogroups (i.e., phenyl vs ester groups), wet strength agents with varying activation temperatures can be generated allowing a variation

of the process conditions. This has an important influence not only on the required energy input but also on the long-term stability of the non-cross-linked prepolymer. CLSM reveals a homogeneous spatial polymer distribution over the cellulose fibers and inside the cellulose fiber wall. The binding of the polymers to the cellulose chains has a strong impact on the wet strength of paper. In the initial experiments, a wet strength of over 30% with respect to the dry strength was achieved with wet strength indices of up to about $12 \text{ Nm}\cdot\text{g}^{-1}$ which means that the wet strength of the modified paper is up to 50 times higher compared to the unmodified paper. As has been shown, these compare favorably to common wet strength agents used in the papermaking industry today and/or procedures described in the literature. In contrast to wet strength additives which are state-of-the art today, the CHic-approach described here employs only high molecular weight, purified polymers, so that no hazardous low-molecular-weight components are left in the paper, which is an inherent insecurity in the case of formaldehyde resins. Additionally, compared to PAE resins, no halogenated organic compounds are involved in the papermaking process and no cationic polymers are employed, rendering the Chic-based process potentially environmentally benign. In further experimental series, it will be elucidated how much wet strength agent needs to be added to achieve a sufficient wet strength and also under which process conditions larger volumes of paper can be coated.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.biomac.1c00249>.

Analysis of cellulose model surface (XPS, Fourier transform infrared spectra, and AFM images); applied copolymers including representative ^1H NMR; verification of relative fluorescence data with gravimetric experiments; and tensile measurements (polymer content, tensile indices, and stress–strain curves) (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Markus Biesalski – *Makromolekulare Chemie und Papierchemie, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt 64287, Germany*; orcid.org/0000-0001-6662-0673; Email: biesalski@cellulose.tu-darmstadt.de

Jürgen Rühle – *Department of Microsystems Engineering (IMTEK), Laboratory for Chemistry & Physics of Interfaces, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg 79110, Germany; Freiburg Institute for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg 79110, Germany*; orcid.org/0000-0002-2534-8228; Email: ruehe@imtek.uni-freiburg.de

Authors

Simon Schölch – *Department of Microsystems Engineering (IMTEK), Laboratory for Chemistry & Physics of Interfaces, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg 79110, Germany; Freiburg Institute for Interactive Materials and Bioinspired Technologies (FIT), Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg 79110, Germany*

Jan-Lukas Schäfer – *Makromolekulare Chemie und Papierchemie, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt 64287, Germany*

Tobias Meckel – *Makromolekulare Chemie und Papierchemie, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt 64287, Germany*

Thomas Brandstetter – *Department of Microsystems Engineering (IMTEK), Laboratory for Chemistry & Physics of Interfaces, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg 79110, Germany*; orcid.org/0000-0002-3991-8295

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.biomac.1c00249>

Author Contributions

⁴S.S. and J.-L.S. contributed equally to this work. The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Funding was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) within the PAK962 project under grant number #405422473. J.R. expresses thanks for partial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Germany's Excellence Strategy—EXC-2193/1—390951807 (*livMatS*). We thank the staff of the LIC of the Albert-Ludwigs-University Freiburg for help with their microscopy resources and the excellent support in image recording and analysis.

■ REFERENCES

- (1) Blechschmidt, J. *Taschenbuch Der Papiertechnik*; Carl Hanser Verlag, 2013.
- (2) Espy, H. H. Mechanism of Wet-Strength Development in Paper: A Review. *Tappi J.* **1996**, *78*, 90–99.
- (3) Ek, M.; Gellerstedt, G.; Henriksson, G. *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 4. Pulping Chemistry and Technology*; Walter de Gruyter, 2009; Vol. 4. DOI: [10.1515/9783110213423](https://doi.org/10.1515/9783110213423).
- (4) Ross, J. H.; Baker, D.; Coscia, A. T. Some Reactions of Epichlorohydrin with Amines. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 824–826.
- (5) Obokata, T.; Isogai, A. The Mechanism of Wet-Strength Development of Cellulose Sheets Prepared with Polyamideamine-Epichlorohydrin (PAE) Resin. *Colloids Surf, A* **2007**, *302*, 525–531.
- (6) Bates, N. A. Polyamide-Epichlorohydrin Wet-Strength Resin. 2. A Study of Mechanism of Wet-Strength Development in Paper. *Tappi* **1969**, *52*, 1157–1162.
- (7) Lindström, T.; Wagberg, L.; Larsson, T. ON THE NATURE OF JOINT STRENGTH IN PAPER – A REVIEW OF DRY AND WET STRENGTH RESINS USED IN PAPER MANUFACTURING. *13th Fundamental Research Symposium, Cambridge, September 2005*, No. September, 2005.
- (8) Ichiura, H.; Hirose, Y.; Masumoto, M.; Ohtani, Y. Ionic Liquid Treatment for Increasing the Wet Strength of Cellulose Paper. *Cellulose* **2017**, *24*, 3469–3477.
- (9) Mangiante, G.; Alcouffe, P.; Gaborieau, M.; Zeno, E.; Petit-Conil, M.; Bernard, J.; Charlot, A.; Fleury, E. Biohybrid Cellulose Fibers: Toward Paper Materials with Wet Strength Properties. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *193*, 353–361.
- (10) Yang, D.; Sotra, A.; Pelton, R. H. Switching off PAE Wet Strength. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2019**, *34*, 88–95.

- (11) Jocher, M.; Gattermayer, M.; Kleebe, H.-J.; Kleemann, S.; Biesalski, M. Enhancing the Wet Strength of Lignocellulosic Fibrous Networks Using Photo-Crosslinkable Polymers. *Cellulose* **2015**, *22*, 581–591.
- (12) Prucker, O.; Naumann, C. A.; Rühle, J.; Knoll, W.; Frank, C. W. Photochemical Attachment of Polymer Films to Solid Surfaces via Monolayers of Benzophenone Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8766–8770.
- (13) Kotrade, P. F.; Rühle, J. Malonic Acid Diazoesters for C–H Insertion Crosslinking (CHic) Reactions: A Versatile Method for the Generation of Tailor-Made Surfaces. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 14405–14410.
- (14) Schuh, K.; Prucker, O.; Rühle, J. Surface Attached Polymer Networks through Thermally Induced Cross-Linking of Sulfonyl Azide Group Containing Polymers. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9284–9289.
- (15) Zunker, S.; Rühle, J. Photo-Crosslinking of Thioxanthone Group Containing Copolymers for Surface Modification and Bioanalytics. *Macromolecules* **2020**, *53*, 1752–1759.
- (16) von E. Doering, W.; Prinzbach, H. Mechanism of reaction of methylene with the carbon-hydrogen bond. *Tetrahedron* **1959**, *6*, 24–30.
- (17) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M. Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318.
- (18) Dupont, A.-L. Cellulose in Lithium Chloride/N,N-Dimethylacetamide, Optimisation of a Dissolution Method Using Paper Substrates and Stability of the Solutions. *Polymer* **2003**, *44*, 4117–4126.
- (19) Zhang, G.; Zhang, H.; Zhang, X.; Zhu, S.; Zhang, L.; Meng, Q.; Wang, M.; Li, Y.; Yang, B. Embedding graphene nanoparticles into poly(N,N'-dimethylacrylamine) to prepare transparent nanocomposite films with high refractive index. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21218.
- (20) Schneider, C. A.; Rasband, W. S.; Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671–675.
- (21) Ciolacu, D.; Ciolacu, F.; Popa, V. I. Amorphous Cellulose – Structure and Characterization. *Cellul. Chem. Technol.* **2011**, *45*, 13–21.
- (22) Nelson, M. L.; O'Connor, R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, *8*, 1325–1341.
- (23) Eriksson, J.; Malmsten, M.; Tiberg, F.; Callisen, T. H.; Damhus, T.; Johansen, K. S. Enzymatic Degradation of Model Cellulose Films. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 99–106.
- (24) Kontturi, E.; Tammelin, T.; Österberg, M. Cellulose-model films and the fundamental approach. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1287–1304.
- (25) Körner, M.; Prucker, O.; Rühle, J. Kinetics of the Generation of Surface-Attached Polymer Networks through C, H-Insertion Reactions. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2438–2447.
- (26) 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*, 73–88.
- (27) Böhm, A.; Gattermayer, M.; Trieb, C.; Schabel, S.; Fiedler, D.; Miletzky, F.; Biesalski, M. Photo-Attaching Functional Polymers to Cellulose Fibers for the Design of Chemically Modified Paper. *Cellulose* **2013**, *20*, 467–483.
- (28) 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*, 2179–2187.
- (29) Herth, W.; Schnepf, E. The Fluorochrome, Calcofluor White, Binds Oriented to Structural Polysaccharide Fibrils. *Protoplasma* **1980**, *105*, 129–133.
- (30) Bidhendi, A. J.; Chebli, Y.; Geitmann, A. Fluorescence Visualization of Cellulose and Pectin in the Primary Plant Cell Wall. *J. Microsc.* **2020**, *278*, 164–181.

4.3 Untersuchung der Adsorptions- und Transporteigenschaften des photovernetzenden Copolymers in Cellulosefasernetzwerken

In diesem Abschnitt werden weitere Untersuchungen mit dem photovernetzenden Copolymer als Nassfestmittel für Papier beschrieben, die auf den vorherigen Ergebnissen aufbauen. Dabei sollen offen gebliebene Fragen aus der ersten Veröffentlichung in Cellulose 2021 in Kapitel 4.1 geklärt werden, wie etwa: Welchen Einfluss hat die Menge an Copolymer auf die physikalischen Eigenschaften?; Lässt sich das Adsorptions- und Transportverhalten des Copolymers im Cellulosefasernetzwerk detailliert beschreiben?; Ist es möglich, mit diesem Wissen den Transport und im nachgelagerten Schritt die Vernetzung gezielt zu steuern und welche Eigenschaften ergeben sich daraus für die modifizierten Papiere?; Kann dieses Wissen für die Herstellung von einlagigen stimuli-responsiven Papieraktoren verwendet werden?

Zunächst sollte die Frage beantwortet werden, welchen Einfluss die Menge an Copolymer auf die Verteilung des Copolymers in den Papieren hat, wenn dieses gelöst in di. H₂O bzw. IPA mit variierenden Konzentrationen imprägniert wird. Dazu wurde eine Reihe an Lösungen vorbereitet (5-55 mg mL⁻¹) und die Papiere analog zur ersten Veröffentlichung imprägniert. Hierbei wurde der Copolymergewichtsanteil erneut gravimetrisch bestimmt und es zeigte sich, dass dieser linear mit der Konzentration der Lösungen ansteigt (1,1-15,1 wt% für di. H₂O bzw. 0,4-15,0 wt% für IPA), wobei die IPA-modifizierten Proben eine leicht niedrigere Aufnahme des Copolymers bei vergleichbarer Konzentration zeigten. Dies wurde auf das signifikant unterschiedliche Quellungsverhalten von Papier in den beiden Lösungsmitteln zurückgeführt, welches in Kapitel 4.1 bereits thematisiert wurde. Zusammengefasst führt di. H₂O zu einer signifikant höheren Quellung von Cellulosefasern, wodurch mehr Copolymer aus der Lösung in die Papierproben transportiert wird, verglichen mit den IPA-Lösungen. Von den so hergestellten Papierproben wurden dünne Querschnitte vorbereitet und am CLSM untersucht. Die in der ersten Veröffentlichung in Cellulose 2021 beobachteten Phänomene der örtlichen Verteilung in Abhängigkeit des Lösungsmittels konnten bei Analyse dieser Aufnahmen bei allen betrachteten Konzentrationen und Copolymeranteilen bestätigt werden. Des Weiteren wurde die Verteilung des Copolymers in z-Richtung der Papiere genauer betrachtet und festgestellt, dass eine homogene Verteilung erst bei ausreichend hoher Konzentration bzw. Copolymergewichtsanteil erreicht werden kann. Hierbei wurde beobachtet, dass eine homogene Verteilung aus di. H₂O bereits bei einer Konzentration von ca. 30 mg mL⁻¹ erreicht werden konnte, während bei IPA die Konzentration auf ca. 50 mg mL⁻¹ erhöht werden musste. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Copolymer während der Trocknung des Lösungsmittels im Fasernetzwerk transportiert wird. Hierbei existieren keine ausreichend großen attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Fasern und dem Polymer, welche die Makromoleküle an einem Transport hindern. Die steigende Homogenität der Verteilung des Copolymers in z-Richtung wurde darauf zurückgeführt, dass die Polymerlösung mit steigender Konzentration eine steigende Viskosität aufweist.^[223] Bei der Trocknung werden die gelösten Makromoleküle vom verdunstenden Lösungsmittel durch das Fasernetzwerk zur Oberfläche transportiert, wobei der Reibungswiderstand, welcher mit der Viskosität zusammenhängt, diesem Transport entgegenwirkt. Bei ausreichend hoher Viskosität ist der Transport durch das Fasernetzwerk stark verlangsamt, wodurch die steigende Homogenität mit steigender

Konzentration erklärt werden kann.

Die Adsorption und der Transport von Polymeren in Cellulosefasernetzwerken ist ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Faktoren und wurde in der Literatur bereits vielfältig untersucht.^[142,143,149,224–226] Hierbei lag der Fokus jedoch auf geladenen Makromolekülen, wodurch das Adsorptions- und Transportverhalten durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den geladenen Cellulosefasern beeinflusst wurde. Studien, die das Adsorptionsverhalten von ungeladenen Makromolekülen, wie dem in dieser Arbeit verwendeten photovernetzbaaren P(DMAA-co-MABP), untersuchen, sind dagegen seltener.^[162,224] In dieser Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten und die Wechselwirkungen zwischen Cellulosefasern und ungeladenem Polymer genauer untersucht. Hierfür wurden Papiere mit einer Copolymerlösung imprägniert und nach einer definierten Trocknungszeit gefriergetrocknet. Dies ermöglichte, den Trocknungs- und damit einhergehend den Transportprozess innerhalb der Papiere zu stoppen, bevor das Copolymer durch Bestrahlung mit UV-Licht im Fasernetzwerk vernetzt wurde. Nach Anfärben und Einbetten der Proben wurden am CLSM Querschnittsbilder aufgenommen, mit denen die Verteilung des Copolymers in der z-Ebene analysiert wurde. Direkt nach der Imprägnierung zeigten die Aufnahmen, dass das Copolymer homogen über den gesamten Papierquerschnitt verteilt vorlag. Eine Erhöhung der Trocknungszeit führte zu einem fortschreitenden Transport des Copolymers zur Außenseite des Fasernetzwerkes. Hieraus war ersichtlich, dass, analog der im letzten Abschnitt aufgestellten Hypothese, keine attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Fasern und dem Copolymer bestehen. Die gelösten Makromoleküle werden beim Trocknungsprozess mit dem Lösungsmittel transportiert, bis die Konzentration über dem kritischen Punkt liegt, und die Moleküle an einer Stelle im Fasernetzwerk ausfallen. Durch den signifikant höheren Dampfdruck von IPA kann erklärt werden, dass die Trocknung des Copolymers in IPA gelöst signifikant schneller ablief, verglichen mit der Trocknung aus di. H₂O. Aus IPA war bereits nach fünf Minuten kein (signifikanter) Transport des Polymers im Fasernetzwerk zu erkennen, während dies aus di. H₂O erst nach 45 Minuten beobachtet werden konnte. Auf Grundlage der zuvor durchgeführten Experimente wurden im nächsten Schritt Papiere mit einer veränderten Behandlungsmethode modifiziert, die eine definierte Verteilung des Polymers im Fasernetzwerk ermöglichen sollte. Dafür wurden Papiere mit einer höheren Grammaturn von 150 und 200 g m⁻² mit dem Copolymer gelöst in di. H₂O (34 mg mL⁻¹) und IPA (48 mg mL⁻¹) imprägniert. Der Unterschied zu der zuvor verwendeten Modifikation bestand im Trocknungsprozess. Hierbei wurden die Papiere auf einer Teflonplatte anstelle eines Siebes getrocknet, wobei für die aus di. H₂O imprägnierten Proben zusätzlich eine erhöhte Trocknungstemperatur von 120 °C gewählt wurde. Nach der Trocknung wurde die UV-Vernetzung, Extraktion und Anfertigung der CLSM-Aufnahmen im Querschnitt analog zu den zuvor hergestellten Proben durchgeführt. Unabhängig von der Grammaturn zeigten die Aufnahmen, dass das Copolymer definiert als Gradient im Bereich der Oberseite (bei Trocknung nach oben zeigende Seite des Papiers) vorlag. Bei Verwendung von IPA war die Gradientenausbildung verglichen mit der Imprägnierung aus di. H₂O deutlich definierter. Im vorherigen Abschnitt wurde beschrieben, dass hohe Konzentrationen zu einem verlangsamten Transport und zu einer homogenen Verteilung des Polymers in z-Ebene führen. Die hier beobachteten definierten Gradienten können mit der modifizierten Behandlungsmethode erklärt werden. Die Trocknung auf einer Teflonplatte führte dazu, dass die Verdunstung des Lösungsmittels zur Unterseite signifikant eingeschränkt war, und somit der Transport des Copolymers im Fasernetzwerk

verstärkt zur Oberseite hin stattfand. War das Copolymer in di. H₂O gelöst, musste ebenfalls eine erhöhte Temperatur bei der Trocknung verwendet werden, damit die signifikant erhöhte Viskosität durch die erhöhte Verdunstungs- und damit einhergehend höhere Transportgeschwindigkeit ausgeglichen werden konnte.

Die Ergebnisse der Zug-Dehnungsmessungen im trockenen und nassen Zustand bestätigten die Ergebnisse der ersten Veröffentlichung in Cellulose 2021: Copolymerlösungen aus IPA führen zu einer höheren Trockenfestigkeit (64 für IPA vs. 53 N m g⁻¹ für di. H₂O) bei vergleichbarem Anteil Copolymer (15 wt%), während die Nassfestigkeit nur mit Lösungen aus di. H₂O signifikant gesteigert werden kann (12 für di. H₂O vs. 3,1 N m g⁻¹ für IPA). Eine weitere interessante Beobachtung war, dass sowohl die Trocken- als auch die Nassfestigkeit linear mit Erhöhung des Copolymeranteils anstieg und innerhalb des betrachteten Bereichs kein Plateau für die Zugfestigkeiten beobachtet wurde. Bezüglich der Verteilung von festigkeitssteigernden Additiven in Papier und der daraus resultierenden Eigenschaften wurde bisher wenig geforscht.^[123,142,143] Die Kombination der Ergebnisse der Zug-Dehnungsmessungen und der Analyse der örtlichen Anbindung zeigte, dass die Verstärkung eines Fasernetzwerks möglich ist, obwohl das Copolymer nicht homogen über die gesamte Papierdicke verteilt vorliegt.

Zuletzt wurden erste Untersuchungen durchgeführt, in denen die Verwendung der zuvor hergestellten Papiere mit definierten Polymergradienten als luftfeuchtigkeitsresponsive *soft robots* evaluiert werden sollte. Bislang existieren wenige veröffentlichte Studien zu papierbasierten Aktoren, in denen das Papier nicht nur Trägermaterial sondern integraler Bestandteil des Aktors ist, der die Bewegung aktiv beeinflusst.^[179–181] Um die luftfeuchtigkeitsresponsive Bewegung der Papieraktoren zu untersuchen, wurde eine Kammer mit definierter Luftfeuchtigkeit verwendet, in welcher die Papiere aufrecht an einer Seite fixiert wurden, und die Auslenkung bei verschiedener Luftfeuchtigkeit mit einer Kamera von oben beobachtet wurde.

Die Experimente zeigten, dass Papiere mit dem Copolymer aus IPA eine signifikant größere Auslenkung aufwiesen (35 mm) verglichen mit denen aus di. H₂O imprägnierten (9 mm), wenn die Luftfeuchtigkeit von 90 auf 20 % RH gesenkt wurde. Als Hypothese für das beobachtete Verhalten wurde vermutet, dass das Polymer ein quellbares Netzwerk im Papier ausgebildet hat, welches im ersten Quellungsschritt in die Makroporen zwischen den Fasern quillt und im nächsten Schritt bei der Desorption zu einem Schrumpfen und Zusammenziehen des Fasernetzwerkes führen kann. Des Weiteren fand die Bewegung in Richtung der Polymerseite statt. Wird der Papieraktor als zweilagiges System betrachtet, mit einer polymermodifizierten und einer unmodifizierten Lage, führt das Zusammenziehen des Netzwerkes zu einer Verkürzung dieser Lage, woraufhin der Aktor eine Bewegung in diese Richtung ausführt. Diese Hypothese erklärt ebenfalls die signifikant geringere Auslenkung der aus di. H₂O imprägnierten Proben, da das Polymernetzwerk dort, wie zuvor gezeigt, deutlich homogener zwischen, in und auf den Fasern verteilt vorliegt. Verglichen dazu sammelt sich das Polymer bei den Proben aus IPA vermehrt in Form von Agglomeraten zwischen den Fasern an. Das Quellen und Zusammenziehen dieser Polymeragglomerate könnte größere Auswirkungen auf die Gesamtfaserstruktur ausüben, wodurch die unterschiedlichen Auslenkungen entstehen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden die IPA-Proben in weiteren Versuchen auf die Wiederholbarkeit dieser Auslenkung hin untersucht. In sechs Zyklen konnte die Reproduzierbarkeit der Auslenkung des Papieraktors beobachtet werden, wobei die Auslenkung in Richtung der ursprünglichen Form mit steigender Anzahl an Zyklen stetig

abgenommen hat. Diese Hysterese wurde damit erklärt, dass durch vermehrtes Quellen und Trocknen von Cellulosefasern deren Morphologie beeinflusst wird.^[195] Des Weiteren wurden eine plastische Deformation bei hoher Luftfeuchtigkeit und irreversible Veränderungen im Hydrogelnetzwerk für die Erklärung der abnehmenden Auslenkung herangezogen.

Die durchgeführten Arbeiten zeigen, dass es mit Hilfe des photovernetzenden Copolymers möglich ist, multifunktionale Papiere herzustellen, die zum Beispiel als einlagige *soft robots* mit stimuli-responsiven Eigenschaften und gleichzeitiger erhöhter Trocken- und Nassfestigkeit verwendet werden können.

Mein Beitrag zur Veröffentlichung bestand in der Herstellung der verwendeten Laborpapiere, sowie der Copolymeren. Die Modifizierung der Laborpapiere mit den Copolymeren aus verschiedenen Lösemitteln mit unterschiedlichen Konzentrationen, die Transportuntersuchungen des Copolymers beim Trocknen sowie alle durchgeführten Zug-Dehnungsmessungen, CLSM-Aufnahmen und die Aktorik-Experimente wurden ebenfalls eigenständig von mir durchgeführt und ausgewertet.

Die Ergebnisse von Abschnitt 4.3 sind in *biomimetics* veröffentlicht:

J.-L. Schäfer, T. Meckel, S. Poppinga, M. Biesalski **Chemical Gradients in Polymer-Modified Paper Sheets—Towards Single-Layer Biomimetic Soft Robots**, *biomimetics*, 2023, 8, 1.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, kann aber in elektronischer Form auf der Webseite der Zeitschrift dieses Artikels (DOI: doi.org/10.3390/biomimetics8010043) eingesehen werden.

Publiziert von *MDPI* unter der Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) License

Article

Chemical Gradients in Polymer-Modified Paper Sheets—Towards Single-Layer Biomimetic Soft Robots

Jan-Lukas Schäfer ¹, Tobias Meckel ¹, Simon Poppinga ² and Markus Biesalski ^{1,*}

¹ Department of Chemistry, Macromolecular Chemistry & Paper Chemistry, Technical University of Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany

² Department of Biology, Botanical Garden, Technical University of Darmstadt, Schnittspahnstraße 10, 64287 Darmstadt, Germany

* Correspondence: markus.biesalski@tu-darmstadt.de; Tel.: +49-6151-1623721

Abstract: Biomimetic actuators are typically constructed as functional bi- or multilayers, where actuating and resistance layers together dictate bending responses upon triggering by environmental stimuli. Inspired by motile plant structures, like the stems of the false rose of Jericho (*Selaginella lepidophylla*), we introduce polymer-modified paper sheets that can act as soft robotic single-layer actuators capable of hygro-responsive bending reactions. A tailored gradient modification of the paper sheet along its thickness entails increased dry and wet tensile strength and allows at the same time for hygro-responsiveness. For the fabrication of such single-layer paper devices, the adsorption behavior of a cross-linkable polymer to cellulose fiber networks was first evaluated. By using different concentrations and drying procedures fine-tuned polymer gradients throughout the thickness can be achieved. Due to the covalent cross-linking of polymer with fibers, these paper samples possess significantly increased dry and wet tensile strength properties. We furthermore investigated these gradient papers with respect to a mechanical deflection during humidity cycling. The highest humidity sensitivity is achieved using eucalyptus paper with a grammage of 150 g m⁻² modified with the polymer dissolved in IPA (~13 wt%) possessing a polymer gradient. Our study presents a straightforward approach for the design of novel hygroscopic, paper-based single-layer actuators, which have a high potential for diverse soft robotic and sensor applications.

Keywords: cellulose; fiber; sheet; polymer adsorption; humidity actuated devices; directed transport; wet strength; biomimetics

Citation: Schäfer, J.-L.; Meckel, T.; Poppinga, S.; Biesalski, M. Chemical Gradients in Polymer-Modified Paper Sheets—Towards Single-Layer Biomimetic Soft Robots. *Biomimetics* **2023**, *8*, 43. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8010043>

Academic Editor: Jinyou Shao

Received: 22 December 2022

Revised: 10 January 2023

Accepted: 12 January 2023

Published: 18 January 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

During recent years, a variety of biomimetic, self-sufficient, and functionally robust actuators have been developed for applications in, e.g., soft robotics, medicine, and architecture (reviewed by [1,2]). They are based on an interplay of several material layers, which react differentially to environmental stimuli such as changes in humidity. By this, they represent functional analogies to natural actuators such as pinecones, which open when it is dry (entailing seed dispersal by wind) and close when it is wet (thereby keeping the seeds safe). This behavior of the cones is rendered possible by the differential swelling and shrinking properties of the functionally relevant tissue layers inside the individual pinecone scales [3,4]. The mentioned biomimetic compliant mechanisms, which function without the need for typical hinges as otherwise found in rigid-body-mechanisms [5], can be constructed from a multitude of different natural and/or technical materials systems (reviewed by [6]).

In this context, paper materials offer a variety of benefits as they are fully recyclable and originate from biogenic polymeric resources. Due to its nature, paper can be used as a versatile platform for a variety of applications, such as microfluidic devices like lateral flow assays for the rapid detection of different molecules in analytes [7,8], devices for

sensing strain, gas, and humidity [9,10], and self-actuated devices that are driven by changes in temperature, light, or humidity [11,12]. Most of these soft robotic devices are fabricated by modifying the paper with, e.g., stimuli-responsive polymers, small molecules, or inorganic particles in order to achieve the desired properties [13]. Techniques that are commonly used for fabrication include printing, handwriting, coating, impregnation, precipitation, and grafting polymerization. However, studies where paper is used as an integral, motion-inducing, and influencing part of the soft robot and not only as a carrier and/or substrate are very rare [14–16].

The mechanical properties, in particular the wet strength, are important parameters for humidity-actuated devices. Combining spatially resolved multifunctional modifications in the paper that lead to self-actuation properties and at the same time increase the wet strength would be highly beneficial but have not been reported to the best of our knowledge yet.

Dry and wet strength agents are commonly applied in the wet end of industrial paper making, i.e., mixed with the fiber pulp suspension before the fibers are laid down in a non-woven fashion. Here, the amount of additive can be controlled by adjusting the concentration of the additive in the feed [17]. The development of the dry tensile strength of paper with an increasing amount of added cationic polyacrylamide (CPAM) in the wet end is a well-studied phenomenon that can be described with a saturation curve (see, e.g., [18]). The spatial distribution of CPAM in the fiber network and the fibers themselves and the resulting tensile properties have been investigated on macroscopic and microscopic scales [19,20]. It was observed that CPAM added in the wet end (internal application) or by impregnation (external application) was homogeneously distributed throughout the paper thickness. However, for the single- and double-sided coatings, CPAM is only enriched at the top surface or both at the top and the bottom surfaces, respectively, with less in the bulk. The dry tensile properties also varied with the application procedure, showing a plateau for the wet end application, as described above. Remarkably, the same plateau was not observed for impregnation or the application by coating, where the tensile index values increased throughout the whole investigated range of CPAM addition. For the widely used wet strength agent polyamidoamine epichlorohydrin (PAE), similar saturation curves and plateauing wet tensile values were found in a number of studies, e.g., [21–23]. Obokata and Isogai [21] investigated the internal and external addition of PAE to paper samples but were unable to observe any differences in wet tensile strengths, which, however, might be attributable to their small sample size. Attempts have been made to study the spatial distribution of PAE in paper sheets; however, these were constrained by spatial resolution due to the use of FT-IR spectroscopic imaging [24] or transmitted light microscopy [25]. Therefore, the focus was primarily on the spatial distribution on the macroscopic scale until now.

The diffusion of macromolecules inside the pores of cellulosic fibers has been studied extensively and is regarded as quite complex [18,26–28]. However, uncharged polymers have not been the focus of these studies. Horvath et al. [29] showed that the adsorption kinetics of native (uncharged) dextran is significantly influenced by the molecular weight. Furthermore, they conclude that, as the diffusion of polymers in a porous medium is governed by a reptation-like process, this dependence can be explained by hydrodynamic interactions of macromolecules with the pore wall. Hoffmann et al. [26] investigated the adsorption of the uncharged cellulose derivative methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) into samples of unmodified cotton (fibers) and found relatively little adsorption in comparison to macromolecules with multiple cationic or anionic charges. One possible explanation mentioned in their work is that the MHEC adsorption is impacted primarily by hydrogen bonding and hydrophobic interactions, while the adsorption of charged macromolecules is governed by electrostatic interactions and the release of counterions in the (charged) cellulosic material.

Recently, the fabrication of Janus-type paper with fine-tuned silica gradients across the paper thickness was reported [30]. The gradients were achieved by utilizing a thermal

drying step with directed evaporation. Based on these findings it can be assumed that the adsorption of an uncharged polymer in solution in a fiber network can be controlled by adjusting the application parameters. By precisely choosing the temperature and concentration during application, the transport of the solvent and the adsorbent can be controlled and distinct gradients throughout the paper thickness achieved. Any modification of paper fibers, and in particular if fibers are being cross-linked as discussed above, can change the mechanical properties of the resulting material. The tensile properties of inhomogeneously distributed strength additives; however, have only been the focus of a few studies (see [19,20]). However, for any development of soft robotic single-layer paper devices that exhibit humidity-activated deflection, thereby mimicking systems from nature, it is of utmost importance to also investigate and understand how gradient modification of paper sheets affects the tensile properties.

In our previous study [31] we showed that the spatial distribution of an uncharged photo-cross-linkable copolymer is significantly influenced by the choice of solvent used in the modification step. This was mainly attributed to the different abilities of the solvents to swell cellulose fibers, as reported by [32]. Furthermore, the tensile properties also differed depending on the spatial distribution. This copolymer system opens the possibility to gain more insight into the mechanisms of the adsorption and transport of uncharged macromolecules inside a fiber network, which has, to the best of our knowledge, not been the focus of previous studies.

In the present contribution, we extend our previous findings by assessing the adsorption dynamics of the photo-cross-linkable copolymer. For this, eucalyptus paper samples were modified with the copolymer from solutions of H₂O and isopropanol (IPA) with different concentrations, afterward assessing the macroscopic spatial distribution throughout the thickness of the samples. Additionally, freeze-drying was used to analyze the transport of the polymer in the fiber network during drying. The dry and wet tensile properties of the modified paper samples were analyzed, compared, and discussed. Finally, the first attempts were made to construct a paper-based single-layer actuation device that shows stimuli-responsive behavior in changing relative humidity environments. A model is proposed that explains the observations and enables the prediction of the behavior of (specifically) designed single-layer paper actuators in the future.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The chemicals and solvents used were purchased from Merck, Alfa Aesar, Alberdingk Boley, Fisher Scientific, Fluka, Covestro, and TIB Chemicals, respectively. Unless otherwise specified, they were used as received. For sample modification by impregnation and the extraction procedure pure distilled water was used, which is denoted as H₂O in the following.

2.2. Copolymer Synthesis

The two photo-cross-linking copolymers poly(dimethylacrylamide-co-4-benzoylphenyl-2-methacrylate-co-rhodamineB-methacrylic acid (P(DMAA-co-MABP-co-RhBMA)) and poly(dimethylacrylamide-co-4-benzoylphenyl-2-methacrylate (P(DMAA-co-MABP)) were synthesized according to our previous work [31]. In brief, the monomers 4-benzoylphenyl methacrylate (MABP) and rhodamine B methacrylamide (RhBMA) were prepared according to literature and subsequently copolymerized with the matrix monomer N,N-dimethylacrylamide (DMAA). ¹H-NMR (see Figure S1 for supporting information) was used to analyze the chemical structure and estimate the ratio of the monomers, which was observed to be about 97.7 mol% of the matrix DMAA, and 2.3 mol% of MABP and RhBMA, respectively.

The molar mass was analyzed by size exclusion chromatography (SEC) with a GRAM VS/GRAM linear 10 HS/100 μL (DMF 0.002 LiCl) column and a narrowly dispersed

poly(methyl methacrylate) standard. This analysis showed that the copolymer had a number average molecular weight of around $M_n = 31,000 \text{ g mol}^{-1}$ ($\bar{D} \sim 5.7$). The copolymer was stored inside a plastic container in a refrigerator at $6 \text{ }^\circ\text{C}$ until further use.

2.3. Model Paper Handsheet Preparation

Hand sheets for testing and modification were lab-engineered using bleached eucalyptus sulfate pulp (median fiber length (length-weighted): 0.76 mm ; curl: 15.9% ; fibrillation degree: 5.1% ; fines content: 9.1%). The paper samples having a grammage of 80 ± 1.6 , 150 ± 3.0 and $200 \pm 4.0 \text{ g m}^{-2}$, respectively, were prepared using a Rapid-Köthen sheet former according to DIN 54358 and ISO 5269/2 (REF: ISO 5269-2:2004(E), Pulps—Preparation of Laboratory Sheets for Physical Testing—Part 2: Rapid Köthen method, 2004.) In order to prevent any influence on the physical properties other than that of the copolymer, no additives or filler materials were used. Prior to impregnation, the paper was conditioned for at least 24 h under standard conditions ($23 \text{ }^\circ\text{C}$, $50\% \text{ r.h.}$).

2.4. Impregnation of Paper Samples with Copolymer

The copolymer application by impregnation of paper samples was described in our previous work [31]. In brief, the paper samples ($120 \times 15 \text{ mm}$) were individually weighed before the procedure (m_{before}), impregnated in the copolymer solution with the desired concentration and solvent (dist. H_2O (H_2O) or isopropanol (IPA)) dried overnight, pressed to achieve flat samples, illuminated by UV-light (Newport 1000W Oriel Flood Exposure Source, $\lambda = 365 \text{ nm}$; energy density $E = 16 \text{ J cm}^{-2}$), extracted with cold H_2O , dried overnight and pressed again, before being acclimated under climate-controlled conditions ($23 \text{ }^\circ\text{C}$ and $50\% \text{ r.h.}$). After tensile testing, the torn samples were dried in an oven at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ overnight and stored under climate-controlled conditions for a minimum of 7 days. Afterward, the weight of each paper sample was determined individually (m_{after}) and the adsorbed amount of copolymer in relation to the weight of the unmodified paper samples was determined:

$$\text{---}, \quad (1)$$

In order to analyze the copolymer transport during drying, paper samples ($15 \times 15 \text{ mm}$) were impregnated in copolymer solutions of two different solvents, H_2O and IPA with concentrations of 3.9 mg mL^{-1} and 17 mg mL^{-1} , respectively. After impregnation, the samples were freeze-dried in $1. \text{ N}_2$ to stop the drying process after varying times. Freeze-drying of H_2O -impregnated paper samples was carried out in a commercial freeze dryer (Christ Martin Alpha 1-2 LD (Christ, Osterode, Germany)). In contrast, IPA-impregnated samples were freeze-dried in a flask under a strong vacuum ($p < 10^{-3} \text{ mbar}$) cooled with $1. \text{ N}_2$ from the outside. After freeze-drying, the samples were treated according to the procedure described above after the impregnation and drying step.

2.5. Characterization of Modified Paper Sheets by Fluorescence Confocal Laser Scanning Microscopy

The preparation of paper samples for fluorescence confocal laser scanning microscopy (CLSM) was done in accordance with our previous work [31]. In brief, paper sheets were stained in a $100 \text{ } \mu\text{M}$ aqueous Fluorescent Brightener 28 (FB) solution for ten minutes, consecutively washed in H_2O and dried overnight. Embedding was carried out using a commercially available polyurethane system consisting of an aliphatic polyisocyanate (Desmodur N3200), a polyol (Albodur 956), and a catalyst (TIB Kat 318) in a ratio of $1:1:5 \times 10^{-4}$. After a few vacuum cycles at room temperature, the embedded samples were cured overnight and consecutively cut into about $100 \text{ } \mu\text{m}$ slices using a microtome. By embedding paper samples and analyzing their cross-section, axial resolution loss is avoided. In addition, the contribution of scatter to the final image quality is greatly reduced. This technique has been used to analyze the spatial modification of paper and the functionalization

of fiber surfaces, where details can be found in recent publications [30,31,33,34]. Confocal recordings were taken with a Leica TCS SP8 (Leica Microsystems, Mannheim, Germany).

2.6. Characterization of Modified Paper Sheets by Tensile Strength Analysis

The physical properties of the paper samples in the dry and wet state were determined as an average of at least five samples according to DIN ISO 1924-2 with a Zwick Z1.0 with a 1 kN and 20 N load cell, respectively, using the software *testXpert II V3.71* (ZwickRoell GmbH & Co. Kg, Ulm, Germany) in a controlled environment with 23 °C and 50% rel. humidity. For wet tensile strength analysis, the paper samples were submerged in H₂O for at least five minutes, after which the excess water was removed by sandwiching between tissue paper, prior to testing analogously. The paper formation industry is using the relative wet strength as an important value, which can be calculated according to this equation:

$$\text{Relative Wet Strength} = \frac{F_{\text{wet}}}{F_{\text{dry}}} \quad (2)$$

The definition of the dry/wet tensile index is shown in the following equation:

$$\text{Dry/Wet Tensile Index} = \frac{F_{\text{wet}}}{F_{\text{dry}}} \cdot \frac{b}{b} \quad (3)$$

Here, F_{max} is the maximum force at the break in N, b is the width of the sample in m, and the grammage of the paper is given in g m⁻².

2.7. Actuation Experiments

Paper samples (120 × 15 mm) of high grammage, namely 150 (~280 μm) and 200 g m⁻² (~350 μm), were impregnated with the copolymer dissolved in H₂O (34 mg mL⁻¹) and IPA (48 mg mL⁻¹) for 1 min. Afterward, the H₂O-impregnated samples were put on a Teflon plate and dried in an oven at 120 °C for 0.5 h. The IPA-impregnated samples were dried lying flat on a Teflon surface without additional heating. After drying the samples were treated in analogy to the procedure described above. These paper samples were subsequently analyzed regarding their actuation behavior in different relative humidity environments.

In Figure 1, the self-built climate box with humidity control (SolGelWay) is shown that was used for the humidity actuation experiments. A consumer camera (Canon EOS 600D) was used to capture images of the samples at varying humidity and rulers for the evaluation of the deflection. In order to rule out any effects of gravity on the deflection, the paper samples were fixed on one end, standing upright during the experiments.

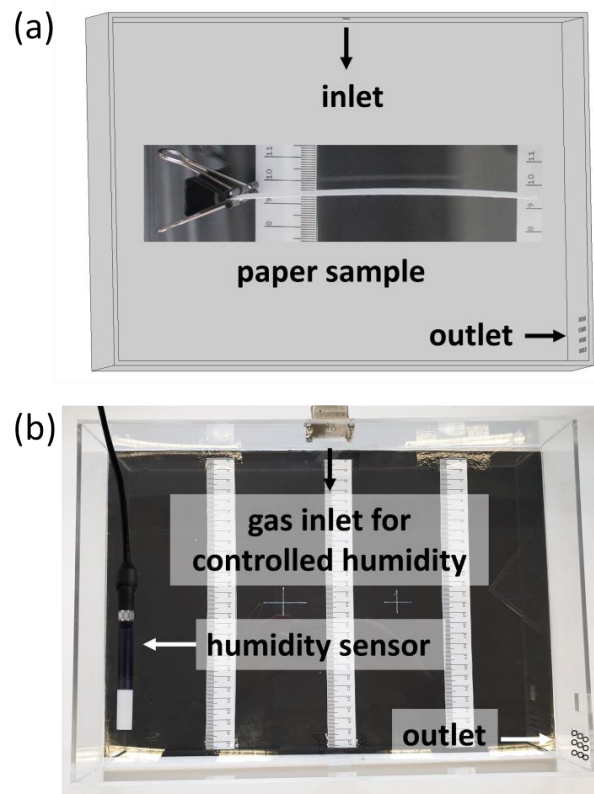


Figure 1. (a) Schematic and simplified sketch of the humidity chamber with the inlet and outlet of the air and a paper sample fixed with a clamp, standing upright in the chamber during humidity actuation experiments; (b) chamber built out of PMMA panels, connected to a humidity controller.

3. Results and Discussion

3.1. Influence of Concentration and Solvent of Copolymer-Solution in Paper Samples on the Copolymer Distribution

First, we investigated the influence of different concentrations of the copolymer solutions from H₂O and IPA on the amount of cross-linked copolymer and the resulting spatial distribution inside the paper samples. For this, a wide range of concentrations was used to impregnate paper sheets with the photo-cross-linkable copolymer out of H₂O and IPA. For each concentration, the amount of deposited copolymer in the samples was measured gravimetrically and the spatial distribution was analyzed via CLSM.

Figure 2 depicts the relative mass increase of the model paper sheets as a function of the concentration and the chemical structure of the copolymer, respectively. The concentration of the dip-coating polymer was chosen between 5 and 55 mg mL⁻¹. Higher concentrations were not studied due to the otherwise resulting high viscosities. With both solvents used, the increase in mass followed a linear relation with increasing polymer concentration, regardless of the solvent used. The observed linear trends are in agreement with previous studies by [35], who observed a linear relationship when impregnating paper samples with PMMA solutions of different concentrations (out of tetrahydrofuran as coating solvent).

However, we also observed that the amount of adsorbed polymer was slightly higher once water was used as a solvent in comparison to IPA. These slight differences in relative weight gain may be explained by the significantly different ability of the solvents to swell cellulose fibers, alluded to earlier. Using a gravimetric approach, El Seoud et al. [32]

determined quantitative values, which show that H₂O (~62.7%) has a significantly higher swelling ability compared to IPA (~4.7%). Therefore, the overall volume taken up by the paper sheet during impregnation is slightly higher in water. Impregnating paper samples out of aqueous copolymer solutions thus leads to a significantly higher uptake of the solution and a higher amount of copolymer that can be adsorbed and cross-linked. The latter thus explains the higher values of relative mass uptake in such samples as shown in Figure 2.

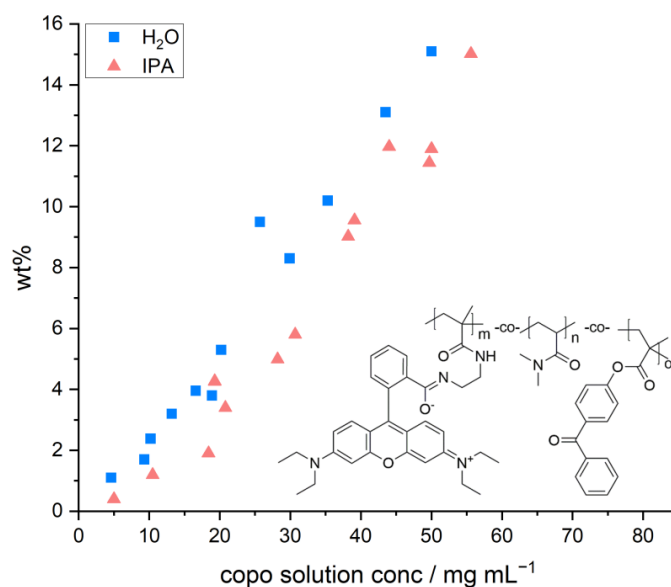


Figure 2. Gravimetrically determined amount of copolymer (compared to the paper dry weight) plotted against the concentration of the copolymer solution used for impregnating the paper samples out of H₂O (blue squares) and IPA (pink triangles), respectively. The schematic structure of the used copolymer poly(dimethylacrylamide-co-4-benzoylphenyl-2-methacrylate-co-rhodamine B-methacrylic acid (P(DMAA-co-MABP-co-RhBMA)) is shown as an inset.

Next, we investigated the spatial distribution of the polymer-impregnated and cross-linked paper samples by cross-section analysis via CLSM. In Figures 3 and 4 the embedded and cut paper samples modified with different amounts of the fiber-cross-linked copolymer by impregnation from H₂O and IPA are shown, respectively. Qualitatively, it seems that a homogeneous copolymer distribution over the z-axis was achievable only at high enough concentrations of the copolymer solution. For the lowest concentrations the majority of the fluorescence signal, indicating the copolymer, was observed in the periphery of the paper samples close to their surfaces. More specifically, the side of the paper facing upwards during the drying and UV-excitation step of the modification procedure exhibits higher amounts of copolymer if compared to the opposite side. If the concentration of the polymer-concentration was increased, this effect vanishes leading to a more homogeneous distribution of the copolymer throughout the samples. Note, the latter was observed regardless of the solvent used in the impregnation step.

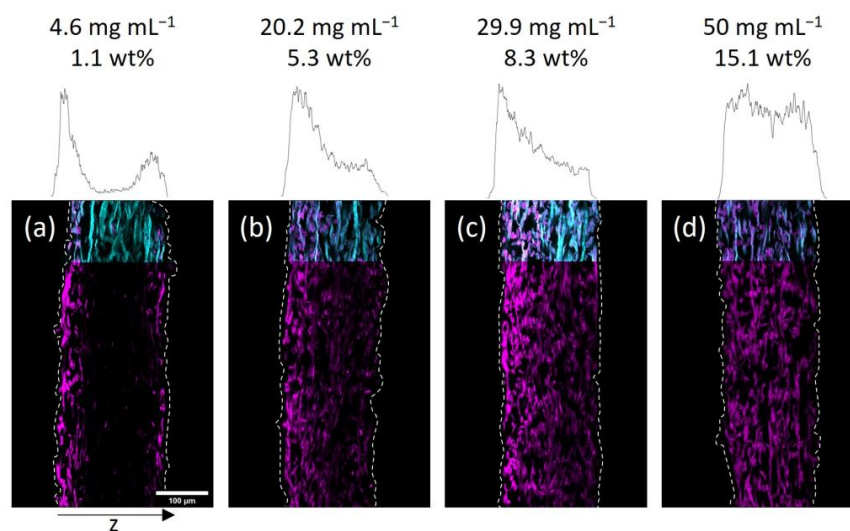


Figure 3. Cross-sections of paper samples modified with the photo-cross-linkable copolymer dissolved in H₂O at different concentrations as indicated, acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with Fluorescent Brightener 28 (FB, cyan color) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The left side of the images corresponds to the side that was facing upwards during the drying and UV-excitation of samples. The z-distribution of the copolymer fluorescence is shown above each cross-section. For easier comparison, the corresponding concentrations of polymer solutions and the gravimetrically determined amount of copolymer are also noted: 4.6 mg mL⁻¹, 1.1 wt% (a); 20.2 mg mL⁻¹, 5.3 wt% (b); 29.9 mg mL⁻¹, 8.3 wt% (c); 50 mg mL⁻¹, 15.1 wt% (d).

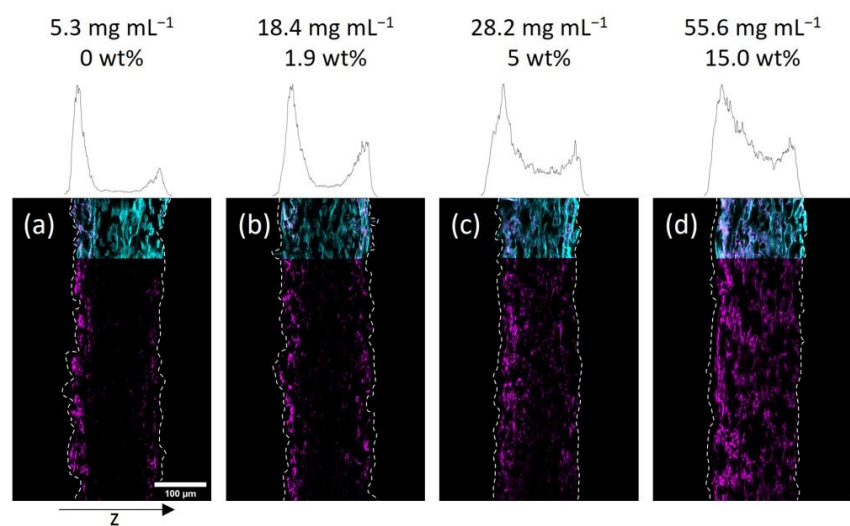


Figure 4. Cross-sections of paper samples modified with the photo-cross-linkable copolymer dissolved in IPA at different concentrations as indicated, acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with FB (cyan color) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The left side of the images corresponds to the side that was facing upwards during drying and UV-excitation of samples. The z-distribution of the copolymer fluorescence is shown above each cross-section. For easier comparison, the corresponding concentrations of polymer solutions and the gravimetrically determined amount of copolymer are also noted: 5.3 mg mL⁻¹, 0 wt% (a); 18.4 mg mL⁻¹, 1.9 wt% (b); 28.2 mg mL⁻¹, 5 wt% (c); 55.6 mg mL⁻¹, 15.0 wt% (d).

Taking a closer look at the CLSM data, the gradient in polymer distribution along the z-axis was significantly more pronounced for IPA-modified samples when compared to water-impregnated samples. It was observed that at the lowest concentration (see Figure 4a) the adsorption of copolymer basically only took place on the upward-facing side of the paper (left side of images). Increasing the concentration yields a sandwich-like polymer distribution with small amounts of the macromolecules being observed in the middle of the paper and the majority of the fluorescence in close vicinity to the surfaces of the sheets. The H₂O-impregnated samples showed a similar distribution of copolymer at the lowest concentration (see Figure 3a), where transport phenomena influence the final deposition of the macromolecules. However, increasing the concentration led to a significantly more homogeneous distribution compared to the IPA-modified samples.

In order to understand this finding in more detail, we analyzed and compared the gravimetrically determined amount of copolymer in the respective samples. As we discussed earlier, the uptake and cross-linking of the polymer inside a paper sheet are slightly higher when an aqueous solution is used, compared to a solution where the polymer is dissolved in IPA. Thus, it is impossible to compare the spatial distribution of polymer inside two paper samples impregnated with solutions of equal polymer concentrations using different solvents. However, the determined amount of copolymer can be used for the comparison. For easier comparison, the CLSM images in Figures 3 and 4 state the concentration of the used polymer solution, as well as the gravimetrically determined amount of polymer in the paper samples. Comparing the CLSM data of paper samples, it becomes apparent that the polymer distribution in the z-direction, indicated by the fluorescence of the copolymer (seen in magenta color), is comparable for similar polymer amounts.

Taking a closer look at the microscopic distribution of polymer in the fibers in Figures S2 and S3, a couple of interesting observations can be made. If the polymer was applied from H₂O, the macromolecules were able to completely diffuse into the fibers, fiber walls, and lumen, respectively, leading to a homogeneous distribution of the fiber-bound polymers. If the copolymer was applied from IPA, the macromolecules seem to have only diffused into the macropores of the fiber network, leading to accumulation at the fiber–fiber-crossings. Occasionally, the copolymer was observed in the fiber lumen. Note that this qualitative finding has recently been reported in one of our previous studies [31]. The differences in the accessibility of polymer inside the fibers can be explained by a variety of factors. The lumen can be accessed through nanopores in the fiber walls, pit holes/openings in the μm -range, and either side of the fibers that could be cut open [36–38], which is also significantly influenced by the solvent-dependent fiber swelling [32,39]. Furthermore, the higher vapor pressure of IPA leads to faster evaporation, explaining the polymer accumulations between adjacent fibers, which are cross-linked at these sites after drying.

The importance of the transport phenomena of materials and a thermal drying step combined with directed evaporation of the impregnation solvent on the outcome of the impregnation of paper sheets has recently been reported by [30]. Paper samples were chemically modified with a silica-coating out of an ethanol–water-based solution of tetraethoxysilane (TEOS) using different drying protocols. Using a vacuum oven they observed very fast evaporation of the solvent, yielding a pronounced gradient across the z-axis with little amounts of fiber-attached silica in the center of the sheet and most of the silica adsorbing at both sides of the sheet. Depending on the concentration of the TEOS used, this gradient could even be fine-tuned. If the solvent is evaporated preferably at one side of the sheet, transport to this surface finally yields a gradient with low amounts of the fiber-attached polymer at the opposite side. Comparing our results presented here, we do observe some interesting similarities.

Apparently, the copolymer was transported within the paper sheet during the drying phase, which affected the resulting z-distribution of fiber-attached macromolecules after cross-linking. Considering the significantly higher vapor pressure of IPA and therefore faster evaporation compared to H₂O, the pronounced shift of copolymer to the paper sheet

surfaces can be explained. The observations furthermore indicate that the copolymer in solution does not appear to have interacted (electrostatically) with the molecular structure of the cellulose fibers in an attractive fashion (i.e., without having measured, we suspect a rather low enthalpy of adsorption), which would have affected the migration inside the paper sample. As shown by Wågberg and coworkers [29,40] electrostatic interactions between cellulose fibers and polymer molecules affect the spatial adsorption on the surface or throughout the fiber wall to a large extent. Attractive forces between the polymer and the cellulose fibers would have led to the adsorption of the macromolecules on/in the fibers, where they first came into sufficient contact. Reptation of the macromolecules after first adsorption has been observed for polyelectrolytes in cellulose fibers [29]; however, this is rather unlikely on the small timescales investigated here.

The effect of particle/chain size/molecular weight of the additive and the pore size distribution of the fibers must be taken into account due to possible size exclusion effects. Based on the determination of the hydrodynamic radii of the copolymer in H₂O and IPA in combination with turbidity measurements, this effect could be ruled out, as shown in detail in our previous work [31]. In brief, an aqueous copolymer solution showed significant clouding even at the lowest concentration (5 mg mL⁻¹) above 36 °C, while the dissolved copolymer in IPA showed no turbidity even at the highest concentration tested (45 mg mL⁻¹) over a wide temperature range (5–50 °C). This led to the assumption that a size exclusion effect, which was of particular interest in the case of the IPA-dissolved copolymer, cannot explain the inhomogeneous distribution of the copolymer in the fiber network.

3.2. Drying-Induced Transport of the Copolymer in the Fiber Network

To investigate the transport of the polymer during drying, paper samples were impregnated with the copolymer out of the two solvents H₂O and IPA, respectively. The concentrations of the solutions have been chosen in a way that yielded similar amounts of polymer in the paper samples after the modification. In detail, the concentration of the aqueous solution was 3.9 mg mL⁻¹ (~1.1 wt%) and the concentration of the IPA-solution was 17 mg mL⁻¹ (~1.9 wt%), respectively. The drying times after impregnation were varied before freeze-drying the samples in order to stop the evaporation. By that, the transport process was stopped before reaching an equilibrium state. By varying the drying times before freeze-drying and analyzing the distribution of the polymer in the thickness direction of the paper samples, the transport kinetics of the polymer throughout the fiber network was analyzed.

In Figures 5 and 6 cross-sections of the impregnated paper samples analyzed by CLSM and the corresponding relative distribution of copolymer can be seen. In paper samples that were freeze-dried instantly after impregnation, the copolymer was distributed homogeneously throughout the paper thickness, regardless of which solvent had been used. With increasing drying times before freeze-drying the copolymer fluorescence was shifted towards the periphery of the samples. This effect was significantly faster for IPA compared to H₂O-impregnation. After complete drying, the copolymer could only be observed at the periphery of the paper samples, i.e., top and bottom surfaces of the sheet. For IPA-impregnation, a stronger shift of copolymer fluorescence to the top side during drying was observed.

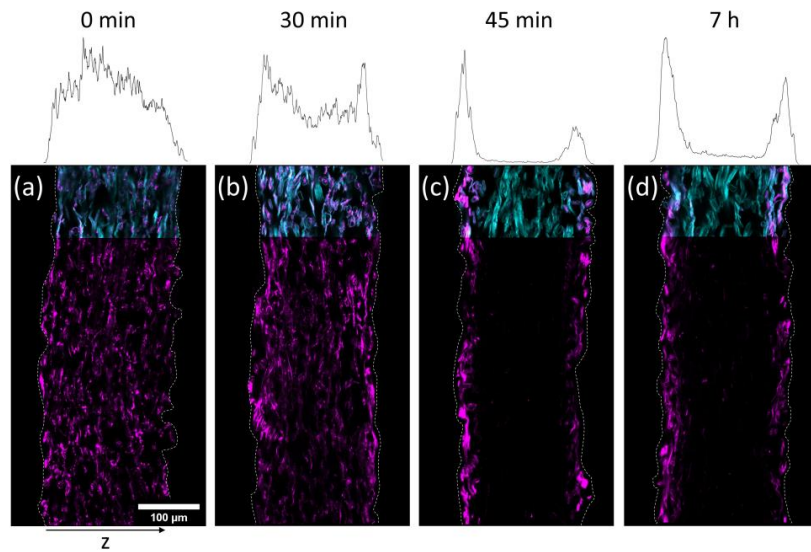


Figure 5. Cross-sections of paper samples modified with the photo-cross-linkable copolymer dissolved in H_2O (3.9 mg mL^{-1}), dried for different times (0 min (a); 30 min (b); 45 min (c); 7 h (d)) before freeze-drying to stop the evaporation (i.e., transport of the copolymer), acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with FB (cyan color, outline continued) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The left side of the images corresponds to the side that was facing upwards during the drying and UV-excitation of samples. The z-distribution of the copolymer fluorescence is shown above each cross-section.

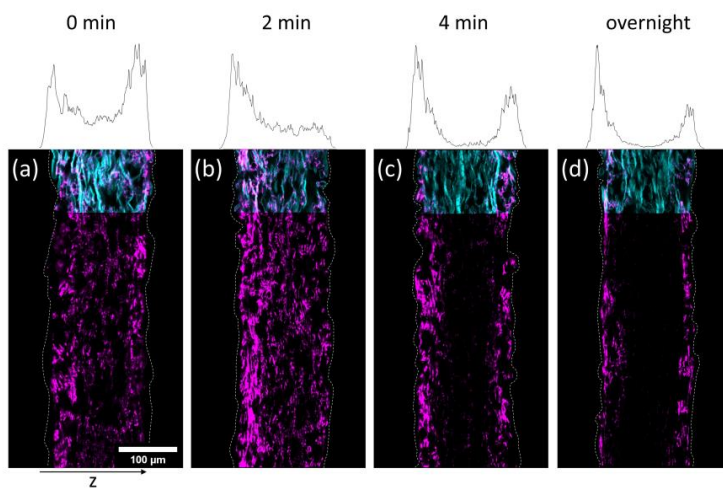


Figure 6. Cross-sections of paper samples modified with the photo-cross-linkable copolymer dissolved in IPA (17 mg mL^{-1}), dried for different times (0 min (a); 2 min (b); 4 min (c); overnight (d)) before freeze-drying to stop the evaporation (i.e., transport of the copolymer), acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with FB (cyan color, outline continued) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The left side of the images corresponds to the side that was facing upwards during the drying and UV-excitation of samples. The z-distribution of the copolymer fluorescence is shown above each cross-section. For easier comparison, the corresponding drying times are also noted.

The results show that the copolymer was penetrating the whole paper sheet immediately after impregnation, regardless of the solvent used. During evaporation (i.e.,

drying) the polymer solution was transported from the bulk of the paper towards the top and bottom side, where the respective solvent was able to leave the paper by evaporation [41]. The transport process apparently has a significant impact on the copolymer deposition as well since the copolymer does not interact strongly with the cellulose fibers, i.e., the adsorption enthalpy is presumably not high enough to render the macromolecules in an adsorbed state during drying (i.e., transport) of the solvent. Hence, no retention was observed, confirming the previous observation. The latter behavior finally determines the distribution in the z-direction of the sheet. These findings underpin the results and interpretations of our previous experiments, where it was shown that the spatial distribution of polymer across the paper thickness is strongly dependent on the used solvent and the concentration of the solution used for impregnation [31].

Intuitively, IPA possessing significantly higher vapor pressure, thus evaporating faster, also shows a faster transport of copolymer to the periphery. For the complete range of CLSM analysis of all drying times, the reader is referred to Figures S4 and S5.

3.3. Different Drying Procedures to Achieve Designed Gradients in Paper Thickness

The results of the before discussed observations open the possibility to design paper samples with defined gradients of covalently fiber-attached polymer throughout the paper sheet thickness by adjusting the drying procedure. By using high temperatures and a solid surface on which the samples lie during drying, it should be possible to guide the transport of the polymer chains to one side. For this, paper samples of high grammage, namely 150 and 200 g m⁻², were impregnated with the copolymer dissolved in H₂O (34 mg mL⁻¹) and IPA (48 mg mL⁻¹) for 1 min. Afterward, the H₂O-impregnated samples were put on a Teflon plate and dried in an oven at 120 °C for 0.5 h. The IPA-impregnated samples were dried lying flat on a Teflon surface without additional heating. After drying the samples were treated in analogy to the procedure described above.

In Figure 7 cross-sections of the impregnated paper samples prepared by CLSM and the corresponding distribution of copolymer through the thickness of the sheets can be seen. Using the modified drying procedure, significant copolymer gradients to the top side could be achieved for both solvents. However, using IPA the gradients appeared significantly more pronounced, which was readily observable in the representation of the copolymer profile within the thickness direction. The observed polymer distribution in the thickness direction of the paper samples exemplifies the ability to design gradients by choosing a specific drying procedure.

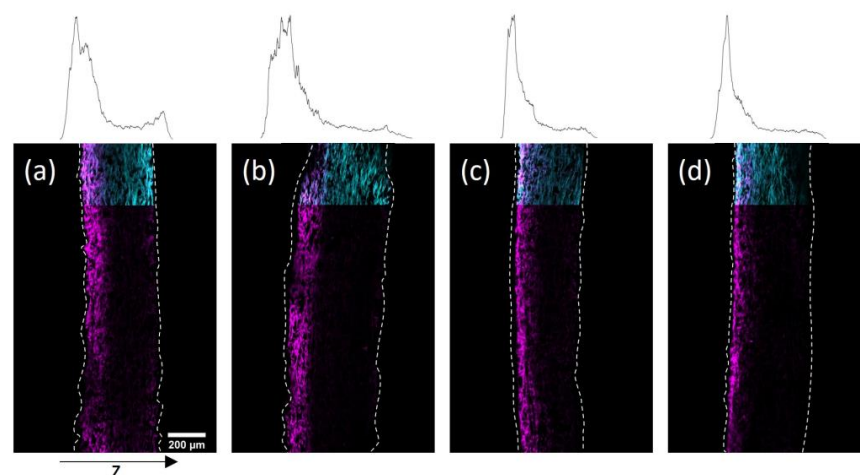


Figure 7. Cross-sections of paper samples with different grammages modified with the photo-cross-linkable copolymer dissolved in H₂O (34 mg mL⁻¹) dried in an oven at 120 °C on Teflon-plates (150

g m^{-2} (a); 200 g m^{-2} (b)), and dissolved in IPA (48 mg mL^{-1}) dried on Teflon-plates at r.t. (150 g m^{-2} (c); 200 g m^{-2} (d)), acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with FB (cyan color, outline continued) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The left side of the images corresponds to the side that was facing upwards during drying and UV-excitation of samples. The z-distribution of the copolymer fluorescence is shown above each cross-section.

Figure 8 shows a schematic representation of a proposed model that is able to explain the experimentally observed spatial distribution of polymer inside fiber networks. In the first part of Figure 8a the proposed spatial distribution of the copolymer after impregnation during the different steps of drying is depicted. Directly after impregnation, and prior to transport and drying, the copolymer macromolecules are distributed homogeneously throughout the whole paper thickness, which was also observed experimentally (see Figures 5 and 6, respectively). After impregnation, the samples were dried at climate-controlled conditions ($23 \text{ }^\circ\text{C}$, 50% r.h.). Drying on a sieve with Teflon yarn allowed for convection and drying from both paper surfaces, however, the airflow under the sieve was limited. This led to an asymmetrical drying profile that is depicted and which has been observed experimentally by analyzing the copolymer distribution. During drying, the copolymer solution has been consecutively transported to the surfaces of the paper sample, where the solvent could evaporate. The copolymer subsequently precipitated, ultimately determining the copolymer distribution across the paper sheet thickness.

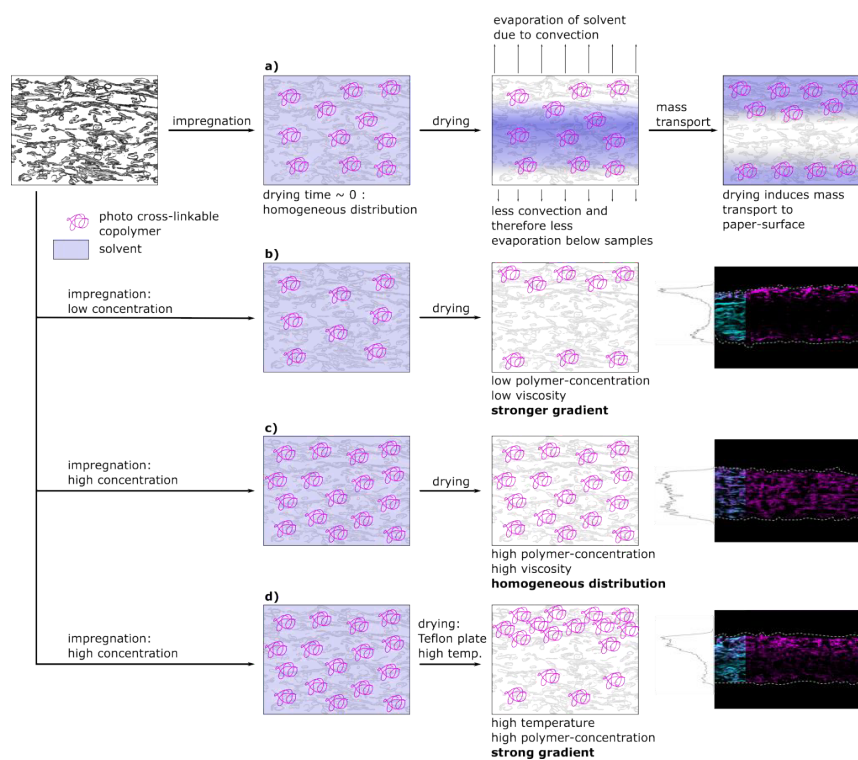


Figure 8. Model representation of a drying-induced transport in paper samples impregnated with copolymer solutions possessing different concentrations under various drying conditions, based on our conceptual understanding and the conducted experiments. For the cross-sections prepared by fluorescent CLSM the fibers are stained with FB (cyan color, outline continued) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). Upon impregnation the macromolecules are distributed homogeneously throughout the paper sample before being transported towards the surfaces during drying (a); conceptual representation at low (b) or high (c) polymer concentrations during impregnation and drying; combination of high concentration, increased temperature and limited drying (d).

As our results suggest, there was no indication that the copolymer is interacting in an attractive fashion with the cellulose fibers. Instead, adsorption took place spontaneously upon the removal of the solvent (see Figures 5 and 6). Without attractive interactions, one cannot assume similarities for the adsorption process analogous to the adsorption of charged macromolecules to cellulose fibers studied numerous times, showing adsorption isotherms until saturation is reached [18,26–28].

For both, low and high copolymer concentrations in the impregnation solution, the proposed model for the copolymer transport is depicted in Figure 8b,c, respectively. At low polymer concentration (b) before drying, the polymer is distributed homogeneously and during drying transported and accumulated at the surfaces of the paper sample. Increasing the copolymer concentration in the solution (Figure 8c) led to an increasingly homogeneous distribution of copolymer after drying (see Figures 3 and 4). This can be explained by the viscosity of the polymer solution. The force acting against the transport along the drying-induced mass transport of solvent is the fluid friction, which is also known as viscous drag. With increasing polymer concentration, the viscosity of the solution and thus the fluid friction increases. This has been shown by [42] for aqueous solutions of poly(N,N-diethylacrylamide), which shows molecular similarities and thermoresponsivity (lower critical solution temperature) to poly(N,N-dimethylacrylamide) used in this study. At low concentrations the drying-induced mass transport is strong enough to overcome this friction. However, by increasing the concentration above a certain level, the friction exceeds the force of drying-induced transport. This hinders the polymer to be (fully) transported to the surfaces, and thus leads to earlier precipitation in the bulk of the network on the fiber surface. This led to an increasingly homogeneous distribution throughout the thickness as experimentally observed in Figures 3 and 4. However, the distribution was not as homogeneous for the samples impregnated with IPA solutions compared to aqueous ones. This can be explained by the significantly different dissolution behavior of the polymer chains in the two solvents, as indicated by previous turbidity measurements [31].

A similar observation was made by [43] who observed the transport of aqueous solutions of methylhydroxyethylcellulose (MHEC) in a packed bed consisting of glass beads during drying. By conducting drying experiments and consecutive TGA analysis, they showed that the distribution shows a gradient increasing towards the top at increased concentrations of MHEC. This was explained by the increased viscosity of the MHEC solution inhibiting the transport to the top surface. At lower concentrations, they observed enrichment of the MHEC on the surface, which is analogous to the observations of the experimental results of this study.

In Figure 8d the model proposes the creation of sharp gradients across the thickness of paper samples at higher drying temperatures. High viscosity and therefore friction forces can be overcome by accelerating the mass transport of the solvent due to the increased temperature. Combining high drying temperature with drying on a Teflon plate allows the control of transport to only one side, because the evaporation to the bottom side is restricted. The resulting distribution of polymer for paper samples at higher paper grammages and polymer concentrations can be seen in Figure 7, even though at temperatures above the LCST the viscosity is significantly increased [42]. Interestingly, for IPA-impregnated samples, this could be achieved by restricting the drying direction at room temperature without increasing the temperature. This is another indicator for the proposed significant differences in the dissolution behavior of the copolymer in the two used solvents. Apparently, the copolymer dissolved in IPA precipitated at a significantly later stage during drying compared to aqueous solutions, thus allowing for further transportation towards the surfaces of paper samples even at higher concentrations.

Experiments to determine the adsorption characteristics of a labeled polyvinylamine polymer, that is positively charged at a neutral pH [44], showed a significantly different spatial distribution across the z-axis of impregnated paper sheets. In the cross-sectional images shown in Figure S6 the fluorescently labeled polyvinylamine can be observed

homogeneously distributed across the whole thickness of the paper sheet, regardless of the drying time. Compared to the impregnation with the neutral photo cross-linkable copolymer, this observation points toward different adsorption and transport phenomena during drying. The cationically charged polyvinylamine was interacting in an attractive fashion with the cellulose fibers and due to unfavorable enthalpic change for desorption remained in an adsorbed state. Thus, the polyvinylamine was not transported to the surface of the impregnated paper samples during drying, in contrast to the photo-cross-linkable copolymer used. This has also been observed for paper sheets impregnated with CPAM, confirming the hypothesis that the charge and the attractive interactions prohibit transport during drying [20].

This work shows that by carefully choosing the procedure during impregnation and especially drying, directed transport of the polymer in the fiber network can be achieved. This opens up the possibility to design samples where the polymer is mainly located close to one or both sides of the paper surface or distributed homogeneously throughout the thickness.

3.4. Influence of Copolymer Gradients on the Tensile Properties

After having analyzed the spatial distribution of the copolymer applied to the paper samples by different strategies, we furthermore studied the influence of the distribution on the tensile properties of these samples. In analogy to the experiments conducted before, the solvents used were H₂O and IPA and the concentrations of the solutions and therefore the amount of polymer in the paper samples was varied.

Figure 9a,b shows the dry and wet tensile index as a function of the amount of copolymer in paper samples relative to the paper fiber weight. The model sheets were impregnated from H₂O and IPA with varying concentrations, as described before. Figure S7 furthermore shows the calculated values for the relative wet strength.

If the photoreactive polymer was applied from H₂O, both dry and wet tensile indices showed an almost linear increase with increasing concentration of covalently bound copolymer in the paper samples (blue squares). The dry tensile index increased from about 10 Nm g⁻¹ (0 wt% polymer added relative to paper fiber mass) to about 53 Nm g⁻¹ if ~15 wt% polymer is added and cross-linked in the sheet. At the same time, the wet tensile index increased from about 0.2 to about 12 Nm g⁻¹. The latter corresponds to ~23% relative wet strength (see Figure S7). Similarly, if the polymer was applied from IPA the dry tensile index increased almost linearly with an increasing amount of added polymer to about 64 Nm g⁻¹. Compared to the application from H₂O, the resulting dry tensile index was higher when impregnation was carried out from IPA, while the wet tensile index was significantly lower, which can be observed over the entire range of concentrations used here. Similar observations were made for a single and distinct concentration of cross-linked polymer in the sheet [31]. This work does not focus on the distribution of polymer on a single fiber level and the influence on the resulting wet strength of the samples. Therefore, the interested reader is referred to our previous work.

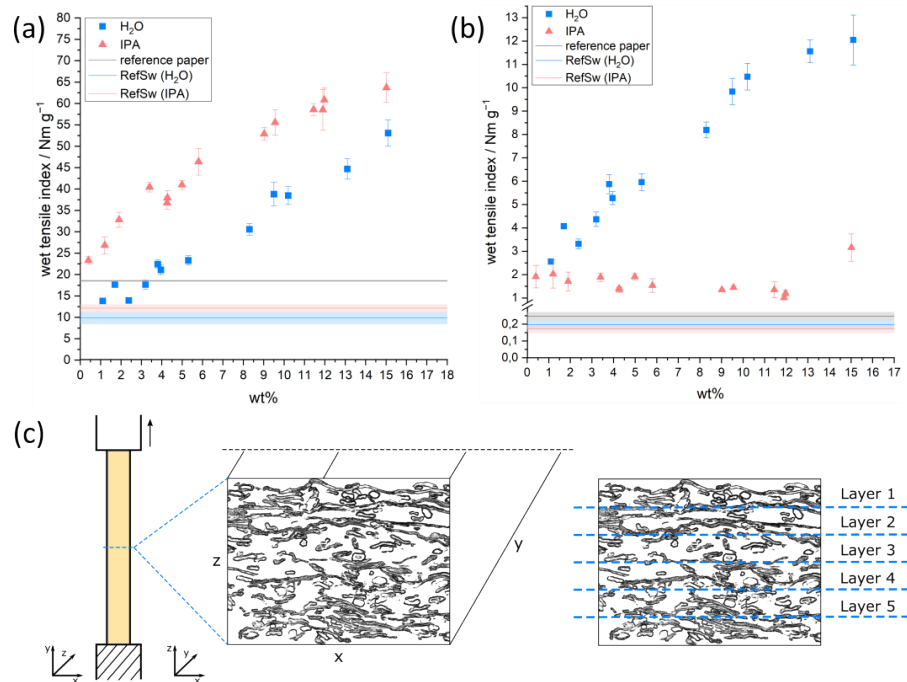


Figure 9. Dry (a) and wet (b) tensile index values of paper samples impregnated with copolymer solutions of varying concentrations and the two solvents H₂O (blue squares) and IPA (peach triangles), respectively. As a point of reference, three tensile index values of pure reference eucalyptus paper (reference paper), and paper samples that were treated in analogy to the copolymer application, but without any polymer, in the solvents used for the initial swelling step with H₂O (RefSw—H₂O) and IPA (RefSw—IPA), respectively. (c) Schematic representation of a paper sheet during tensile testing, focusing on the “quasi-layers” of fiber–fiber bonds in the z-direction. The paper was sectioned into five layers in the thickness direction, in order to keep the image uncluttered.

Comparing the CLSM-images (see Figures 3, 4, S2, and S3) with the tensile measurements outlined before, it becomes apparent that strengthening of the samples took place, even if the copolymer was not distributed homogeneously throughout the whole paper thickness. This behavior can be explained by taking a closer look at the fiber network and the mechanism of failure (see Figure 9c). From a macroscopic view, a fiber network that is strained in one direction (*y*-axis) fails perpendicular (*x*-axis) to the loading direction. If the network would consist of one layer of fibers, every point of fiber–fiber interaction along the width of the network (*x*-axis) would have to fail before the whole sample would rupture. Since paper consists of multiple layers, depending on the basis weight/grammage, for complete rupture of the paper sample every one of these layers (*z*-axis) has to fail along the width of the network. Taking this into consideration, it becomes clear how even a thin continuous copolymer layer can lead to a significant strengthening of the paper samples, provided that there are no major “defects” or inhomogeneities present in this layer. With increasing polymer amount throughout the paper, the force before failure for the thicker copolymer layer will scale, as can be seen in the linear trend of the tensile values (see Figure 9). Similar results were reported for paper samples strengthened with the dry strength agent CPAM, applied by different methods, leading to inhomogeneous distribution throughout the thickness [20].

The analysis conducted here shows that the tensile properties of paper are mainly influenced by the amount of added photo-reactive copolymer rather than the macroscopic distribution across the thickness. While the wet tensile strength of paper samples impregnated with the copolymer from IPA was significantly lower compared to using aqueous

solutions, it was nevertheless significantly increased compared to an unmodified paper sheet (0.17 to 1.32 Nm g⁻¹). Therefore, both procedures led to paper samples with increased wet strength, which have been evaluated as humidity-responsive actuation devices.

3.5. Paper Actuator Demonstration

With the possibility to prepare wet strengthened paper samples with defined copolymer gradients across the thickness direction in situ, the ability of said samples to act as humidity-responsive actuators was evaluated. For this, high-grammage eucalyptus paper samples (150 g m⁻²) were prepared and subsequently modified with the copolymer from H₂O (35 mg mL⁻¹) and IPA (48 mg mL⁻¹) with a modified drying procedure. The spatial distribution of the copolymer throughout these samples has already been shown in Figure 7a,c. The samples were fixed on one end inside a box, where the humidity was varied (see Figure 1) and a camera was used to observe the deflection of the samples.

Figure 10 shows the paper samples modified via the above-mentioned procedure, with their sides facing upwards during modification (polymer-modified “layer”) pointing toward the lower part of the images. Varying the humidity, significant deflection up- or downwards can be seen and analyzed semi-quantitatively using the scale incorporated in the images.

The relative humidity was varied from 90% to 20% to 90% for each sample. In the beginning, the samples were positioned horizontally in the chamber, in analogy to the orientation seen in Figure 1. The first deflection at 90% r.h. occurred towards the modified “layer” of the samples (lower part of images) and was 12 mm and 6 mm for the H₂O- and IPA-impregnated samples, respectively. Reducing the humidity in the chamber led to more pronounced deflection reaching a maximum at 20% r.h. of 21 mm and 41 mm for the H₂O- and IPA-impregnated samples, respectively. Comparing the change of deflection from high to low humidity, a higher responsivity was observed for the IPA-modified samples (35 mm), compared to the H₂O-impregnated samples (9 mm). Paper samples without any modification showed no significant deflection, confirming the influence of the modification, as can be seen in Figure S8. Further experiments were conducted where the paper sample location in the PMMA box with controlled humidity was changed, to rule out any effects the airflow could have on the deflection. During these control experiments, the same observation regarding the deflection in the direction of the modified paper side was made.

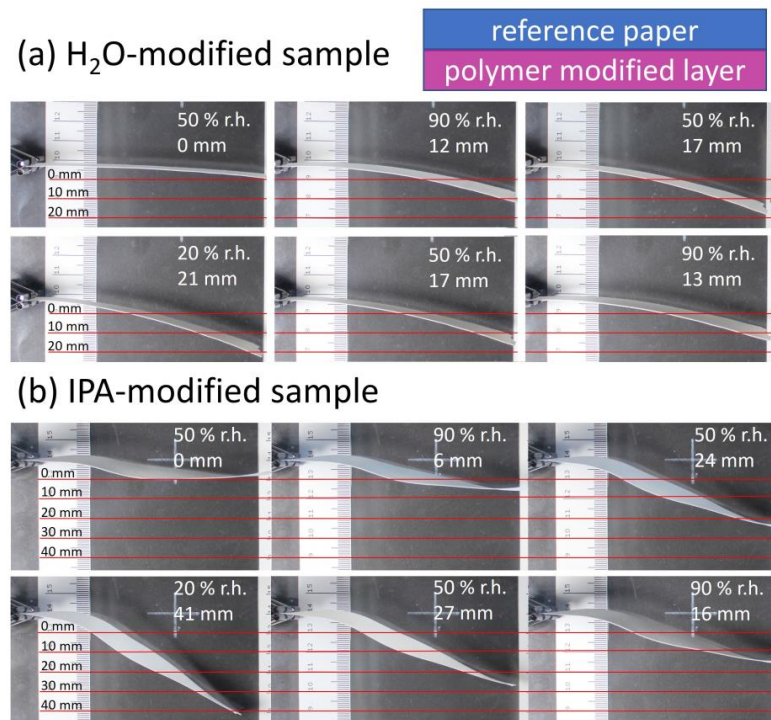


Figure 10. First humidity cycle showing the deflection of the humidity-responsive paper samples (eucalyptus 150 g m⁻²) with copolymer applied from (a) H₂O and (b) IPA, polymer modified “layer” pointing down, in the closed chamber with semi-quantitative analysis of the change of deflection. After each humidity change, the samples were acclimated for 2 h to reach equilibrium.

Since the IPA-modified samples showed significantly higher responsivity, these samples were further analyzed over multiple days with varying humidity (humidity curve in Figure S9). The evaluated deflections are plotted against the time in Figure 11.

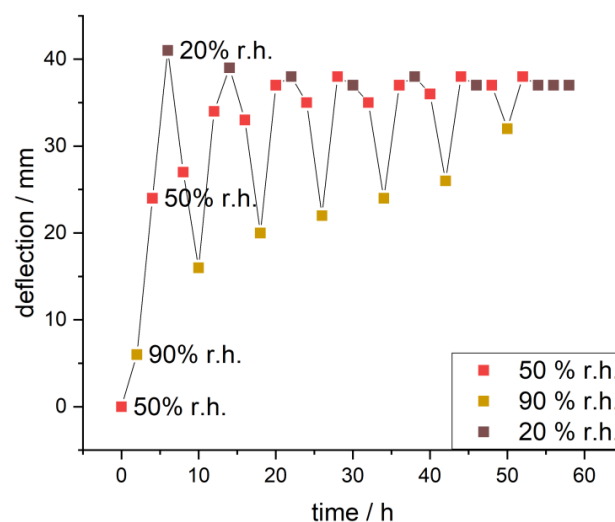


Figure 11. Deflection of a humidity-responsive paper sample (eucalyptus 150 g m⁻² with copolymer from IPA) during changing r.h. over time. After each humidity change, the samples were acclimated for 2 h to reach equilibrium.

During the first cycle, the paper sample showed deflection from 6 mm to 41 mm to 16 mm changing the humidity from 90% to 20% to 90% r.h., respectively. The observed maximum delta of deflection during this was 35 mm. With further cycles (full range of images in Figure S10) the deflection at 90% r.h. increased incrementally (from 6 to 32 mm), the maximum deflection at 50% r.h. stayed roughly the same and the deflection at 20% r.h. reduced slightly (from 41 to 37 mm). This resulted in decreasing delta values for deflection (from 35 to 5 mm).

The observed deflection can be explained by the observed gradient of the copolymer in the z-direction of the paper samples already shown in Figure 7. This has an effect on the hygroexpansion of the fiber network, which can basically be seen as a functional bi-layer, with an unmodified and a modified “layer”. These layers can also be described as the “active” and “passive” resistance layer, as suggested by [45]. In an unmodified sheet of paper, an increase in humidity leads to the adsorption of moisture from the surrounding air until an equilibrium is reached. Decreasing the relative humidity leads to the consecutive desorption of water. It is reported that the moisture adsorption isotherm for paper has the shape of an S-curve and shows hysteresis effects [46]. In order to get a better understanding of the humidity-responsive behavior of the samples in this study, it is important to know how the morphology of cellulose fibers changes during water adsorption and desorption and what factors can affect these changes. Single fibers show a higher expansion in the transverse than in the longitudinal direction, leading to anisotropic swelling. This swelling results in significant dimensional changes also known as hygroexpansion in the thickness of paper sheets and to a lower degree in the in-plane direction. In-plane hygroexpansion is more important when discussing the deflection of the actuators prepared herein. Values for hygroexpansion in the plane of paper sheets without additives have been reported to be around 0.5% to 0.9% for free and restrained dried paper [47–49].

Impregnating the paper with the cross-linked PDMAA copolymer dissolved in IPA led to the polymer being distributed as relatively large agglomerates in the fiber network (see Figure S3). It behaved like a hydrogel, thus being able to adsorb and desorb moisture, which resulted in swelling and shrinking, as has been shown for thin surface-attached films of the copolymer [50].

During the deflection experiments, the samples were first subjected to 90% r.h. before the humidity was lowered to 20% r.h. In the first adsorption cycle, the paper samples adsorbed moisture, though the adsorbed mass differed significantly for the unmodified (+14.14/+12.90 wt%) resistance “layer” and the polymer modified (+18.14/+16.74 wt%) active “layer”, as observed by dynamic vapor sorption measurements (see Figure S11 and Table S3). Assuming that the adsorption of moisture also leads to significant dimensional changes of the “layers”, a significant deflection away from the active copolymer layer (image top side) would be expected, though this was not the case here. This counterintuitive observation can be explained by considering all forces/stresses acting on the paper actuator, which are schematically shown in Figure 12.

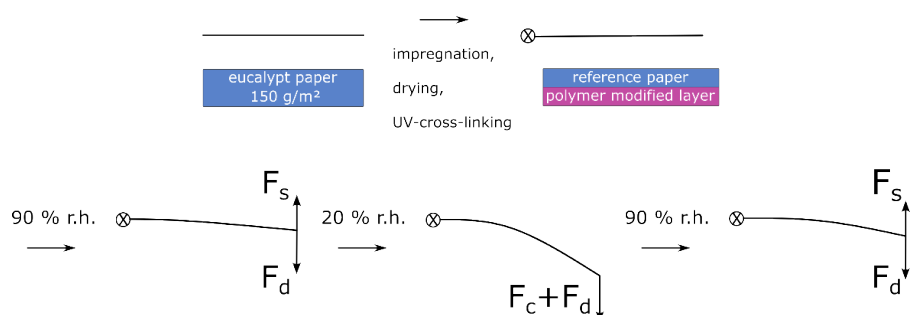


Figure 12. Schematic representation of the forces acting upon the single-layer paper actuator during copolymer impregnation, drying, pressing and upon exposing it to different relative humidity regimes. The forces represent the drying-induced residual stresses (F_d) after impregnation and the forces resulting from dissimilar hygroexpansion of the unmodified resistance “layer” and the copolymer-modified active “layer” of paper due to the swelling (F_s) and compaction (F_c) of the active layer.

From the above results, we postulate a hypothesis regarding the actuation scenarios and stress states of the paper-based material system: During the drying of the paper sample after impregnation in the copolymer solution, the solvent is transported to the surface, where it evaporates. This gradient of moisture during drying leads to forces acting in the fiber network ultimately resulting in residual stress (F_d) in the paper sample; however, they are not observable macroscopically. This is in analogy to the description of moisture-induced deformation of paper sheets [51]. By photo-cross-linking the copolymer in the fiber network, this stress is irreversibly “programmed” into the fiber network. Before the samples are used as actuators they are pressed, to obtain relatively flat samples.

Upon an increase of humidity from 50% to 90% r.h. a slight deflection in the direction of the active “layer” (bottom image side) is observed. This can be explained by comparing the two acting forces of swelling hydrogel (F_s) of the bottom layer and the force resulting from drying stress (F_d). These forces are similar in their magnitude, leading to a slight deflection during adsorption. During the change from 90% to 50% and finally to 20% r.h. the layers desorb moisture. In the case of the hydrogel, this leads to a significantly larger compaction (F_c) of the layer compared to the unmodified resistance layer, together with the residual drying stress resulting in deflection towards the active layer (bottom image side). Upon the next adsorption step, both layers adsorb moisture, which leads to swelling (F_s), which is significantly larger for the active layer and results in the deflection of the actuator towards the resistance layer (top image side), i.e., towards its initial state. The force due to residual drying stress (F_d) acts against the deflection, inhibiting a complete return to the initial state of the actuator.

Although we lack a complete physical understanding as to why the deflection is attenuated with each adsorption–desorption cycle, there are a couple of possible explanations for this. Similar behavior of paper-based actuators has been reported earlier [15] and can be explained by the changes in paper morphology, e.g., by hornification that decreases the moisture content adsorption and thus the dimensional change with every cycle [47]. The decrease in moisture uptake during the adsorption cycle results in decreased hygroexpansion (F_s) acting against the dried-in stress (F_d), therefore leading to less deflection. Furthermore, it is known that bending at high humidity leads to plastic deformation that could act against the swelling and deflection towards the initial state [51]. Another aspect is the hydrogel and the change of swelling properties after multiple swelling–drying cycles. It is conceivable that the hydrogel will behave differently, and this has an effect on the behavior of the fiber network.

These first demonstrations show that it is possible to create humidity-responsive actuators out of a single sheet of paper, without the need to incorporate multiple layers of different materials that were necessary for stimuli-responsive actuation in previous studies [13,52]. We see clear advantages in such one-sheet functional bi- or even multi-“layers”: (1) The risk of delamination, which is otherwise a threat for layered actuators during deformation cycles (cf. [53]), should be drastically lowered; (2) the resulting compliant systems can be produced in a thinner and, thus, more light-weight fashion; and (3) the construction complexity (and potentially) costs are lower. Interestingly, this paper-based material system highlighted here is a functional analogy to hygroscopic plant structures where tissue material gradients in one functional layer (rather than layers of different tissues) dictate differential hygro-actuated bending responses, like the stems of the false rose of Jericho (*Selaginella lepidophylla*) [54]. By smart compartmentalization of paper-based actuators, future approaches will presumably be capable of incorporating multiple actuator domains into one single-layered structure. Thereby, localized deformation sequences can

be achieved and harnessed, e.g., for a biomimetic transfer of complex edge actuation scenarios as known from petals of the blooming lily (*Lilium spec.*) [55]. Moreover, the versatility of multi-layered motile plant structures should also be emphasized, since they can show a remarkable variety of reversible and repeatable motion sequences. A very good example of this is the pine cone, where four tissue types are involved in the hygroscopic motion and which have different functions by acting as a motor (sclereid cells), water barrier, and transducer (epidermises, brown tissue, and sclerenchyma strands) and as resistance layer with hydraulically switchable mechanical properties (sclerenchyma strands) [4]. This highlights the high potential for versatile biomimetic “motion programming”.

4. Conclusions

The adsorption behavior of the photo-cross-linkable fluorescent copolymer P(DMAA-co-MABP-co-RhBMA) dissolved in the two solvents H₂O and IPA to cellulose fiber sheets/network/paper was studied. The polymer concentration as well as the drying method were found to have profound effects on the spatial distribution. By utilizing these effects and precisely choosing the application parameters it was possible to achieve fine-tuned polymer distribution gradients throughout the paper thickness. Drying on a Teflon plate restricts evaporation to one side of paper thus directing the transport of the polymer macromolecules in the fiber network. Tensile analysis of the modified paper sheets showed that a homogeneous distribution of cross-linked copolymer throughout the paper thickness isn't necessary to enhance the dry and wet tensile index. Hence, our results show that it is more important to have a continuous layer without defects (in the plane of paper), rather than the layer spanning across the entire thickness of the sheet.

Such single layer paper sheets having gradients in fiber-attached polymers were proven to be interesting candidates for paper-based actuators driven by changes in humidity, mimicking plant structures such as the false rose of Jericho (*Selaginella lepidophylla*). Designing humidity-responsive actuators out of a single sheet of paper has several advantages over multi-layered structures, reducing the risk of delamination, and of the design and construction complexity. Finally, we observed a strong hysteresis if multiple deflection cycles were run. For an in-depth understanding of this behavior, possible reasons such as hornification, plastic deformation of the fiber network, as well as the polymer network will be addressed in follow-up studies.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/biomimetics8010043/s1>, Figure S1: Example of a ¹H NMR spectrum taken from the photo-cross-linkable copolymer P(DMAA-co-MABP-RhBMA). The aromatic protons of the benzophenone group and the fluorescent rhodamine B group are not distinguishable and labelled together, shown with a red overlay; Figure S2: Cross-sections of paper samples modified with the photo-cross-linkable copolymer dissolved in d. H₂O at different concentrations, acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with FB (cyan color) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The top side of the images corresponds to the side that was facing upwards during drying and UV-excitation of samples. In addition, magnified insets are included to enable the analysis of polymer distribution across the fiber width and the lumen. Scale bars are 50 μm (large images) and 20 μm (small inserts), respectively. For easier comparison the corresponding concentrations of polymer solutions and the gravimetrically determined amount of copolymer is also noted; Figure S3: Cross-sections of paper samples modified with the photo-cross-linkable copolymer dissolved in IPA at different concentrations, acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with FB (cyan color) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The top side of the images corresponds to the side that was facing upwards during drying and UV-excitation of samples. In addition, magnified insets are included to enable the analysis of polymer distribution across the fiber width and the lumen. Scale bars are 50 μm (large images) and 20 μm (small inserts), respectively. For easier comparison the corresponding concentrations of polymer solutions and the gravimetrically determined amount of copolymer is also noted; Figure S4: Cross-sections of paper samples modified with the photo-cross-linkable copolymer dissolved in d. H₂O (3.9 mg mL⁻¹), dried for different times before freeze-drying to stop the

evaporation (i.e., transport of the copolymer), acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with FB (cyan color, outline continued) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The left side of the images corresponds to the side that was facing upwards during drying and UV-excitation of samples. The z-distribution of the copolymer fluorescence is shown above each cross-section. For easier comparison the corresponding drying times are also noted; Figure S5: Cross-sections of paper samples modified with the photo-cross-linkable copolymer dissolved in IPA (17 mg mL^{-1}), dried for different times before freeze-drying to stop the evaporation (i.e., transport of the copolymer), acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with FB (cyan color, outline continued) and the copolymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The left side of the images corresponds to the side that was facing upwards during drying and UV-excitation of samples. The z-distribution of the copolymer fluorescence is shown above each cross-section. For easier comparison the corresponding drying times are also noted; Figure S6: Cross-sections of paper samples modified with the fluorescently labelled poly vinyl amine dissolved in d. H_2O (5 mg mL^{-1}), dried on a Teflon sieve at ambient conditions for different times before freeze-drying to stop the evaporation (i.e., transport of the polymer), acquired by fluorescence CLSM. The fibers are stained with FB (cyan color) and the polymer fluoresces due to the rhodamine B label (magenta). The left side of the images corresponds to the side that was facing upwards during drying of samples; Figure S7: Relative wet strength values of paper samples impregnated with copolymer solutions of varying concentrations and the two solvents H_2O (blue squares) and IPA (peach triangles), respectively. As a point of reference, three tensile index values of pure reference eucalyptus paper (reference paper), and paper samples that were treated in analogy to the copolymer application, but without any polymer, in the solvents used for the initial swelling step with H_2O (RefSw – H_2O) and IPA (RefSw – IPA), respectively; Figure S8: Paper sample without any modification inside the humidity controlled PMMA-box at 90 and 20 % r.h., respectively, where no significant deflection is observable; Figure S9: Relative humidity curve during the actuation experiment over multiple adsorption and desorption cycles. The measured humidity in the PMMA box at every desorption cycle reached ~ 20 % r.h.; Figure S10: Full range of humidity cycles showing the deflection of the humidity-responsive paper sample in the closed chamber with semi-quantitative analysis of the deflection change. After each humidity change, the samples were acclimated for 2 h to reach equilibrium; Figure S11: Dynamic vapor sorption measurements of eucalypt sulphate paper with 100 g/m^2 unmodified and modified with the copolymer applied out of IPA, respectively; Table S1: Copolymer concentration of aqueous solutions used for impregnating paper samples and the gravimetrically determined amount of copolymer, in relation to the dry paper weight; Table S2: Copolymer concentration of IPA-solutions used for impregnating paper samples and the gravimetrically determined amount of copolymer, in relation to the dry paper weight; Table S3: Dynamic vapor sorption measurement results of eucalypt sulphate paper with 100 g/m^2 unmodified and modified with the copolymer applied out of IPA, respectively.

Author Contributions: Conceptualization, J.-L.S. and M.B.; methodology, J.-L.S. and M.B.; validation, J.-L.S. and M.B.; investigation, J.-L.S.; resources, M.B.; writing—original draft preparation, J.-L.S.; writing—review and editing, J.-L.S., M.B., S.P. and T.M.; supervision, M.B.; project administration, M.B.; funding acquisition, M.B. and T.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the German Research Foundation, DFG, grant numbers #405422473 and ME3712/3-2.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available in this published article and its supplementary material.

Acknowledgments: We acknowledge valuable technical support by Marion Trautmann and Martina Ewald. We thank Jürgen Rühle and his group, the University of Freiburg for valuable scientific discussion and ongoing collaboration in the context of surface-immobilization and photo cross-linking of copolymers.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Le, X.; Lu, W.; Zhang, J.; Chen, T. Recent Progress in Biomimetic Anisotropic Hydrogel Actuators. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801584. <https://doi.org/10.1002/advs.201801584>.
2. Ren, L.; Li, B.; Wang, K.; Zhou, X.; Song, Z.; Ren, L.; Liu, Q. Plant-Morphing Strategies and Plant-Inspired Soft Actuators Fabricated by Biomimetic Four-Dimensional Printing: A Review. *Front. Mater.* **2021**, *8*, 90.

3. Dawson, C.; Vincent, J.F.V.; Rocca, A.-M. How Pine Cones Open. *Nature* **1997**, *390*, 668–668. <https://doi.org/10.1038/37745>.
4. Eger, C.J.; Horstmann, M.; Poppinga, S.; Sachse, R.; Thierer, R.; Nestle, N.; Bruchmann, B.; Speck, T.; Bischoff, M.; Rühle, J. The Structural and Mechanical Basis for Passive-Hydraulic Pine Cone Actuation. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2200458. <https://doi.org/10.1002/advs.202200458>.
5. Howell, L.L. *Compliant Mechanisms*; McCarthy, J.M., Ed.; Springer: London, UK, 2013; ISBN 978-1-4471-4510-3.
6. Kim, J.; Kim, J.W.; Kim, H.C.; Zhai, L.; Ko, H.-U.; Muthoka, R.M. Review of Soft Actuator Materials. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **2019**, *20*, 2221–2241. <https://doi.org/10.1007/s12541-019-00255-1>.
7. Hillscher, L.M.; Liebich, V.J.; Avrutina, O.; Biesalski, M.; Kolmar, H. Functional Paper-Based Materials for Diagnostics. *Chemtexts* **2021**, *7*, 14. <https://doi.org/10.1007/s40828-021-00139-w>.
8. Liana, D.D.; Raguse, B.; Gooding, J.J.; Chow, E. Recent Advances in Paper-Based Sensors. *Sensors* **2012**, *12*, 11505–11526. <https://doi.org/10.3390/s120911505>.
9. Chen, Z.; Yan, T.; Pan, Z. Review of Flexible Strain Sensors Based on Cellulose Composites for Multi-Faceted Applications. *Cellulose* **2021**, *28*, 615–645. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03543-6>.
10. Tai, H.; Duan, Z.; Wang, Y.; Wang, S.; Jiang, Y. Paper-Based Sensors for Gas, Humidity, and Strain Detections: A Review. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 31037–31053. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06435>.
11. Li, Z.; Yang, X.; Li, W.; Liu, H. Stimuli-Responsive Cellulose Paper Materials. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *210*, 350–363. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.082>.
12. Poppinga, S.; Schenck, P.; Speck, O.; Speck, T.; Bruchmann, B.; Masselter, T. Self-Actuated Paper and Wood Models: Low-Cost Handcrafted Biomimetic Compliant Systems for Research and Teaching. *Biomimetics* **2021**, *6*, 42. <https://doi.org/10.3390/biomimetics6030042>.
13. Hu, Y.; Xu, A.; Liu, J.; Yang, L.; Chang, L.; Huang, M.; Gu, W.; Wu, G.; Lu, P.; Chen, W.; et al. Multifunctional Soft Actuators Based on Anisotropic Paper/Polymer Bilayer Toward Bioinspired Applications. *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4*, 1800674. <https://doi.org/10.1002/admt.201800674>.
14. Ryu, J.; Tahernia, M.; Mohammadifar, M.; Gao, Y.; Choi, S. Moisture-Responsive Paper Robotics. *J. Microelectromech. Syst.* **2020**, *29*, 1049–1053. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2020.2997070>.
15. Ryu, J.; Mohammadifar, M.; Tahernia, M.; Chun, H.; Gao, Y.; Choi, S. Paper Robotics: Self-Folding, Gripping, and Locomotion. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5*, 1901054. <https://doi.org/10.1002/admt.201901054>.
16. Weng, M.; Tang, Z.; Zhu, J. Multi-Responsive Soft Paper-Based Actuators with Programmable Shape-Deformations. *Sens. Actuators A Phys.* **2021**, *331*, 113016. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113016>.
17. Holik, H. (Ed.) *Handbook of Paper and Board*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Weinheim, Germany, 2013.
18. Wågberg, L. Polyelectrolyte Adsorption onto Cellulose Fibres—A Review. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2000**, *15*, 586–597. <https://doi.org/10.3183/npprj-2000-15-05-p586-597>.
19. Mihara, I.; Sakaemura, T.; Yamauchi, T. Mechanism of Paper Strength Development by the Addition of Dry Strength Resin and Its Distribution within and around a Fiber Wall: Effect of Application Method. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2008**, *23*, 382–388. <https://doi.org/10.3183/npprj-2008-23-04-p382-388>.
20. Sakaemura, T.; Yamauchi, T. Strength Properties of Paper Containing Polyacrylamide-Based Dry Strength Resin—Effect of Its Z-Directional Distribution. *Appita Technol. Innov. Manuf. Environ.* **2011**, *64*, 331.
21. Obokata, T.; Isogai, A. The Mechanism of Wet-Strength Development of Cellulose Sheets Prepared with Polyamideamine-Epichlorohydrin (PAE) Resin. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *302*, 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.025>.
22. Su, J.; Mosse, W.K.J.; Sharman, S.; Batchelor, W.; Garnier, G. Paper Strength Development and Recyclability with Polyamideamine-Epichlorohydrin (Pae). *BioResources* **2012**, *7*, 913–924.
23. Yano, T.; Ohtani, H.; Tsuge, S. Determination of Wet-Strength Resin in Paper by Pyrolysis- Chromatography. *Tappi J.* **1991**, *74*, 197–201.
24. Genest, S.; Salzer, R.; Steiner, G. Molecular Imaging of Paper Cross Sections by FT-IR Spectroscopy and Principal Component Analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, *405*, 5421–5430. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6967-1>.
25. Ning, X.; Yao, C.; Guan, L.; Bai, Y. Fluorescent Sodium Alginate Applied to Papermaking Furnish with Polyamideamine Epichlorohydrin. *BioResources* **2018**, *13*, 7519–7533. <https://doi.org/10.15376/biores.13.4.7519-7533>.
26. Hoffmann, I.; Oppel, C.; Gernert, U.; Barreleiro, P.; von Rybinski, W.; Gradzielski, M. Adsorption Isotherms of Cellulose-Based Polymers onto Cotton Fibers Determined by Means of a Direct Method of Fluorescence Spectroscopy. *Langmuir* **2012**, *28*, 7695–7703. <https://doi.org/10.1021/la300192q>.
27. Horvath, A.E. *The Effects of Cellulosic Fiber Charges on Polyelectrolyte Adsorption and Fiber-Fiber Interactions*; KTH, School of Chemical Science and Engineering (CHE): Stockholm, Sweden, 2006.
28. Wu, N.; Hubbe, M.A.; Rojas, O.; Park, S. Permeation of Polyelectrolytes and Other Solutes into the Pore Spaces of Water-Swollen Cellulose: A Review. *Bioresources* **2009**, *4*, 1222–1262. <https://doi.org/10.15376/biores.4.3.1222-1262>.
29. Horvath, A.T.; Horvath, A.E.; Lindström, T.; Wågberg, L. Diffusion of Cationic Polyelectrolytes into Cellulosic Fibers. *Langmuir* **2008**, *24*, 10797–10806. <https://doi.org/10.1021/la800669d>.
30. Nau, M.; Herzog, N.; Schmidt, J.; Meckel, J.; Andrieu - Brunsen, A.; Biesalski, M. Janus-Type Hybrid Paper Membranes. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*, 1900892. <https://doi.org/10.1002/admi.201900892>.

31. Schäfer, J.-L.; Schölch, S.; Prucker, O.; Brandstetter, T.; Rühle, J.; Stockert, A.R.V.; Meckel, T.; Biesalski, M. Accessibility of Fiber Surface Sites for Polymeric Additives Determines Dry and Wet Tensile Strength of Paper Sheets. *Cellulose* **2021**, *28*, 5775–5791. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03817-7>.
32. El Seoud, O.A.; Fidale, L.C.; Ruiz, N.; D’Almeida, M.L.O.; Frollini, E. Cellulose Swelling by Protic Solvents: Which Properties of the Biopolymer and the Solvent Matter? *Cellulose* **2008**, *15*, 371–392. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9189-x>.
33. 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*, 73–88. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0499-5>.
34. 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*, 2179–2187. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00565>.
35. Böhm, A.; Gattermayer, M.; Trieb, C.; Schabel, S.; Fiedler, D.; Miletzky, F.; Biesalski, M. Photo-Attaching Functional Polymers to Cellulose Fibers for the Design of Chemically Modified Paper. *Cellulose* **2013**, *20*, 467–483. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9798-x>.
36. Alinec, B.; van de Ven, T.G.M. Porosity of Swollen Pulp Fibers Evaluated by Polymer Adsorption. *Fundam. Papermak. Mater.* **1997**, *2*, 771–788.
37. Giacomozzi, D.; Joutsimo, O.; Zelinka, S.L. The Processing of Pinus Radiata: Pore Size Distribution Changes in the Cell Wall Structure Studied by Pressure Plate Technique and Mercury Intrusion Porosimetry. *Bioresources* **2019**, *14*, 2827–2841. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.2827-2841>.
38. Petlicki, J.; van de Ven, T.G.M. Adsorption of Polyethylenimine onto Cellulose Fibers. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *83*, 9–23. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)02650-4](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)02650-4).
39. Wijburg, M.G.; Wang, S.; Darhuber, A.A. Transport and Evaporation of Aqueous Co-Solvent Solutions in Thin Porous Media. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2023**, *656*, 130268. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130268>.
40. Zhao, M.; Robertsén, L.; Wågberg, L.; Pettersson, T. Adsorption of Paper Strength Additives to Hardwood Fibres with Different Surface Charges and Their Effect on Paper Strength. *Cellulose* **2022**, *29*, 2617–2632. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04447-3>.
41. Batchelor, W.J.; Wu, Z.; Johnston, R.E. Measurement of Z-Direction Moisture Transport and Shrinkage in the Drying of Paper. *Appita Technol. Innov. Manuf. Environ.* **2004**, *57*, 107–111. <https://doi.org/10.3316/informit.715021045809671>.
42. Lessard, D.G.; Ousalem, M.; Zhu, X.X.; Eisenberg, A.; Carreau, P.J. Study of the Phase Transition of Poly(N,N-Diethylacrylamide) in Water by Rheology and Dynamic Light Scattering. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, *41*, 1627–1637. <https://doi.org/10.1002/polb.10517>.
43. Faiyas, A.P.A.; Erich, S.J.F.; Huinink, H.P.; Adan, O.C.G. Transport of a Water-Soluble Polymer during Drying of a Model Porous Media. *Dry. Technol.* **2017**, *35*, 1874–1886. <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1283515>.
44. Kumar, A.; Bhardwaj, N.K.; Singh, S.P. Sizing Performance of Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) Emulsion Stabilized by Polyvinylamine Macromolecules. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *539*, 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.014>.
45. Witztum, A.; Schulgasser, K. The Mechanics of Seed Expulsion in Acanthaceae. *J. Theor. Biol.* **1995**, *176*, 531–542. <https://doi.org/10.1006/jtbi.1995.0219>.
46. Lindner, M. Factors Affecting the Hygroexpansion of Paper. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 1–26. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1358-1>.
47. Larsson, P.A.; Wågberg, L. Influence of Fibre–Fibre Joint Properties on the Dimensional Stability of Paper. *Cellulose* **2008**, *15*, 515–525. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9203-y>.
48. Manninen, M.; Kajanto, I.; Happonen, J.; Paltakari, J. The Effect of Microfibrillated Cellulose Addition on Drying Shrinkage and Dimensional Stability of Wood-Free Paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2011**, *26*, 297–305. <https://doi.org/10.3183/npprj-2011-26-03-p297-305>.
49. Viguié, J.; Dumont, P.J.J.; Mauret, É.; Rolland du Roscoat, S.; Vacher, P.; Desloges, L.; Bloch, J.-F. Analysis of the Hygroexpansion of a Lignocellulosic Fibrous Material by Digital Correlation of Images Obtained by X-Ray Synchrotron Microtomography: Application to a Folding Box Board. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 4756–4769. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5386-y>.
50. Toomey, R.; Freidank, D.; Rühle, J. Swelling Behavior of Thin, Surface-Attached Polymer Networks. *Macromolecules* **2004**, *37*, 882–887. <https://doi.org/10.1021/ma034737v>.
51. Kulachenko, A. Moisture-induced deformations. In *Mechanics of Paper Products*, 2nd ed.; Östlund, S., Niskanen, K., Eds.; De Gruyter: Boston, MA, USA, 2021; ISBN 978-3-11-061741-2.
52. Gao, J.; Zhao, X.; Wen, J.; Hu, D.; Li, R.; Wang, K. Chinese Calligraphy Inspired Design of Humidity/Light Dual Responsive Magic Paper. *Adv. Mater. Technol.* **2021**, *6*, 2100044. <https://doi.org/10.1002/admt.202100044>.
53. Duan, J.; Liang, X.; Zhu, K.; Guo, J.; Zhang, L. Bilayer Hydrogel Actuators with Tight Interfacial Adhesion Fully Constructed from Natural Polysaccharides. *Soft. Matter.* **2017**, *13*, 345–354. <https://doi.org/10.1039/C6SM02089E>.
54. Rafsanjani, A.; Brulé, V.; Western, T.L.; Pasini, D. Hydro-Responsive Curling of the Resurrection Plant Selaginella Lepidophylla. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8064. <https://doi.org/10.1038/srep08064>.
55. Liang, H.; Mahadevan, L. Growth, Geometry, and Mechanics of a Blooming Lily. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 5516–5521. <https://doi.org/10.1073/pnas.1007808108>.

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

4.4 Ermittlung der mechanischen Eigenschaften von Papier auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene für die Entwicklung eines Modells zur Simulation

In diesem Abschnitt werden erste Ergebnisse von nanomechanischen Untersuchungen an Cellulosefasern beschrieben, welche im zweiten Schritt in ein Modell eingebaut werden, um die physikalischen Eigenschaften von Papier bei variierenden Luftfeuchtigkeiten zu simulieren.

Um ein Fasergefüge als Ganzes und dessen Verhalten bei mechanischer Belastung zu simulieren, muss zunächst eine Reihe an Parametern bekannt sein, die im Modell Verwendung finden sollen. Zum Einen sind das Parameter, die die physikalische Form und das Aussehen des Fasernetzwerks beschreiben, wie z.B. Länge, Durchmesser, Form der Fasern, Dichte des Fasernetzwerks und Faserorientierung. Zum Anderen üben Faktoren wie der Faserelastizitätsmodul (E-Modul) und die Bindungskraft und die Kontaktfläche zweier Fasern einen Einfluss auf das Verhalten des Netzwerks aus. Für die Ermittlung dieser Parameter wurden Nanoindentationsmessungen mittels AFM an einzelnen Fasern durchgeführt. Hierbei wurden Fasern longitudinal an mehreren Stellen bei variierender Luftfeuchtigkeit untersucht und so ein E-Modul ermittelt. Die AFM-Messungen zeigten eine starke Abhängigkeit der lokalen Verformung von Cellulosefasern und der relativen Luftfeuchtigkeit. Durch Verwendung der experimentell ermittelten E-Moduln im Modell konnten Spannungs-Dehnungs-Kurven generiert werden, die den selben Trend wie die Biegeversuche zeigten.

Die zuvor ermittelte Abhängigkeit des E-Moduls einzelner Fasern mit Änderung der Luftfeuchtigkeit wurde verwendet, um ein Modell eines Fasernetzwerks zu erstellen. Im Anschluss wurden Simulationen zu Zug-Dehnungsversuchen am Netzwerk durchgeführt, wobei die beiden Parameter E-Modul und Bindungskraft zweier Fasern (*cohesive strength*) variiert und deren Einfluss auf das Verhalten des Netzwerks untersucht wurden. Hierbei konnte beobachtet werden, dass die Erhöhung des E-Moduls eine signifikante Steigerung der maximalen Kraft zur Folge hatte. Die maximale Dehnung des Fasernetzwerks nahm hingegen mit Erhöhung des E-Moduls stetig ab. Bei Erhöhung der *cohesive strength* wurde beobachtet, dass sowohl die maximale Kraft als auch die Dehnung anstiegen. Das entwickelte Modell wurde im letzten Schritt mit Zug-Dehnungsmessungen von Papieren verglichen, welche zuvor bei 50 %RH bzw. 90 %RH gelagert wurden. Der Vergleich der simulierten und experimentellen Ergebnisse zeigte hohe Übereinstimmungen bei 50 %RH für die maximale Kraft als auch die maximale Dehnung. Die simulierten Ergebnisse bei 90 %RH zeigten dagegen leicht höhere Werte für die maximale Dehnung und signifikant niedrigere Werte für die maximale Kraft, verglichen mit den experimentellen Werten. Dies wurde auf mögliche Beschädigungen der Fasern während der Vorbereitung für die nanomechanischen Untersuchungen zurückgeführt, die sich bei höherer Luftfeuchtigkeit stärker auf das ermittelte E-Modul auswirken. Die Verwendung der experimentell ermittelten Daten in der Simulation führte dazu, dass die Ergebnisse ebenfalls niedriger ausfielen.

Cellulosefasern sind aufgebaut aus Fibrillen, welche zum Großteil linear angeordnete Cellulosepoly-

merknetten und zusätzlich Hemicellulosen, Lignin, Pektin und Wachse enthalten. Im Zuge der Vorbereitung der Fasern für die Papierherstellung werden die C- und P-Schichten nahezu vollständig entfernt. Durch Nanoindentationsmessungen mittels AFM von prozessierten (*processed fibers* - PF) und unprozessierten (*unprocessed fibers* - UPF) Baumwoll-Linters-Fasern konnte die vollständige Entfernung der C-Schicht und die teilweise Entfernung von P- und S-Schicht bei den prozessierten Fasern nachgewiesen werden. Dies resultierte in deutlich verringerten gemessenen E-Moduln und deutlich erhöhter Eindringtiefe der AFM-Nadel in die PF im Vergleich zu den UPF. In weiteren Experimenten wurden die Fasern im gequollenen Zustand untersucht, um den Einfluss der Feuchtigkeit zu analysieren. UPF zeigten eine deutliche Verringerung des E-Moduls im gequollenen Zustand, zusammen mit einer erhöhten Eindringtiefe ($13 \pm 9 \%$). Dies wurde ebenfalls für PF beobachtet, wenn auch mit deutlich niedrigeren E-Moduln und deutlich höheren Eindringtiefen ($32 \pm 15 \%$). Dies wird auf das Eindringen von Wassermolekülen in PF und die damit einhergehende Quellung der Fibrillen zurückgeführt, die durch die Entfernung der äußersten Schichten erleichtert stattfinden kann.

Mein Beitrag bei diesen Veröffentlichungen bestand in der Herstellung der verwendeten Laborpapiere sowie der Durchführung und der Auswertung der Zug-Dehnungsmessungen.

Die Ergebnisse von Abschnitt 4.4 sind in *Cellulose* und *SN Applied Sciences* veröffentlicht:

J. Auernhammer, M. Langhans, J.-L. Schäfer, T. Keil, T. Meckel, M. Biesalski, R. W. Stark **Nano-mechanical Subsurface Characterisation of Cellulosic Fibres**, *SN Applied Sciences*, **2022**, 4, 160.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, kann aber in elektronischer Form auf der Webseite der Zeitschrift dieses Artikels (DOI: doi.org/10.1007/s42452-022-05017-9) eingesehen werden. Publiziert von *SN Applied Sciences* unter der Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) License

B. Lin, J. Auernhammer, J.-L. Schäfer, T. Meckel, R. W. Stark, M. Biesalski, B.-X. Ju **Humidity Influence on Mechanics of Paper Materials: Joint Numerical and Experimental Study on Fiber and Fiber Network Scale**, *Cellulose*, **2022**, 29, 1129–1148.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, kann aber in elektronischer Form auf der Webseite der Zeitschrift dieses Artikels (DOI: doi.org/10.1007/s10570-021-04355-y) eingesehen werden. Publiziert von *Cellulose* unter der Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) License



Humidity influence on mechanics of paper materials: joint numerical and experimental study on fiber and fiber network scale

Binbin Lin · Julia Auernhammer · Jan-Lukas Schäfer · Tobias Meckel · Robert Stark · Markus Biesalski · Bai-Xiang Xu

Received: 12 April 2021 / Accepted: 27 November 2021
© The Author(s) 2021

Abstract Paper materials are well-known to be hydrophilic unless chemical and mechanical processing treatments are undertaken. The relative humidity impacts the fiber elasticity, the interfiber joint behavior and the failure mechanism. In this work, we present a comprehensive experimental and computational study on mechanical properties of the fiber and the fiber network under humidity influence. The manually extracted cellulose fiber is exposed to different levels of humidity, and then mechanically characterized using atomic force microscopy, which delivers the humidity dependent longitudinal Young's modulus.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04355-y>.

B. Lin (✉) · B.-X. Xu (✉)
Mechanics of Functional Materials Division, Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany
e-mail: b.lin@mfm.tu-darmstadt.de

B.-X. Xu
e-mail: xu@mfm.tu-darmstadt.de

J. Auernhammer · R. Stark
Physics of Surfaces, Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 16, 64287 Darmstadt, Germany

J.-L. Schäfer · T. Meckel · M. Biesalski
Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry, Institute of chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 8, 64287 Darmstadt, Germany

We describe the relation and calibrate the data into an exponential function, and the obtained relationship allows calculation of fiber elastic modulus at any humidity level. Moreover, by using confocal laser scanning microscopy, the coefficient of hygroscopic expansion of the fibers is determined. We further present a finite element model to simulate the deformation and the failure of the fiber network. The model includes the fiber anisotropy and the hygroscopic expansion using the experimentally determined constants, and further considers interfiber behavior and debonding by using a humidity dependent cohesive zone interface model. Simulations on exemplary fiber network samples are performed to demonstrate the influence of different aspects including relative humidity and fiber-fiber bonding parameters on the mechanical features, such as force-elongation curve, strength and extensibility. Finally, we provide computational insights for interfiber bond damage pattern with respect to different humidity level as further outlook.

Keywords Paper materials · Fiber network simulation · Humidity influence · Strength of paper

Introduction

Cellulose-based fiber materials have been used for decades as packing, printing media. Nowadays, they

even have become popular as base material for electronic and microfluidic devices on a small scale (Gong and Sinton (2017), Shen et al. (2019), Schabel and Biesalski (2019), Carstens et al. (2017)), and bio-composite (Pantaloni et al. (2021), Regazzi et al. (2019), Lee and Wang (2006)), due to their recyclability to reduce pollution and save resources. As these devices are often exposed to a humid environment, their mechanical reliability and durability are often constrained and need to be understood before being used for massive application. The general understanding is that mechanical properties of natural composite-like paper-based materials are sensitive to the variation of relative humidity (RH). Salmen and Back (1980) have reported how RH affects the overall stiffness and tensile strength of the paper material. Upon increasing moisture content at higher RH, paper material starts to exhibit a ductile and more elastic behavior, whereas upon drying the material becomes more brittle. On the single fiber scale, moisture-induced elasticity change of fibers from Douglas-Fir latewood tracheids has been firstly investigated by Kersavage (1973) in the early 1970s, then in recent works by Ganser et al. (2014) and Czibula et al. (2021), successfully applying an AFM-based characterization method. In the former work, Kersavage (1973) found the maximum elastic modulus at about 6 % moisture content with decreasing trend towards higher moisture levels. This agrees with the later work, observing a lower elastic modulus towards higher RH levels. However, most of the literature investigating the RH-dependent elastic property is based on lignocellulosic fibers from wood sources. But apart from the source of fibers, the fiber-fiber bond strength plays a crucial role for the load-bearing of paper materials. The interfiber joint strength can be contributed by different sources. While it is believed that hydrogen bonds are the main factor holding paper together, Hirn and Schennach (2015) have shown using AFM-based method that other bonding mechanisms such as interdiffusion, Van der Waals forces and mechanical interlocking or capillary bridges coexist. As for the RH influence on the load bearing and failure mechanism of the fiber joint, there are still unclear observations in the literature regarding the dependency of the fiber joint mechanical properties due to RH. Jajcinovic et al. (2018) have shown that the strength of individual fiber bonds increases upon exposure to high RH, where as others have shown that the bond strength decreases.

Based on single fiber bond tests at different RH levels, they have reported that the breaking load of individual softwood fibers and fiber bonds displays a maximum breaking load at 50 %RH, with the values showing a decreasing trend towards higher or lower RH levels. On the other hand, hardwood fibers show rather a decreasing trend in breaking loads with increasing RH levels. Besides the loss of bond strength and decrease of elastic modulus, the swelling or hygroscopic expansion, which describes the moisture uptake and dimensional stability, also plays an important role in RH sensitivity of the paper strength and extensibility. Gamstedt (2016), Joffre et al. (2013), Neagu et al. (2005) and Motamedian and Kulachenko (2019) have reported that moisture adsorption due to humidity is the key feature to the dimensional stability loss of the cellulose-based paper structures. In order to improve the moisture resistance and identifying controlling parameters for engineering application, the underlying mechanisms has been investigated by means of both experimental mechanics and numerical modelling techniques. Thereby moisture is typically characterised either in terms of RH in the surrounding air or the moisture content (relative moisture mass) in the specimen itself. The two measurements are intimately linked, and the relationship is characterised by the dynamic vapour sorption isotherms. While the RH is easily characterised by hygrometers in the ambient air, the determination of moisture content needs to weight the sample and compare it to its dry weight (Gamstedt (2016)). On the part of computational studies, a recent literature review by Simon (2020) extensively summarizes the numerical modelling approaches in study of material behavior of paper and paperboard on different scales. Fiber network simulation is usually performed by means of direct simulation techniques, where individual fibers are explicitly modelled, and interfiber joint behavior studied by a cohesive zone based modelling approach (Borodulina et al. (2018), Li et al. (2018)). However, in the mentioned works, key RH influence factors as humidity dependent fiber elasticity and fiber debonding models have not or not sufficiently been included, which remain an open topic for future research in the modelling studies. In the present paper, we aimed to combine experimental and numerical approaches to systematically unveil the RH impact on mechanical properties of paper materials on the fiber, and fiber network scale. Using atomic force microscopy (AFM) and confocal laser scanning

(CLSM) microscopy, we firstly characterized the humidity dependency of the fiber elastic modulus and the hygroscopic expansion coefficient (HEC) of manually extracted cellulose fibers from a finished paper sheet. The determined humidity dependent elastic modulus was then used as input for a transversely isotropic fiber model for the finite element simulations to study the force-elongation behavior. Additionally, by proposing a humidity dependent cohesive zone model of an exponential form, the fiber network simulation addressed the humidity dependent fiber-fiber contact bonding, resolved by the finite element cohesive interface elements. It allowed the simulation of the local damage at individual fiber-fiber joints at different RH levels. The force-elongation curves of the network gave an implication on the overall mechanical behavior. We particularly studied mechanical properties as the tensile strength, the effective stiffness and the extensibility. The micro-mechanical model was then qualitatively compared with tensile test at paper sheet level. Interfiber debonding pattern due to RH in combination with RH-dependent fiber elasticity and cohesive strength reduction were computationally provided as further outlook.

Experimental methods

Fiber sample and bending test

For the bending experiments, the cellulose fibers were manually extracted from a cotton Linters paper sheet (median fiber length (length-weighted): 1.13 mm; fiber width: 16.5 μm ; curl: 12.87 %; fibrillation degree: 1.64 %; fines content: 19.55 %; Crystallinity: 56.31 %). The sheet was prepared according to DIN 54358 and ISO 5269/2 (Rapid-Köthen process). The extracted fiber was glued (Glue Essie Polish, Düsseldorf, Germany) on a 3D printed sample holder, which supplied a fixed trench distance of 1 mm between the two attachment points. Worth mentioning that the used glue had not been soaked into the fibers as demonstrated in our previous work (Auernhammer et al. (2021)). AFM was then performed by using a Dimension ICON (Bruker, Santa Barbara, USA) to measure static force-distance curves along the cellulose fiber with a colloidal probe. The cantilever (RTESPA 525, Bruker, Santa Barbara, USA) with the nominal spring

constant 200 N/m was modified with a 50 μm colloidal probe (Glass-beads, Kisker Biotech GmbH & Co. KG, Steinfurt, Germany) in diameters. All experiments were done in a climate chamber at the AFM. Hence, it was possible to vary the RH during the experiments. The chosen RH were 2 %, 40 %, 75 % and 90 %. As the RH was adjusted, the fiber was exposed 45 minutes to the environment before starting the measurements. According to Jajcinovic et al. (2018), reaching a full adsorption equilibrium, the fiber has been exposed at least for 12 hours to the certain level RH. Therefore, the measurements were carried while the fibers were not yet fully equilibrated. But, to guarantee the consistency between CLSM and AFM experiments and to avoid drift problems in the AFM, we defined 45 minutes of “exposure time” as a feasible compromise to balance effects from instrumental drift and slow swelling processes. For each fiber at each RH level, four different load levels with $F = 500 \text{ nN}$, 1000 nN , 1500 nN , 2000 nN were applied and deflections of nine different segment points were evaluated.

Determination of humidity dependent Young’s modulus

One extracted fiber sample is shown in Fig. 1a. The fiber was glued at both ends. Apart from standard bending experiments, we performed a scanning-like bending test, as we applied the load along the fiber length direction as illustrated in the sub-figure (e). This aims to cover local inhomogeneity induced variations and give a proper statistical evaluation later.

The fiber was modelled mechanically by using the beam model illustrated in Fig. 1b. Based on the images, fiber cross sections are close to hollow ellipses shown in Fig. 1c. By use of the Euler beam theory, the differential equation governing the deflection δ of the fiber and the corresponding solutions are given as:

$$EI \cdot \delta''(x) = -M \quad (1)$$

$$\delta(x) = -\frac{Fb^2x^2(3a(a+b) - x(3a+b))}{6EI(a+b)^3} \quad (2)$$

for $0 \leq x \leq a$

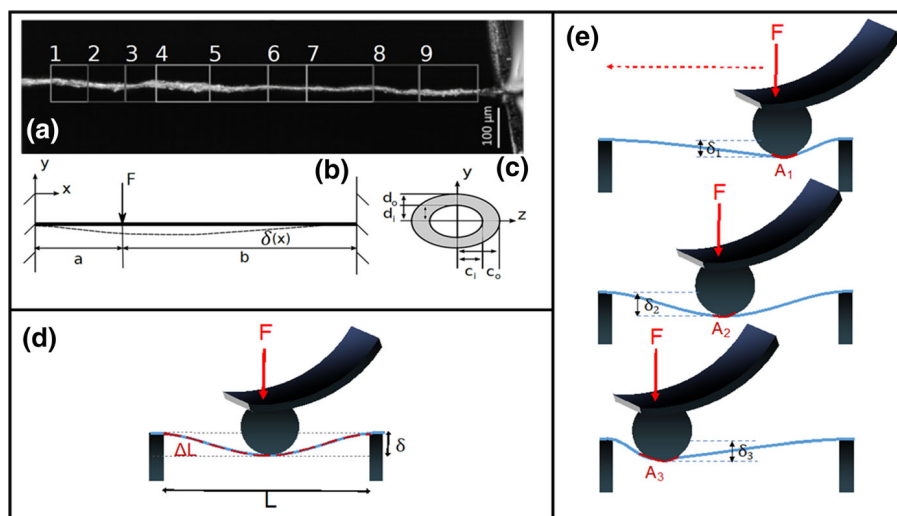


Fig. 1 **a** An extracted fiber from a cotton Linters paper sheet, with the tapping segments framed and the cantilever end. **b** The corresponding mechanical beam model. **c** The assumed hollow ellipse beam cross-section. **d** Standard three-point bending test

$$\delta(x) = \frac{Fa^2(a+b) - x(ab+a)}{6EI(a+b)^3} \cdot (a+b-x)^2$$

for $a \leq x \leq a+b$

(3)

where δ denotes the deflection, E the longitudinal Young's modulus, F the loading force, M the internal reaction moment, $I = \frac{\pi}{4}(c_o^3d_o - c_i^3d_i)$ the area moment of the assumed cross-section with c_i, d_i and c_o, d_o the main axes of the inner and of the outer ellipse, respectively. Equations (2) and (3) can be obtained by calculating the internal reaction moment M and integrating Eq. 1. Then, using the boundary values $\delta(0) = \delta(a+b) = 0$ and $\delta'(0) = \delta'(a+b) = 0$ for the integration constants. Detailed procedure about solving statically indeterminate beam systems can be found in Gross et al. (2009). Using these equations, the average longitudinal Young's modulus E is obtained by minimizing the differences between the measured and the calculated deflection from tapping different segments of the fiber via the least square approach:

$$\sum (\delta(E\bar{I}, x_i) - \delta_i)^2 < tol \quad (4)$$

where the positive constant tol is the tolerance. One obtains, in fact, first the solution for $E\bar{I}$, and then determines the average E along the fiber sections by

method with the load applied to the middle of a tested sample. **e** Illustration of our performed scanning bending test, with aim to reduce local inhomogeneity afflicted results

further dividing the value $\bar{I} = \text{mean}(I)$, which denotes the averaged area moment along the the fiber segments. The cross-sectional dimensions along the fiber to calculate I were determined using CLSM. This procedure was performed for every tested fiber at given load and RH level. The results are presented in the later section.

Determination of hygroscopic expansion coefficient

A VK-8710 (Keyence, Osaka, Japan) confocal laser scanning microscope was used to investigate the swelling behavior of the fiber. In the climate chamber, where the RH was varied as in the AFM measurements previously, the fiber was suspended 45 minutes to the RH before starting the measurements. The swelling behavior was analysed by the VK analyser software from Keyence (Osaka, Japan), after creating cross-section images along the fiber, where the local radii were measured. Further, to determine the HEC, the change in volume was calculated based on the experimentally recorded change of the cross-section at different RH. The reference volume of the non-prismatic fiber with assumed geometry is $V^{ref} = \pi(c_o d_o - c_i d_i) \cdot L$, see Fig. 1c. The total length of the fiber is assumed to be constant and not vary with the changing RH, since both ends are clamped. The

relative change in volume due to RH can be then formulated as HEC multiplied by the absolute RH change $\Delta RH = RH - RH^{\text{ref}}$ with RH^{ref} denoted as reference RH state:

$$\Delta V/V^{\text{ref}} = \beta_{kk}(\Delta RH) \quad (5)$$

where

$$\beta_{kk} = \beta_{kl}\delta_{kl} = \text{trace} \begin{pmatrix} \beta_T & 0 & 0 \\ & \beta_T & 0 \\ \text{sym.} & & \beta_L \end{pmatrix} = 2\beta_T + \beta_L \quad (6)$$

is the sum of 3D anisotropic hygroscopic expansion tensor β_{kl} with in total 9 independent components in the general anisotropic case. Hereby δ_{kl} is the Kronecker-delta, β_T is the HEC in the transverse direction, and β_L is the HEC along the fiber length direction. In the transversely isotropic case, the hygroscopic expansion tensor has only the orthogonal components, namely those in the fiber longitudinal direction and in its cross-section. Further, it is experimentally validated considering the hierarchical layered wall structure (Joffre et al. (2016)), that the hygroscopic expansion in the fiber length direction β_L is shown to be one order lower than that in the transverse directions, and therefore to be neglectable. Under this assumption, it leads to the following equation:

$$\frac{1}{2}\Delta V/V^{\text{ref}} = \beta_T\Delta RH \quad (7)$$

Subsequently, the HEC in the transverse direction β_T is calibrated with Eq.7 at different ΔRH for every segment along the fiber length, as explained in Sect. 4.2 later on.

Paper sheet sample and tensile test

For studying the tensile behavior of the paper materials, lab-engineered paper samples with bleached eucalyptus sulfate pulp (median fiber length (length-weighted): 0.80 mm; curl: 16.7 %; fibrillation degree: 5.2 %; fines content: 8.0 %) were used. The paper samples with grammages of $30 \pm 0.6 \text{ gm}^{-2}$ were prepared using a Rapid-Köthen sheet former according to DIN 54358 and ISO 5269/2. The tensile tests of the paper samples were done in accordance with DIN

ISO 1924-2 with a Zwick Z1.0 with a 20 N load cell, and the speed of separation was set to 10 mm/min, using the software testXpert II V3.71 (ZwickRoell GmbH & Co.Kg) in a controlled environment with 23 °C and 50 %RH. Prior to testing at 50 %RH, the paper samples were stored for at least 24 hours in the controlled environment with 23 °C and 50 %RH. To perform tensile tests of paper samples at 90 %RH, the samples were stored in a plastic container with a saturated aqueous KNO₃-solution (Wexler and Hasegawa (1972)), producing an atmosphere with approximately 90 %RH at 23 °C indicated by a sensor inside the container, for 24 hours. After equilibrating the samples in the plastic container, each sample was separately taken out and tested immediately in the apparatus.

Computational simulations using the cohesive zone finite element model

Mechanical model of the single fiber

The mechanical governing equations including the stress equilibrium, the linear kinematics and the linear elastic material law are given as following:

$$\sigma_{ij,j} = 0 \quad (8)$$

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2}(u_{k,l} + u_{l,k}) \quad (9)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^h) = C_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \beta_{kl}\Delta RH) \quad (10)$$

in which σ_{ij} is the Cauchy stress tensor, C_{ijkl} the stiffness tensor and ε_{kl} the strain tensor. The strain due to the hygroscopic expansion is given as $\varepsilon_{kl}^h = \beta_{kl}\Delta RH$, where β_{kl} and ΔRH denote the anisotropic HEC tensor as described in the previous section and the relative humidity change, respectively. The transversely isotropic constitutive material law is applied for the fiber anisotropy along the fiber direction. Thus, the inverse of the stiffness tensor can be given as following:

$$C_{ijkl}^{-1} = \begin{bmatrix} 1/E^T & -\nu^{TT}/E^T & -\nu^{LT}/E^L & & & \\ -\nu^{TT}/E^T & 1/E^T & -\nu^{LT}/E^L & & & \\ -\nu^{LT}/E^T & -\nu^{LT}/E^T & 1/E^L & & & \\ & & & 1/G^T & & \\ & & & & 1/G^T & \\ & & & & & 1/G^L \end{bmatrix} \quad \text{Sym.} \quad (11)$$

with five independent parameters: E^L , E^T , G^T the longitudinal modulus, the transverse modulus, the shear modulus and ν^{LT} , ν^{TT} the two Poisson's ratios. The values of the Poisson's ratios are specified in Table 1. Based on the work by Magnusson and Östlund (2013), one can further reduce the number of elastic parameters, by assuming the correlations between other elastic parameters and the longitudinal Young's modulus E^L with the unified property-related S2-Layer. This assumption is based on the fact that this layer represents the main constituent of the fiber. The relations between the elastic parameters shown in Table 1 are employed in the following finite element simulations. Note that the longitudinal Young's modulus E^L and the HEC are experimentally determined as explained in Sect. 2.2. Further, on the single fiber level, no fiber damage is assumed.

Cohesive zone interface model for fiber-fiber contact in the dry state

Similar to works by Li et al. (2018), Magnusson and Östlund (2013), a cohesive zone-based approach was utilized to characterize the debonding behavior. See Figure 3d for the illustration. In the current work, we applied a non-potential based CZM from McGarry et al. (2014), which aims to give a proper behavior in mixed-mode loading scenario to avoid the fiber penetration. The traction-separation laws are given as:

$$T_n(\Delta_n, \Delta_t) = \sigma_{max} \exp(1) \left(\frac{\Delta_n}{\delta_n^c} \right) \exp\left(-\frac{\Delta_n}{\delta_n^c}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_t^2}{\delta_t^{c2}}\right) \quad (12)$$

$$T_t(\Delta_n, \Delta_t) = \tau_{max} \sqrt{2 \exp(1)} \left(\frac{\Delta_t}{\delta_t^c} \right) \exp\left(-\frac{\Delta_n}{\delta_n^c}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_t^2}{\delta_t^{c2}}\right) \quad (13)$$

where T_n , T_t are the traction components of \mathbf{T} in their normal and tangential loading state. Δ_n , Δ_t are the displacement separations at the fiber-fiber bonds. σ_{max} and τ_{max} are the maximal stresses in pure normal and pure shear separations, δ_n^c and δ_t^c are the critical lengths to the maximum stresses, respectively. The energy terms per surface for both separation modes are given with $\phi_n = \delta_n^c \sigma_{max} \exp(1)$ and $\phi_t = \delta_t^c \tau_{max} \sqrt{0.5 \exp(1)}$. The damage variable D is defined as:

$$D = \frac{\Delta_{eff} - \Delta_c}{\Delta^f - \Delta_c} \quad (14)$$

ranging from 0 to 1 and represents the intact state and fully damaged state. $\Delta_{eff} = \sqrt{\Delta_n^2 + \Delta_t^2}$, $\Delta_c = \sqrt{(\delta_n^c)^2 + (\delta_t^c)^2}$ are the effective mixed-mode separation and the separation corresponding to the maximum stresses, and $\Delta^f = \sqrt{(\delta_n^f)^2 + (\delta_t^f)^2}$ is the final separation at complete failure. Eq. 12 and 13 are referred as the traction-separation laws in the dry state \mathbf{T}^{dry} for the following humidity dependent cohesive zone model.

Humidity dependency of the cohesive zone model

In a subsequent step, the cohesive zone model due to the humidity influence was modified by multiplying a decrease term:

Table 1 The elastic parameters and their dependency on the longitudinal Young's modulus E^L based on Magnusson and Östlund (2013)

Elastic parameters	E^L	E^T	G^T	G^L	ν^{LT}	ν^{TT}
Value	E^L	$E^L/11$	$E^L/23$	$E^T/2(1 + \nu^{TT})$	0.022	0.39

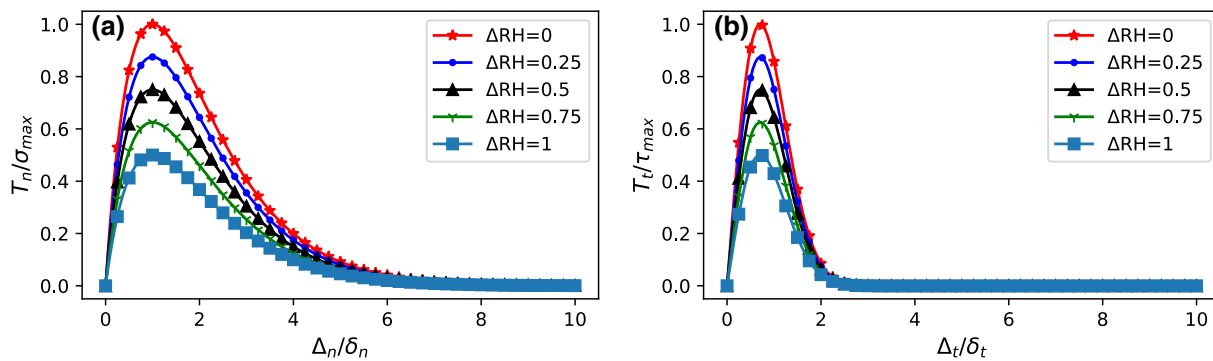


Fig. 2 Decay of traction-separation law due to RH with $K = 0.5$ **a** Normal cohesive behavior **b** Tangential cohesive behavior

$$\mathbf{T}(\Delta RH) = \mathbf{T}^{dry}(1 - K(\Delta RH)) \quad (15)$$

This was motivated by Jemblie et al. (2017), mainly based on using CZM for hydrogen embrittlement of steel structures, where the effect of hydrogen on the accelerated material damage were studied. The analogy in the existing context with hydrogen embrittlement is phenomenologically similar, as the water molecules infiltrate the network and destroy the bonds and as the moisture gets absorbed, the swelling and softening of the fibers lead to partial failure of the fiber bonds (Hirn and Schennach (2017)). Whereas in case of steel, diffusible hydrogen dissolves into the metal and causes material to be brittle and thus reduces the yield stress in a tensile field at the crack front (Barnoush (2007)). In the formulation, K is a softening parameter and describes the degree of decrease and the bound of the allowable cohesive strength, which need to be adjusted, when experimental data are available. This intuitive assumption was made for the first step, since there was barely any experimental data in the literature regarding RH dependency of mechanical properties of interfiber joints. Only Jajcinovic et al. (2018) have tested the strength of interfiber joints for softwood and hardwood interfiber joints at three RH levels. While for cases of hardwood, the breaking strength decreases, for cases of softwood fibers, the optimal breaking strength seems to favor at 50 %RH, showing decreasing trend towards higher or lower RH values. However, a statistically sound conclusion cannot be drawn, since larger variations of breaking loads are observed for the softwood joints. Furthermore, no literature on RH-dependent cohesive separation parameters could be found to our best knowledge. Therefore, as a first step towards

considering RH dependent cohesive relation, we made use of this assumption. Without loss of generality, this relation can be improved upon available, accurate experimental results. For a $K = 0.5$, the traction-separation functions are plotted in Fig. 2.

Weak formulation for cohesive FE implementation

The FE implementation was based on the governing equations describing the general bulk deformation and the cohesive zone damage model as given previously. The corresponding weak formulation can be obtained from the principle of virtual work based on the work of Park and Paulino (2012):

$$\int_{\Omega} \delta \boldsymbol{\varepsilon} : \boldsymbol{\sigma} \, dV + \int_{\Gamma_{int}} \delta \boldsymbol{\Delta} \cdot \mathbf{T} \, dS = \int_{\Gamma} \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{T}_{ext} \, dS \quad (16)$$

where $\delta \boldsymbol{\varepsilon}$, $\delta \mathbf{u}$, $\delta \boldsymbol{\Delta}$ are the virtual strain tensor, the virtual displacement vector and the virtual separation vector at the interface, respectively. $\boldsymbol{\sigma}$ is the tensor notation of the Cauchy stress tensor σ_{ij} , \mathbf{T} is the traction vector at interface Γ_{int} with the normal and tangential components T_n, T_t . \mathbf{T}_{ext} is the external traction on the outer boundary Γ . Equation 16 describes the energy balance between the strain energy or the work of the internal force in the domain Ω and the work contributed by the interface elements and by external forces. The non-potential based cohesive zone model is implemented in a user material kernel in the open-source FE software MOOSE (Permann et al. (2020)). A detailed step-by-step instruction of general cohesive FE implementation from Eq. 16 can be found in Park and Paulino (2012).

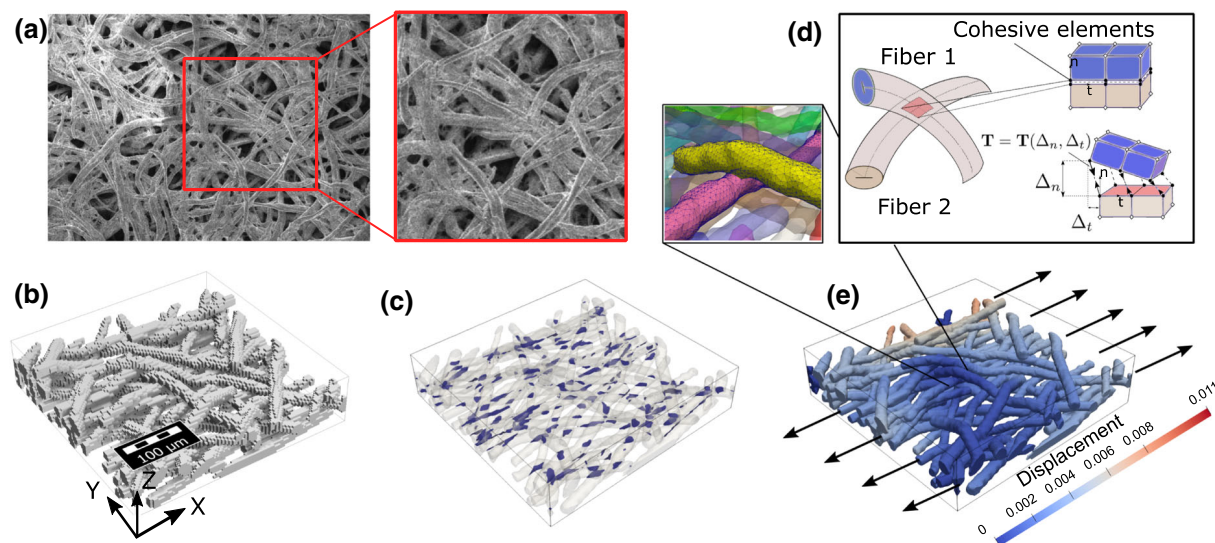


Fig. 3 **a** SEM image showing the fiber network of the cotton Linters paper sample. **b** Synthetic fiber network generated by Geodict in voxelized and unrendered form. **c** Visualization of the contact areas inside the fiber network **d** Illustration of the cohesive zone model for the interfiber contact (Hexahedron

elements are used for a simple visualization) **e** The setup of the cohesive finite element simulation with the prescribed displacement along the x-direction and the figure insert showing the FE-mesh for two fibers that are in contact

Fiber network generation and FE simulation setups

The Software Geodict[®] was used to create periodic, synthetic fiber network samples, which allows a similar deposition procedure as reported in Kula-chenko and Uesaka (2012), Li et al. (2018). It uses voxels to represent the fiber network after the structure is generated for the given geometric parameters. Upon initialization, a voxel size of one micron was chosen in our work, see Fig. 3b. The fibers were deposited by assuming Gaussian distributions of fiber orientation, diameter and length. For simplicity, we neglected the complex shape of the cross-section and assumed that the fiber was solid and had a circular-shaped cross section along the fiber length. They were created in a flat-plane, afterwards fell under gravitational force, and were then elastically deformed and deposited onto the previous fibers. The deposition process was completed when the specified grammage was reached. After generation of the voxel geometry, the surface mesh was created. Afterwards, coarsening and smoothing steps were performed until sufficiently fine surface mesh was obtained. The surface mesh was then exported and meshed to volume elements using the open-source meshing software Gmsh (Geuzaine and Remacle (2009)). The modeled fiber network sample

included approximately 1 million linear tetrahedron volume elements. About 40000 local 2D-elements were used to resolve the contact area in order to achieve mesh independence. Details on the choice of the mesh size are given in the supplementary information. For the present work, the fiber network setting and features are given in Table 2. The size of the simulated fiber network sample was similar to that used by Li et al. (2018) and our previous work (Lin et al. 2020). The diameter of the fiber was similar to our tested fiber. Due to the periodic fiber network structure, the length of the fibers in the simulation was

Table 2 Geometry parameters of the generated periodic fiber network sample

Parameters	Values
Domain size x, y	400 μm
Distribution	Gaussian
Fiber network orientation	0° in x
Fiber length	300 μm
Fiber diameter	17 μm
Grammage	30 g /m ²
Standard deviation (Std) orientation	±36° in x
Std fiber length	±18 μm
Std diameter	±2.2 μm

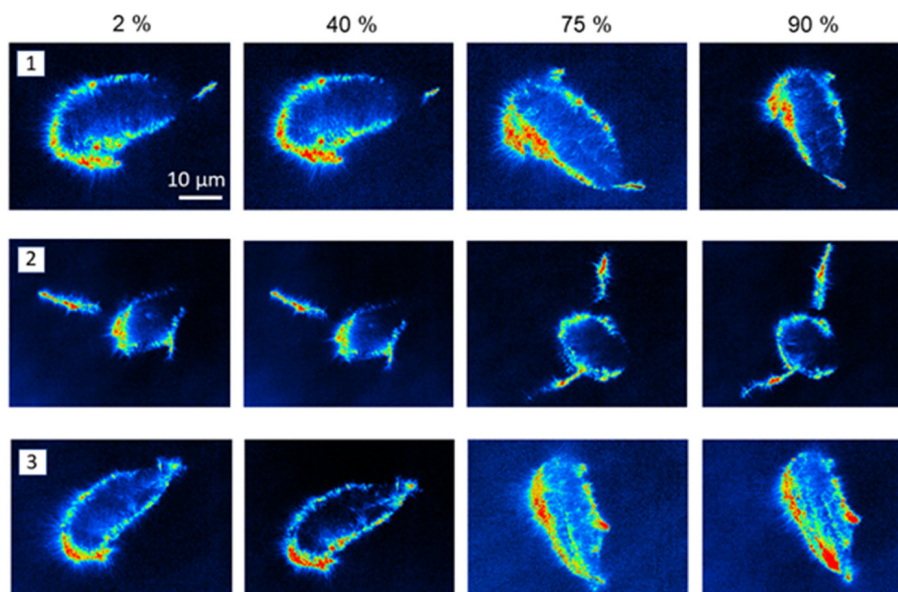


Fig. 4 Representative cross-sectional areas of tested fiber at different RH levels

chosen to be around half of the median fiber length (length-weighted) from the tested paper sheet as mentioned previously. For the finite element simulations, we calculated the orientation tensor for each fiber in the voxel-based geometry by use of Euler angles. The orientation tensor was then used for transformation of the elasticity tensor for each fiber. Regarding the boundary conditions, $u_x = 0$ was specified on the left boundary, $u_x = u$ on the right boundary and $u_y = 0$ on the front and back boundaries. This setting corresponds to displacement boundary condition in the x-direction with the boundary cross-section in y-direction kept as a flat plane. The out-of-plane degrees of freedom and others on each boundary side were unspecified and stress-free. FEM simulations were performed on a high performance computer with 24 cores for around 8 hours.

Results and discussion

Parameterization of humidity dependent elastic modulus

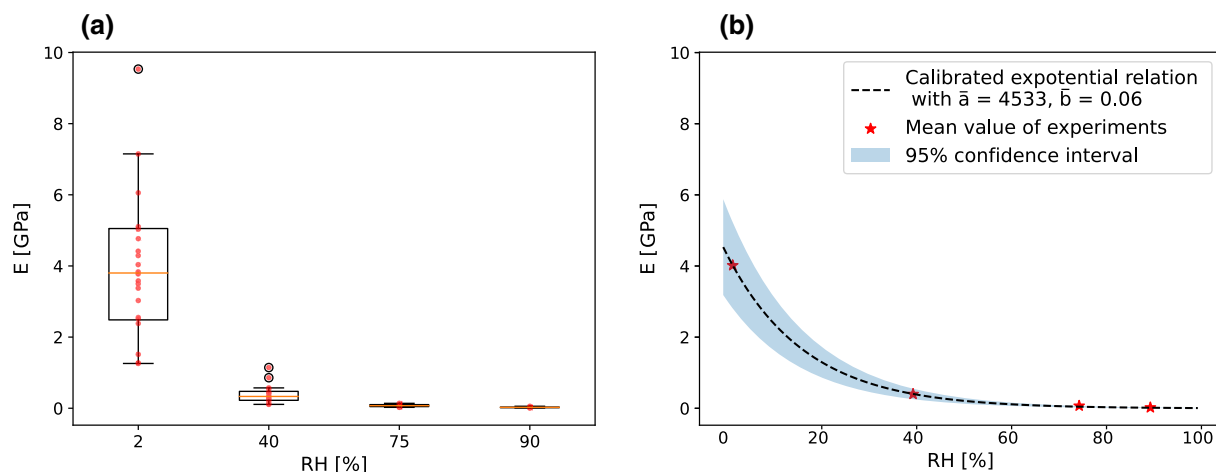
Prior to executing of the minimization procedure, the cross-sectional areas of the fibers were determined by the CLSM at indentation points to calculate the second area moment I in the deflection direction. The values

were recorded at each RH level, thus also considering the morphological change of the fiber for a precise determination of humidity-dependent elastic modulus. In Figure 4, three representative cross-sectional images of a fiber at different RH levels are demonstrated. The fiber cross-sections vary from elliptical to circular shapes, typically with a lumen of the same shape for non-collapsed fibers. Therefore, assuming the cross-sections to be elliptical to calculate the I with the corresponding inner and outer diameters also included the extreme case of circular cross-section and helped to improve the accurate determination of I . The numbers of determined areas and second area moments are provided in Table 3

The experimentally determined longitudinal Young's moduli E^L using aforementioned technique for the prescribed loads at different RH values are presented in form of boxplot in Fig. 5a. For simplicity, E^L will be written as E in the following. For each box, Q1 to Q3 quartile values of the data, (corresponding to 25% and 75%) are drawn inside the box. The yellow line inside the box marks the median (Q2). The whiskers extend from the edges of box to show the range of the data. The extension of the data are limited to $1.5 * IQR$ with $IQR = Q3 - Q1$ from the edges of the box, ending at the farthest data point within that interval. Outliers are plotted as separate black framed dots. From the boxplot, it is clear that E decreases with

Table 3 Mean and standard deviation of fiber cross-section area and second area moment of 45 sections at each RH level

Parameters	Values			
RH [%]	2	40	75	90
Area [μm^2]	309 ± 65	395 ± 96	468 ± 106	518 ± 105
I [$10^{-20} \cdot \text{m}^4$]	7.5 ± 2.3	11.4 ± 3.7	14.5 ± 4.2	19.4 ± 6.3

**Fig. 5** **a** Distribution of Young's modulus data in dependency of RH. In total, 20 data points were evaluated for 5 fibers and 4 applied loads, at given RH levels. **b** Calibrated exponential law with corresponding mean values as star dots and its 95 % confidence interval

increasing RH levels. This is in agreement with the literature. The elastic modulus reduces because water molecules act as lubricant between the cellulose molecules, as the water molecules infiltrate the network and destroy the hydrogen bonds between the cellulose molecules (Iechschmidt (2013), Janko et al. (2015), Quesada Cabrera et al. (2011)). Further, it is noticeable that for $\text{RH} = 2\%$, a higher variation is observed due to distribution of determined data points. Apart from one outlier, the median is obtained to be approximately 4 GPa. The variation decreases with increasing RH level, which is given by the shrinkage of the boxes. Compared to the work by Hearle and Morton (2008) on initial elastic modulus of different cotton fibers (5–12 GPa), our values seem to be lower. The lower level of our Young's moduli can be attributed to the cotton fibers under testing. As stated previously, we manually extracted single fibers from a finished paper sheet. Thus, our fibers were a part of the completed paper after production process with beating or pressing. In other words, the fiber tested is not anymore in its natural raw state. In fact, in the paper

making process, the layered wall structure of the fiber is often milled off, which could lead to softening of the fiber. Furthermore, a small degree of determined Young's moduli seems to increase with the applied load. This may stem from nonlinear elasticity or nonlinear geometrical deformation which is neglected in the current mechanical models. Compared the elastic moduli with other wood-based lignocellulosic fiber sources as provided by Lorbach et al. (2014), within a range from 15–35 GPa, natural cotton fibers are generally softer. Further, we proposed the Young's modulus E as a function of RH and approximate the decaying due to the humidity effect in an exponential form. Afterwards, the coefficients of the exponential function were calibrated to the mean values that were determined by the least square approach from the experimental bending tests. The exponential function takes the following form:

$$E(\text{RH}) = \bar{a} \cdot e^{-\bar{b}\text{RH}} \quad (17)$$

where \bar{a} can be understood as E_{max} , which represents the averaged modulus extrapolated at 0 %RH and is

Table 4 The determined coefficients for the RH dependency of the longitudinal Young's modulus defined in Eq. 17

Coefficient	\bar{a}	\bar{b}
Value	4533	0.06

around 4.5 GPa. \bar{b} determines the degree of elastic decaying. The calibrated coefficients \bar{a} , \bar{b} are given in Table 4. The E-RH curve is depicted in Fig. 5b, along with the deviation as 95 % confidence interval. With the formula given in Eq. 17, Young's modulus can be determined at any RH values and can be used further for simulation of RH-dependent material behavior. In Dale et al. (1949), Hearle and Sparrow (1979), a decreasing trend in initial elastic modulus of the cotton fiber w.r.t moisture was also observed. However, an exponential decay in elastic modulus of cotton fibers were less reported. Only recent work by Czibula et al. (2021) using an AFM-based nano indentation method determined similar exponential decrease of elastic modulus for softwood fibers w.r.t RH.

Hygroscopic expansion coefficient

The experimentally determined volume changes of different segments of a fiber exposed to different RH are summarized in Fig. 6a. Together, data of five fibers, each of nine segments were collected and 45 data points were evaluated in total. Due to the high local inhomogeneity, high deviation of the data points for different segments was observed, which had larger distributions in the boxplot at each RH change. Δ RH is referred hereby to the difference between the current

RH level and reference RH state, which is 2 %RH. Similar to the determination of E-RH relation, the HEC was determined in Fig. 6b. The volumetric strains were averaged over the data points at each Δ RH level. The average volume strain assumes a linear dependency on the relative humidity, based on the relation Eq. (7). The transverse HEC β_T was thus extracted as the slope of the curve, which was indicated by the dashed black line, and the value was determined as 0.35. This is in good agreement with the values reported by Joffre et al. (2013) as collected in Joffre et al. (2016) from different data available in the literature, ranging from 0.2 to 0.44. It should be noted that the recorded outliers in the boxplot originated from the segments that contained inflated microfibrils, as e.g. segment number 4 in Fig. 1a, which would bias the overall results. There were several other methods in determining the HEC, such as measuring from X- μ CT or back-calculation from composite properties (Neagu and Gamstedt (2007), Almgren et al. (2009)). Since our focus was on the influence of RH on the mechanical behavior of the fiber network, the readers are referred to literature for further investigations about the dimensional stability loss in relation with HEC, see e.g. Neagu et al. (2005).

Simulation of force-elongation relation on fiber network scale

Bulk and cohesive finite element simulations were carried out on the generated fiber network under the prescribed boundary conditions in Sect. 3.5. One fiber network sample without humidity influence is shown for demonstration purpose in Fig. 7(a), with the

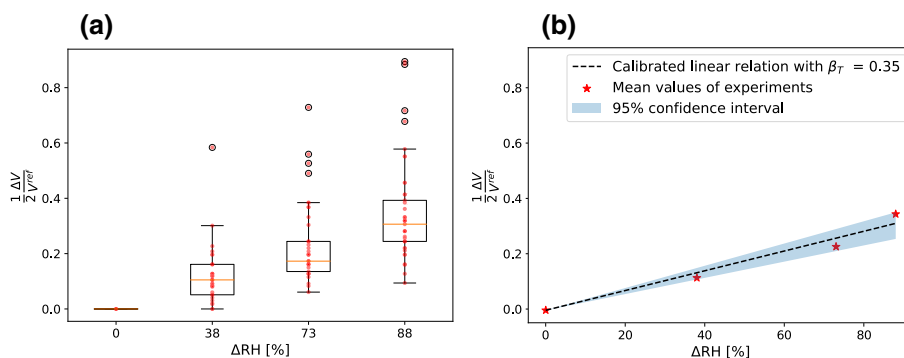


Fig. 6 **a** Distribution of measured volumetric strain data. In total 45 data points were evaluated, with data from 9 segments per fiber at each RH change. **b** Calibrated linear relation of

volumetric strain with Δ RH and the corresponding mean values as star dots, and its 95% confidence band. The slope of the linear curve was then determined as the transverse HEC

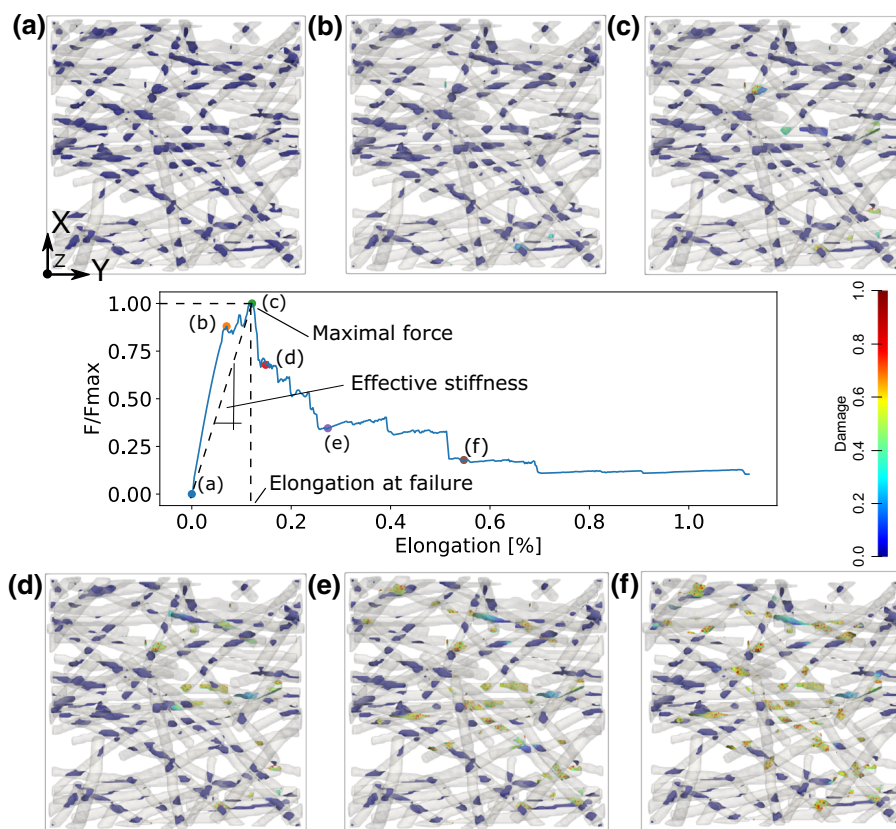


Fig. 7 Deformation and damage process of an exemplary fiber network under tensile loading along the x-direction. **a–f**: Snapshots of the deformed fiber network for the corresponding

cohesive fiber-fiber interface highlighted in dark blue. The sample deforms under the tensile displacement along the x-direction. A few snapshots on the deformation and the interface damage level are sequentially presented in Fig. 7b–f. We simultaneously documented the normalized reaction force (w.r.t maximal value of the reaction force) and the elongation of the sample. The corresponding curve is depicted as the insert of the figure.

The points which correspond to the snapshots (a–f) are indicated on the curve. It can be seen that mechanical response from (a) to (b) is almost linear. From (b) to (c), damage initiation occurs in certain areas. The maximal force reaches at (c), and from (c) to (d), the force drops about 35%. The force at point (c) is referred as the maximal force or the failure force, while the corresponding elongation is termed as elongation at failure in the following context. From (c) on, damage process continues more extensively. In particular, from (e) and (f) almost all fiber contacts are

points in the force-elongation curve shown in the middle. The damage of the fiber-fiber contact is indicated by the color contour plot

damaged, and the sample bears hardly any load (20% of the maximal force) due to the damage percolation. The numerical convergence at this stage becomes difficult for implicit finite element solver due to the large deformation and the energy release stored in the fiber bonds. Using the established fiber network simulation framework, we firstly carried out a series of material parameter studies without humidity influence. It is necessary to understand the extent of the influence of those potentially important material parameters on the mechanical behavior, because the material parameters inherently vary with different kinds of fibers. Simulations with humidity influence are reported thereafter. It should be noticed that for the following parameter studies, force-elongation curve up to force at failure and the corresponding elongation at failure was considered, as indicated by point (c) in Fig. 7. Force-elongation behaviors in post-damage range are out of our current scope, where the numerical convergence may become difficult for

Table 5 Value for parameter study without humidity influence

Parameters	Symbol	Default values	Variations
Cohesive strength	σ_{max}, τ_{max} [MPa]	1, 0.25	0.1, 0.025; 10, 2.5; 20, 5
Final separation	δ_t^f, δ_n^f [μ m]	1	0.1; 5; 10
Young's modulus	E [GPa]	4.5	0.45; 45; 90

implicit finite element solver as previously mentioned. Table 5 summarizes the default values and the corresponding variation sets of the material parameters considered. Unless it is otherwise stated, only one set of the material parameters is varied at once, while the other parameter sets are assumed to take their default values.

Influence of cohesive model parameters

The cohesive parameters describe the mechanical properties of the bond and the energy stored in the fiber-fiber contacts. The choice of cohesive parameters was based on fiber joint tests from available literature. The reported experimental values in a fiber-fiber shearing type study range from 0.2 to 16 MPa according to Magnusson et al. (2013) and about 3–5 MPa for softwood and hardwood joints, according to Jajcinovic et al. (2016), respectively. The normal cohesive strength has been reported to be approximately four times smaller than that in tangential direction as given in Magnusson and Östlund (2013), Borodulina et al. (2018), Marais et al. (2014). Worth mentioning, the determined strength values in peeling or shearing type studies are to some extent, always mixed in the loading and due to experimental setups never in its pure form (Magnusson (2016)). Less information is available on the critical separations of fiber joints in experimental context, due to difficult experimental realizations as mentioned. As for the numerical simulation using cohesive zone models, work by Magnusson (2016) set the cohesive final separations to be 1 μ m for both normal and tangential direction, and in Borodulina et al. (2018), Mansour et al. (2019), they are assumed to be 1.56 μ m and 0.35 μ m, respectively. Given the variation in the reported values in the literature, a range of parameters were therefore checked to study their influence on the mechanical response of the fiber network. Based on the literature, we set the default cohesive material parameter for $\tau_{max} = 1$ MPa, $\sigma_{max} = 0.25$ MPa and followed Magnusson (2016) setting $\delta_t^f = 1\mu\text{m}$ and

$\delta_n^f = 1\mu\text{m}$, with corresponding critical separations determined by equating the energy terms $\phi_n = \delta_n^c \sigma_{max} \exp(1)$ and $\phi_t = \delta_t^c \tau_{max} \sqrt{0.5 \exp(1)}$ from our work with bilinear cohesive energy $\phi_n = \frac{1}{2} \sigma_{max} \delta_n^f$ and $\phi_t = \frac{1}{2} \tau_{max} \delta_t^f$ from Magnusson (2016), Borodulina et al. (2018). The variation range is given in Table 5. Generally, non-linearity in force-elongation behavior is observed. From the simulation results, after a small elastic region, the curves become nonlinear due to the inhomogeneous damage development at different fiber bonds and the progressive and cooperative interactions between damaged interfaces. It is noted that force drop occurs during the loading, which can be reasoned by reorientation and readjustments of the fibers under loading. Figure 8a demonstrates the influence of the parameters σ_{max}, τ_{max} on the mechanical behavior, where the blue curve with corresponding (*) in the legend of the figure denotes the results with default parameters. As it is shown, reducing τ_{max} by 10 times from 1 to 0.1 MPa (respectively for σ_{max}), the elongation reduces by a factor of around 8 (from 0.58 to 0.07 %), the maximal force reduces about 8.3 times as well (from 2 mN to 0.24 mN). Increasing τ_{max} by a factor of 10 (respectively for σ_{max}), the elongation increases by a factor of around 2.4 (from 0.58 to 1.41 %), the reaction force increases around 4 times (from 2 to 7.5 mN). Further increase of τ_{max} from 10 to 20 MPa shows an increase of 1.4 times in elongation and of 1.5 times in maximal force. Clearly, the force and elongation have non-linear responses to the change of the cohesive strength, the factors w.r.t changing cohesive strength are rather same for both force and elongation quantities. For the effective stiffness of the sample, the secant modulus is considered (ratio of the maximal force per unit area to elongation), since not every simulated case has a clear elastic region. The effective stiffness is less sensitive against the change of the cohesive strength, which implies in turn, that the overall stiffness of the fiber network is less influenced by the cohesive strength. Figure 8b demonstrates the influence of the cohesive separation δ_n^f, δ_t^f on the

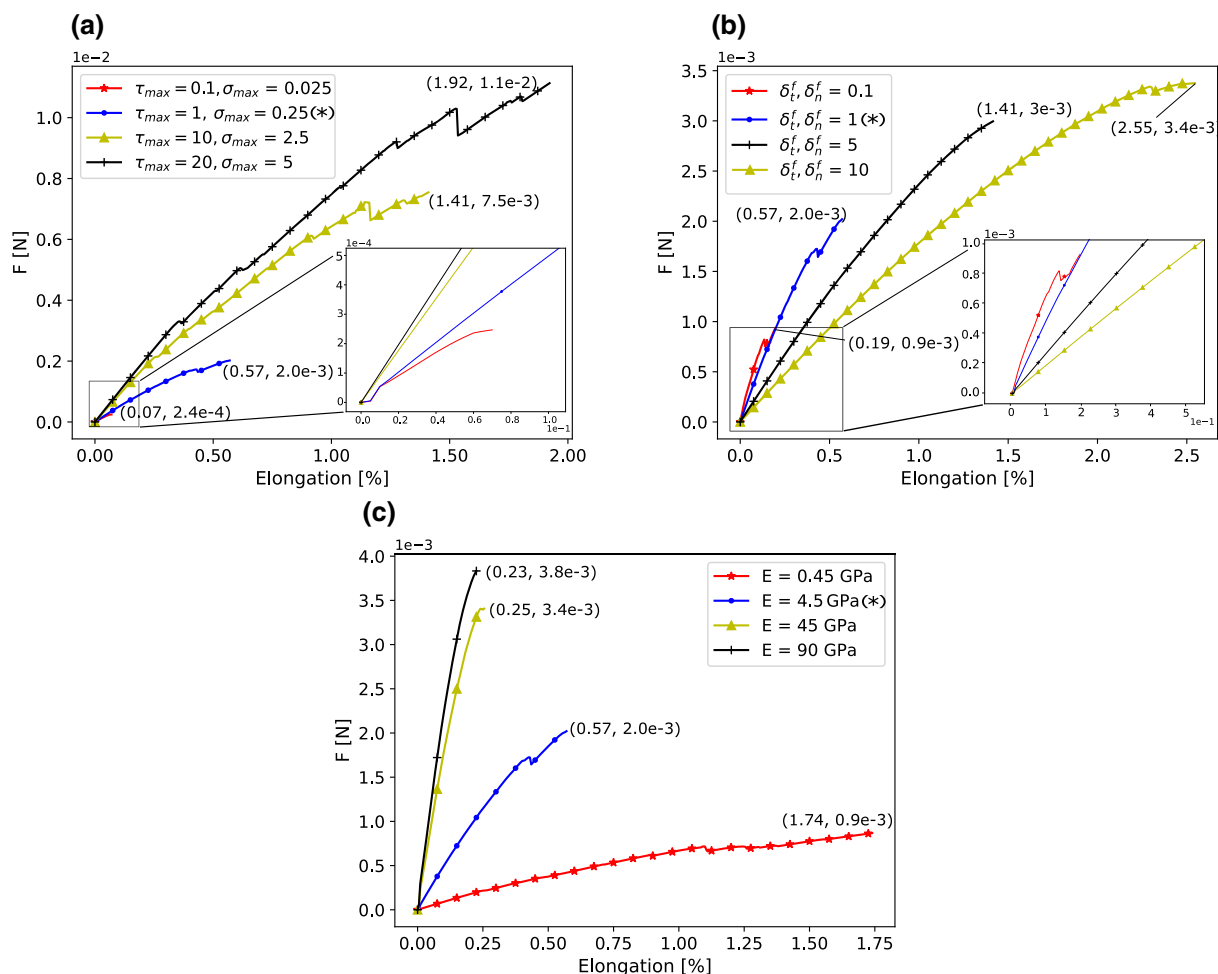


Fig. 8 Influence of material parameters on the force-elongation curve. **a** Varying the cohesive strength. **b** Varying the cohesive separation. **c** Varying the elastic modulus

force-elongation curves. When reducing δ_t^f, δ_n^f from 1 to 0.1 μm , maximal force decreases by a factor of 2.2 (from 2 to 0.9 mN) and elongation decreases by a factor of 3 (from 0.57 to 0.19 %). Increasing from default parameter 1 μm , to 5 μm and 10 μm , the failure force changes from 2 mN to 3 mN and 3.4 mN, which corresponds to an increase factor of 1.5, 1.13, respectively. For the elongation, factors of 3, 2.5, 1.8 are obtained for values increasing from 0.19 %, 0.57 %, 1.41 % and 2.55 %. The change in effective stiffness (as secant modulus) shows a decreasing trend with factors of 0.74, 0.6 and 0.63. Therefore, increasing the cohesive separation, the fiber network is considered to be softer, stronger and has a higher deformability, whereas changing cohesive strength does not influence

the stiffness of the fiber network, but makes it stronger and more extensible as well.

Influence of Young's modulus

As discussed previously, our determined fiber Young's modulus appears to be lower than the reported values in the literature. We study hence here the influence of the variation of the elastic modulus on the force-elongation behavior, given our experimentally determined results and those reported in the literature. Default elastic modulus is set to be 4.5 GPa, extrapolated from our calibrated exponential law at RH = 0 %. Figure 8c shows that increasing the Young's modulus by a factor of 10, the maximal force

increases from 2 to 3.4 mN, which corresponds to a factor of 1.7. The elongation decreases from 0.57 to 0.25 % and gives a factor of 2.3. Further increasing E from 45 to 90 GPa, only minor changes are observed in the mechanical responses. More interestingly, reducing 4.5 GPa to 0.45 GPa, the elongation increases by a factor of 3, and the maximal force decreases approx. 2 times. The effective stiffness changes significantly, with a factor of 1.09, 2.3 and 3 when changing 90 GPa to 45 GPa and to 4.5 GPa, finally to 0.45 GPa. The mechanical responses scale exponentially, and implies a strong impact on the extensibility and the effective stiffness of the fiber network by the stiffness of constituent fibers. It is also notable, that the mechanical behavior changes from very brittle to a more ductile behavior, with decreasing Young's modulus.

Influence of relative humidity

In this section, the RH influence on the two key parameters in our simulations are investigated, namely the fiber elastic modulus and the cohesive strength parameter. For a better analysis of the parameter influence and individual parameter contributions, we firstly studied the force-elongation curves by RH-provoked elasticity decay, then by the RH-provoked bonding strength reduction, and finally combined influence of both factors. For a simple comparison, the force values were normalised with the maximal number. In the Figure 9a, for a reference dry state of $RH = 0\%$, force-elongation curves are shown for RH levels of 2%, 40%, 75% and 90%. Accordingly, using calibrated exponential law of fiber elasticity decay from previous section, see Eq. 17 and Table 4, the

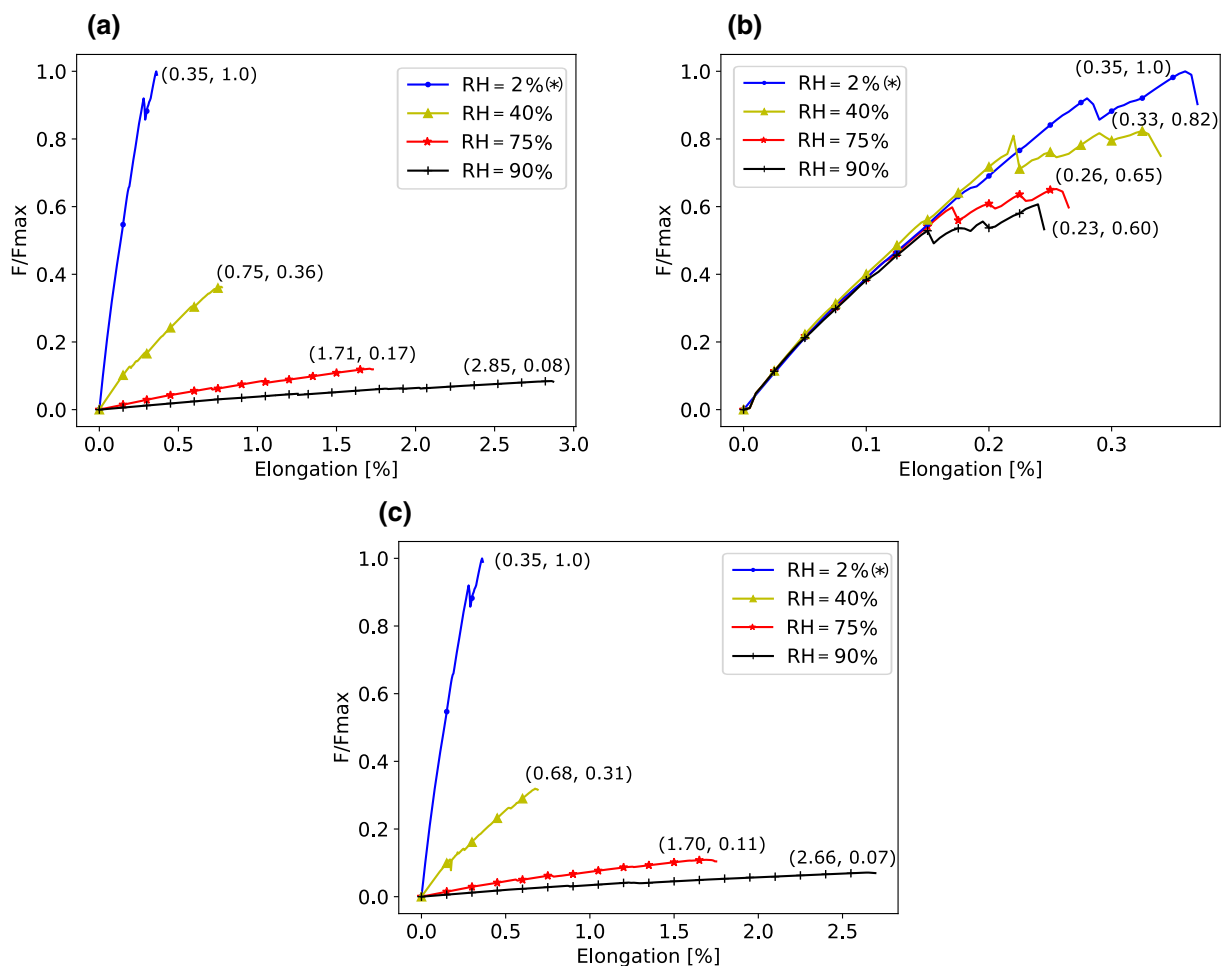


Fig. 9 Force-elongation behavior of **a** RH influence on the fiber elasticity. **b** RH influence on the cohesive strength. **c** Combined influence of cohesive strength and fiber elasticity on the force-elongation curve. (*) denotes the default RH level

resulted elastic moduli due to RH influence to determine the force-elongation curves were around 4000, 400, 50 and 20 MPa, respectively to the RH levels. As depicted in the figure, the stiffness and the maximal force of the fiber network gradually decrease, whereas the elongation or extensibility increases with RH levels. The trend of the curve qualitatively follows the exponential drop at single fiber level with increasing RH levels and is also comparable with the previous elastic modulus parameter study. Further, for the RH-provoked cohesive strength reduction, we assumed the decaying parameter K used in the humidity dependent cohesive zone model in Eq. 15 to be 0.3, which implied that for e.g. a $\Delta RH = 30\%$, the cohesive strength is decreased by approx. 10%. This amount of decrease is similar to the interfiber joint test for hardwood fibers subjected to varying RH observed in Jajcinovic et al. (2018). The set of force and elongation curves in Fig. 9b, indicates that while the stiffness remains stable in the initial range, the force and the elongation decrease rather linearly within the given parameter range by the RH impact. Further looking into the combined factors in Fig. 9c, the set of curves subjected to both RH dependent factors is similar to the set of curves of RH-provoked elastic modulus decay in Fig. 9a, which shows an exponentially decreasing trend in maximal force and stiffness, but an improvement in elongation towards higher RH levels. Coupled with the effect of cohesive strength reduction, stiffness, elongation and strength change slightly from (0.75, 0.36) to (0.68, 0.31) at 40 %RH ,

(1.71, 0.17) to (1.70, 0.11) at 75 %RH and (2.85, 0.08) to (2.66, 0.07) at 90 %RH, respectively. As seen earlier, change of cohesive strength influences the elongation and maximal force, but to a smaller extent the effective stiffness. For a cohesive strength decay parameter $K = 0.3$ (i.e. maximal cohesive strength decrease of 30%), comparatively minor effect on the mechanical behavior is observable. It is therefore understandable from the computation results, that based on the experimentally obtained E-RH behavior of exponential form from single fiber level, RH dependent elastic modulus makes a greater impact on the RH-dependent mechanical behavior of the underlying fiber network structure within the current setting.

Tensile test of paper sheet and comparison with micro-mechanical model

To provide additional information of RH influence on the mechanical behavior and qualitatively validate the model, tensile test on paper sheet samples were performed at RH = 50 % and 90 %, with the mentioned sample size in previous section. Results are shown in Fig. 10a. For RH = 50 %, data from nine samples was collected and the maximal force was determined to be 7.56 ± 0.31 N, with the corresponding elongation at break to be 1.45 ± 0.12 %. For RH = 90 %, data from ten samples was collected. The maximal force was 6.6 ± 0.45 N, with the corresponding elongation $2.18 \pm 0.15\%$. As the

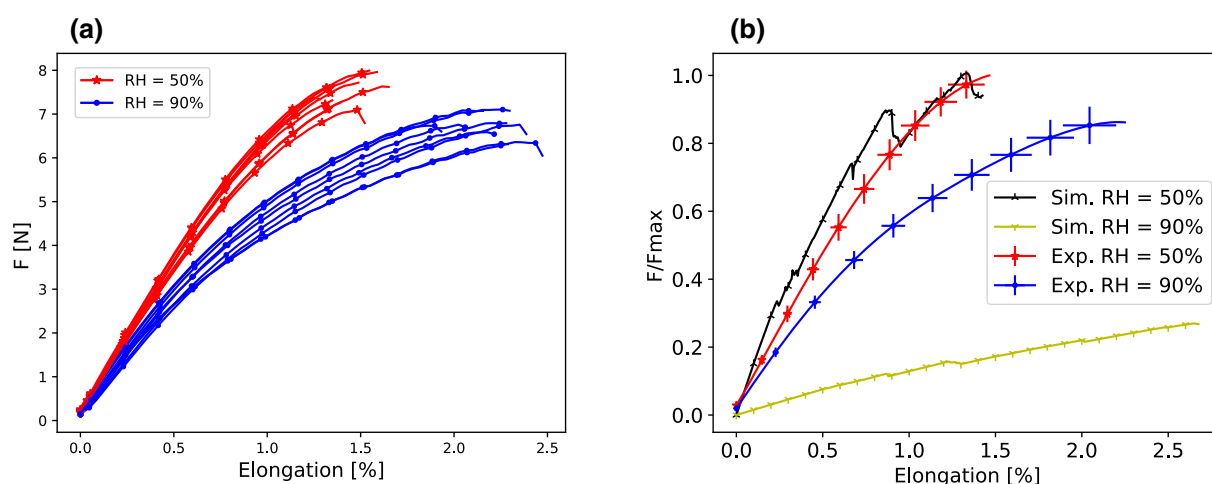
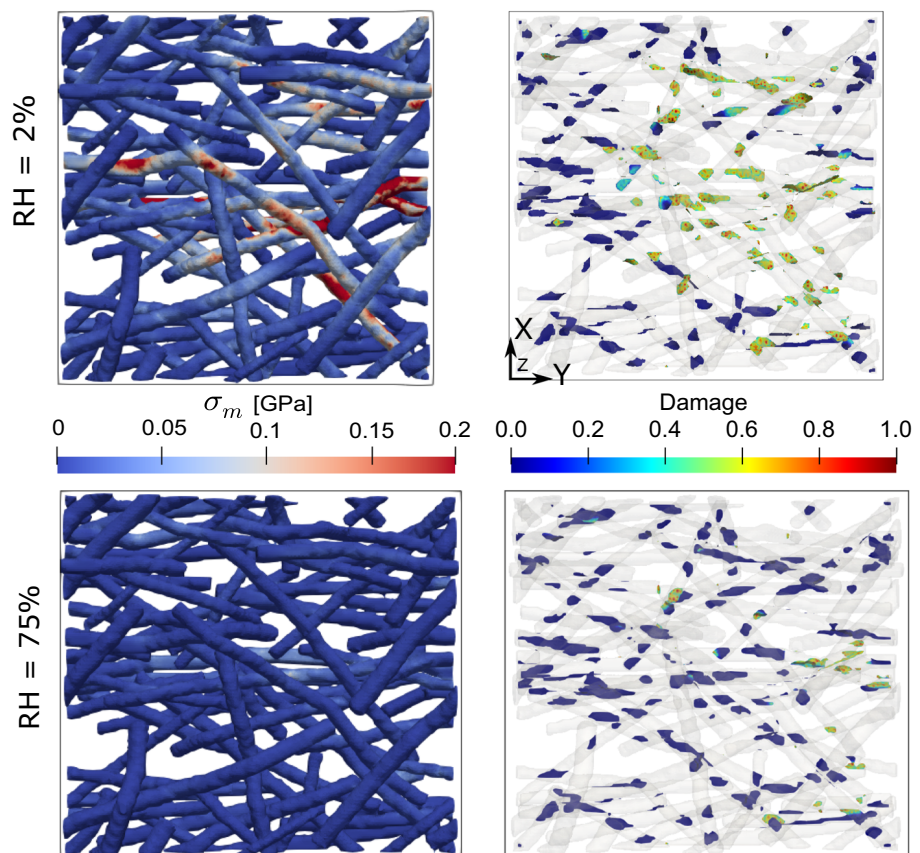


Fig. 10 Experimental force-elongation curve from tensile test of paper sheet samples at different RH levels

figure shows clearly, the maximal force and the effective stiffness decrease and the elongation increases with increasing RH levels. These observations have been reported in the available experimental literature. To further validate the micro-mechanical model with the experimental results, the numbers from experimental results were normalised, errorbars were determined and compared with simulated results at RH = 50 % and 90 % in Fig. 10b. As shown in the figure, the simulated results agree well with experimental results at 50 %RH level for the force and elongation, respectively. The stiffness in the initial region is slightly higher, but agrees towards the softening region. However, larger discrepancies are observed for the curve at 90 %RH level. Whereas the simulated elongation is slightly higher, the force and stiffness numbers are lower than the experimental results. The main reason assumed for this discrepancy lies in the obtained E-RH relation from tested single fibers. The procedure of extracting the single fibers from a finished paper sheet can damage the fiber wall,

as mentioned in previous Sect. 4.1, thus leading to an higher elastic modulus decrease when exposed to increasing humidity (from approx. 4 GPa at 2 %RH to 20 MPa at 90 %RH), for which the decay relationship determined in our calculation to be an exponential form. For fibers in the paper sheet under actual testing, this decrease in fiber elasticity might be lower, while the fiber wall remains intact and the fibers well embedded in the fibernetwork. Thus, the curve tends to have a higher force and stiffness at sheet level from the experimental testing. In general, the fibernetwork simulation results presented here can be rather interpreted in terms of a statistical volume element as in Trias et al. (2006), Lin et al. (2020), which qualitatively agree well with the presented tensile test to demonstrate the RH influence on the mechanical behavior. Worth mentioning, we are not fully aiming to make a comparison in a quantitative manner at this stage, since the underlying microstructure varies locally and significantly. From the computational perspective, to consider a larger sample in our

Fig. 11 Von Mises stress map and damage pattern at different RH



framework, limitation in computation power arises due to the number of fibers and interfiber contacts, that needs to be resolved sufficiently to obtain mesh-independent results. Therefore, further modelling techniques are required, e.g. homogenisation of the presented fiber network models as an element or starting point of a multi-scale modelling paradigm. For that purpose, our bottom-up approach considering RH influence delivers important information for understanding and designing of paper materials on the fiber, and fiber network scale and can serve as baseline for studying mechanical and fracture behavior of paper material models on paper sheet, or even higher scale.

Outlook on computation of RH dependent interfiber damage pattern

In this section, computational insights on the fiber network deformation and interfiber debonding pattern with respect to RH levels are provided. As demonstrated earlier, increasing RH levels causes the softening of fibers in terms of fiber elasticity decay and reduction of cohesive strength. These combined influences have large impact on the interfiber damage behavior, its accumulation of fiber deformation and stress state in a fiber network. In Figure 11, the von Mises stress and the damage pattern of the underlying fiber bonds are presented. As shown by the von Mises stress map, at RH = 2 %, the numbers at specific location of fibers are several times higher, due to the high stiffness, low deformability of the fibers. Therefore, more bonds are damaged to that end. Compared to higher RH level e.g. at 75 %, the fibers are more deformable and upon stretching, the fibers have high tendency to deform without having every bond necessarily broken, thus the interfiber bonds at higher RH are less damaged. Worth mentioning, that we do not consider any fiber breakage in our model, nevertheless, in a realistic case, that the higher stress concentration in fibers at lower RH or drier state can result in multiple fiber breakage instead of fiber bond failure, and then through the failure, fiber bonds remain less damaged. However, to conclude whether fiber breakage becomes more dominant in drier state, experimental tests and statistical evaluation of failure mechanism on a fibernetwork level, with respect to different RH level need to be performed, which remain as an interesting aspect for further work.

Conclusion

In summary, on different scales, starting from the fiber scale: We experimentally determined the humidity dependent longitudinal fiber elastic modulus using atomic force microscopy and proposed an exponential law for decaying of the humidity dependent fiber elasticity. The obtained Young's modulus was about 4 GPa at 2 %RH and lower than values available in the literature. It could be attributed to the fact that the tested fiber was rather a fiber manually extracted from a finished paper sheets than a raw one without the influence of a paper-making process. Hygroscopic expansion coefficient was obtained to be 0.35 using confocal laser scanning microscopy, by recording the change of fiber cross-section swelling at different relative humidity levels. On the fiber/fiber cross scale: humidity dependent cohesive zone model was proposed and applied jointly with the humidity dependent elasticity to study the force-elongation behavior of fiber network under tensile loading on a higher scale. On the fiber network scale: we carried out a series of parameter studies, and determined that key contribution to RH influence on the force-elongation behavior is due to the RH-dependent exponential decaying from single fiber elasticity, whereas the interfiber properties play a minor role within the reported material parameter range. The force-elongation behavior of simulated tensile test under humidity influence was in qualitative agreement compared to our experimental tensile tests of paper sheets. Further, to quantitatively address the RH influence on the paper sheet scale, a multi-scale, microstructure-informed modelling approach with demonstrated fibernetwork simulation would be helpful, which will remain as future perspective on the computational modelling part. Computational simulations of damage pattern at different RH levels were demonstrated, however, to draw further conclusion on the failure mechanism, experimental test and statistical evaluation on a fibernetwork scale, with respect to different RH level are needed.

Acknowledgments This work was supported by German Research Foundation (DFG). B. Lin acknowledges the financial support under the grant agreement No. 405422877 of the Paper Research project (FiPRE), as well as financial support by NHR4CES. B. Lin also thanks Y. Yang for his help on HPC settings. J. Auernhammer acknowledges DFG for the financial funding under No. 405549611 and thanks Lars-Oliver Heim for

the modification of the cantilever with the colloidal probe. J. Schäfer acknowledges DFG for the financial funding under No. 405422473. The authors gratefully acknowledge the computing time granted by the NHR4CES Resource Allocation Board and provided on the supercomputer Lichtenberg II at TU Darmstadt as part of the NHR4CES infrastructure. The calculations for this research were conducted with computing resources under the project 1020, special00007.

Author contribution BL: Conceptualization, methodology, data curation, software, formal analysis, visualization, writing - original draft. JA: data curation, visualization, writing - review & editing. JS: data curation, visualization, writing - review & editing. TM: data curation, visualization. BX: conceptualization, formal analysis, writing - review & editing, supervision, funding acquisition. RS: supervision, funding acquisition. MB: supervision, funding acquisition.

Funding Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that they have no conflicts of interest.

Ethical approval This work does not contain any studies with human participants or animals performed by any of the authors.

Informed consent No human participants were involved in this work.

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

- Almgren KM, Gamstedt EK, Berthold F, Lindström M (2009) Moisture uptake and hygroexpansion of wood fiber composite materials with polylactide and polypropylene matrix materials. *Polym Compos* 30(12):1809–1816
- Auernhammer J, Keil T, Lin B, Schäfer JL, Xu BX, Biesalski M, Stark RW (2021) Mapping humidity-dependent mechanical properties of a single cellulose fibre. *Cellulose* 28:8313–8332
- Barnoush A (2007) Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation. PhD thesis
- Blechs Schmidt J (2013) Taschenbuch der Papiertechnik. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG
- Borodulina S, Motamedian HR, Kulachenko A (2018) Effect of fiber and bond strength variations on the tensile stiffness and strength of fiber networks. *Int J Solids Struct* 154:19–32
- Carstens F, Gamelas JA, Schabel S (2017) Engineering microfluidic papers: determination of fibre source and paper sheet properties and their influence on capillary-driven fluid flow. *Cellulose* 24(1):295–309
- Czibula C, Seidlhofer T, Ganser C, Hirn U, Teichert C (2021) Longitudinal and transverse low frequency viscoelastic characterization of wood pulp fibers at different relative humidity. *Materialia* 16:101094. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101094>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589152921000971>
- Dale WM, Gray LH, Meredith WJ (1949) The inactivation of an enzyme (Carboxypeptidase) by X- and α -radiation. *Philos Trans Royal Soc London Ser A, Math Phys Sci* 242(840):33–62
- Gamstedt EK (2016) Moisture induced softening and swelling of natural cellulose fibres in composite applications. In: 37th Riso International symposium on materials science—understanding performance of composite materials—mechanisms controlling properties, SEP 05-08, 2016, Riso, DENMARK
- Ganser C, Hirn U, Rohm S, Schennach R, Teichert C (2014) Afm nanoindentation of pulp fibers and thin cellulose films at varying relative humidity. *Holzforschung* 68(1):53–60
- Geuzaine C, Remacle JF (2009) Gmsh: a 3-d finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. *Int J Numer Methods Eng* 79(11):1309–1331
- Gong MM, Sinton D (2017) Turning the page: advancing paper-based microfluidics for broad diagnostic application. *Chem Rev* 117(12):8447–8480
- Gross D, Hauger W, Schröder J, Wall WA (2009) Technische Mechanik. Springer, Berlin, Heidelberg (In German)
- Hearle J, Sparrow J (1979) Mechanics of the extension of cotton fibers. ii. theoretical modeling. *J Appl Polym Sci* 24(8):1857–1874
- Hearle JW, Morton WE (2008) Physical properties of textile fibres. Woodhead Publishing, Oxford, UK
- Hirn U, Schennach R (2015) Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper. *Sci Rep* 5(1):1–9
- Hirn U, Schennach R (2017) Fiber-fiber bond formation and failure: mechanisms and analytical techniques. In: Proceedings of the 16th fundamental research symposium, Oxford, pp 839–864
- Jajcinovic M, Fischer WJ, Hirn U, Bauer W (2016) Strength of individual hardwood fibres and fibre to fibre joints. *Cellulose* 23(3):2049–2060
- Jajcinovic M, Fischer WJ, Mautner A, Bauer W, Hirn U (2018) Influence of relative humidity on the strength of hardwood and softwood pulp fibres and fibre to fibre joints. *Cellulose* 25(4):2681–2690
- Janko M, Jocher M, Boehm A, Babel L, Bump S, Biesalski M, Meckel T, Stark RW (2015) Cross-linking cellulosic fibers with photoreactive polymers: visualization with confocal

- raman and fluorescence microscopy. *Biomacromolecules* 16(7):2179–2187
- Jemblie L, Olden V, Akselsen OM (2017) A review of cohesive zone modelling as an approach for numerically assessing hydrogen embrittlement of steel structures. *Philos Trans R Soc A Math Phys Eng Sci* 375(2098):20160411
- Joffre T, Wernersson EL, Miettinen A, Hendriks CLL, Gamstedt EK (2013) Swelling of cellulose fibres in composite materials: constraint effects of the surrounding matrix. *Compos Sci Technol* 74:52–59
- Joffre T, Isaksson P, Dumont PJ, Du Roscoat SR, Sticko S, Orgéas L, Gamstedt EK (2016) A method to measure moisture induced swelling properties of a single wood cell. *Exp Mech* 56(5):723–733
- Kersavage PC (1973) Moisture content effect on tensile properties of individual douglas-fir latewood tracheids. *Wood Fiber Sci* 5(2):105–117
- Kulachenko A, Uesaka T (2012) Direct simulations of fiber network deformation and failure. *Mech Mater* 51:1–14
- Lee SH, Wang S (2006) Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* 37(1):80–91
- Li Y, Yu Z, Reese S, Simon JW (2018) Evaluation of the out-of-plane response of fiber networks with a representative volume element model. *Tappi J* 17(6):329–339 <https://publications.rwth-aachen.de/record/730091>
- Lin B, Bai Y, Xu BX (2020) Data-driven microstructure sensitivity study of fibrous paper materials. *Mater & Des* 197:109193
- Lorbach C, Fischer WJ, Gregorova A, Hirn U, Bauer W (2014) Pulp fiber bending stiffness in wet and dry state measured from moment of inertia and modulus of elasticity. *BioResources* 9(3):5511–5528
- Magnusson MS (2016) Investigation of interfibre joint failure and how to tailor their properties for paper strength. *Nord Pulp & Paper Res J* 31(1):109–122
- Magnusson MS, Östlund S (2013) Numerical evaluation of interfibre joint strength measurements in terms of three-dimensional resultant forces and moments. *Cellulose* 20(4):1691–1710
- Magnusson MS, Zhang X, Östlund S (2013) Experimental evaluation of the interfibre joint strength of papermaking fibres in terms of manufacturing parameters and in two different loading directions. *Exp Mech* 53(9):1621–1634
- Mansour R, Kulachenko A, Chen W, Olsson M (2019) Stochastic constitutive model of isotropic thin fiber networks based on stochastic volume elements. *Materials* 12(3):538
- Marais A, Magnusson MS, Joffre T, Wernersson EL, Wågberg L (2014) New insights into the mechanisms behind the strengthening of lignocellulosic fibrous networks with polyamines. *Cellulose* 21(6):3941–3950
- McGarry JP, Máirtín ÉÓ, Parry G, Beltz GE (2014) Potential-based and non-potential-based cohesive zone formulations under mixed-mode separation and over-closure. part i: theoretical analysis. *J Mech Phys Solids* 63:336–362
- Motamedian HR, Kulachenko A (2019) Simulating the hygroexpansion of paper using a 3d beam network model and concurrent multiscale approach. *Int J Solids Struct* 161:23–41
- Neagu RC, Gamstedt EK (2007) Modelling of effects of ultra-structural morphology on the hygroelastic properties of wood fibres. *J Mater Sci* 42(24):10254–10274
- Neagu RC, Gamstedt EK, Lindström M (2005) Influence of wood-fibre hygroexpansion on the dimensional instability of fibre mats and composites. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* 36(6):772–788
- Pantaloni D, Rudolph AL, Shah DU, Baley C, Bourmaud A (2021) Interfacial and mechanical characterisation of biodegradable polymer-flax fibre composites. *Compos Sci Technol* 201:108529
- Park K, Paulino GH (2012) Computational implementation of the ppr potential-based cohesive model in abaqus: educational perspective. *Eng Fract Mech* 93:239–262
- Permann CJ, Gaston DR, Andrš D, Carlsen RW, Kong F, Lindsay AD, Miller JM, Peterson JW, Slaughter AE, Stogner RH, Martineau RC (2020) MOOSE: enabling massively parallel multiphysics simulation. *SoftwareX* 11:100430. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2020.100430>, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352711019302973>
- Quesada Cabrera R, Meersman F, McMillan PF, Dmitriev V (2011) Nanomechanical and structural properties of native cellulose under compressive stress. *Biomacromolecules* 12(6):2178–2183
- Regazzi A, Teil M, Dumont PJ, Harthong B, Imbault D, Peyroux R, Putaux JL (2019) Microstructural and mechanical properties of biocomposites made of native starch granules and wood fibers. *Compos Sci Technol* 182:107755
- Salmen NL, Back EL (1980) Moisture-dependent thermal softening of paper, evaluated by its elastic modulus. *Tappi* 63(6):117–120
- Schabel S, Biesalski M (2019) The role of paper chemistry and paper manufacture in the design of paperbased diagnostics. *Paper-based Diagnostics*. Springer, Cham, pp 23–46
- Shen LL, Zhang GR, Venter T, Biesalski M, Etzold BJ (2019) Towards best practices for improving paper-based microfluidic fuel cells. *Electrochim Acta* 298:389–399. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.077>, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468618327841>
- Simon JW (2020) A review of recent trends and challenges in computational modeling of paper and paperboard at different scales. *Arch Comput Methods Eng* 28:2409–2428
- Trias D, Costa J, Turon A, Hurtado J (2006) Determination of the critical size of a statistical representative volume element (srve) for carbon reinforced polymers. *Acta Mater* 54(13):3471–3484. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.03.042>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645406002497>
- Wexler A, Hasegawa S (1972) 12 relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0 to 50 c. *NBS Spec Publ* 53(300–308):277






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



Research Article


Nanomechanical subsurface characterisation of cellulosic fibres



Julia Auernhammer¹  · Markus Langhans²  · Jan-Lukas Schäfer²  · Tom Keil³  · Tobias Meckel² · Markus Biesalski²  · Robert W. Stark¹ 

Received: 24 September 2021 / Accepted: 14 March 2022

Published online: 05 May 2022

© The Author(s) 2022 

Abstract

The mechanical properties of single fibres are highly important in the paper production process to produce and adjust properties for the favoured fields of application. The description of mechanical properties is usually characterised via linearized assumptions and is not resolved locally or spatially in three dimensions. In tensile tests or nanoindentation experiments on cellulosic fibres, only mechanical parameter for the whole fibre, such as elastic modulus or hardness, is usually obtained. To obtain a more detailed mechanical picture of the fibre, it is crucial to determine mechanical properties in depth. To this end, we discuss an atomic force microscopy-based approach to examine stepwise the local stiffness as a function of indentation depth via static force-distance curves. To our knowledge, we are the first authors to apply this method cellulosic fibres. The method was applied to linter fibres (extracted from a finished paper sheet) as well as to natural raw cotton fibres to better understand the influence of the pulp treatment process in paper production on the mechanical properties. Both types of fibres were characterised in dry and wet conditions with respect to alterations in their mechanical properties. The used stepwise analysis method of the force-distance curves allowed subsurface imaging of the fibres. It could be revealed how the walls in the fibre structure protects the fibre against mechanical loading. Via a combined 3D display of the mapped topography and the fitted elastic moduli in z-direction, a spatially resolved mechanical map of the fibre interior near the surface could be established. Additionally, we labelled the fibres with different carbohydrate binding modules tagged with fluorescent proteins to compare the AFM results with fluorescence confocal laser scanning microscopy imaging. Nanomechanical subsurface imaging in combination with fluorescent protein labelling is thus a tool to better understand the mechanical behaviour of cellulosic fibres, which have a complex, hierarchical structure.

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05017-9>.

✉ Robert W. Stark, stark@pos.tu-darmstadt.de | ¹Institute of Materials Science, Physics of Surfaces, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 16, 64287 Darmstadt, Germany. ²Department of Chemistry, Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 8, 64287 Darmstadt, Germany. ³Institute of Materials Science, Physical Metallurgy, Technical University of Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 2, 64287 Darmstadt, Germany.



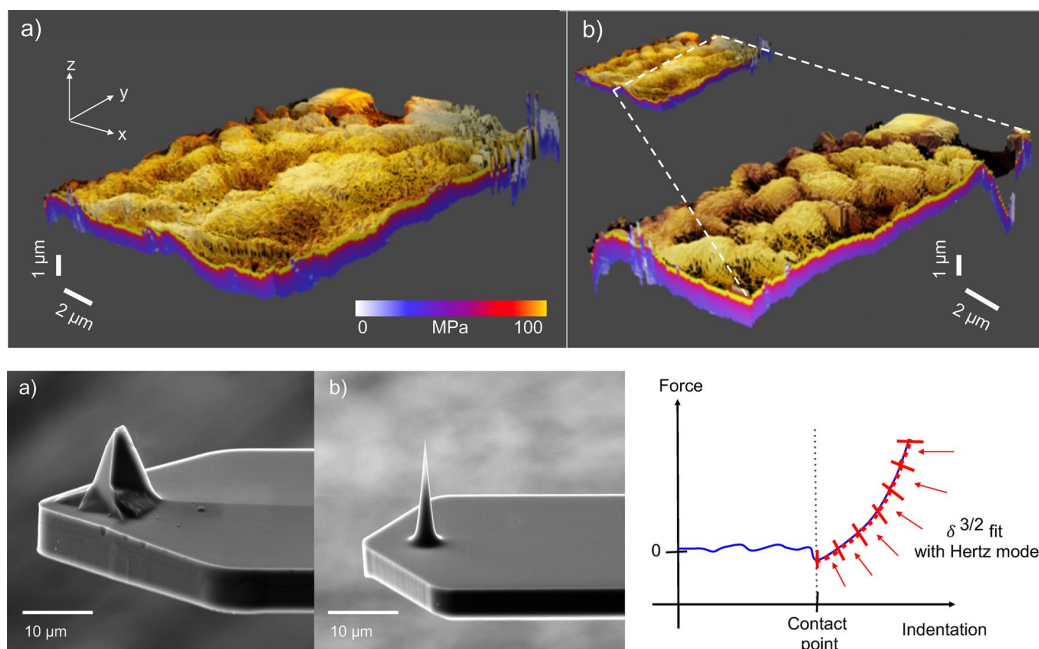
SN Applied Sciences

(2022) 4:160

| <https://doi.org/10.1007/s42452-022-05017-9>

SN Applied Sciences
A SPRINGER NATURE journal

Graphical abstract



Keywords Subsurface · AFM · Cellulose · Fibres · Force-volume mapping

1 Introduction

Paper, as a high-tech material made from cellulose, has promising applications in areas such as electronics, sensor technology, microfluidics and medicine [7, 16, 23, 26, 32, 53]. Cellulose is a natural material, is abundant and renewable, and is the most important raw material in the papermaking industry. During papermaking, the natural structure of fibres can be mechanically or chemically altered, particularly at the fibre surface. To better understand how these alterations may affect the mechanical stability or water uptake of the fibres, it is essential to investigate the mechanical fibre properties at and beneath the surface. To tailor paper to advanced applications, the impact of fibre or pulp treatment before the paper-making process on the structure and mechanical properties of cellulose fibres must be understood. In particular, the fibre surface is relevant in technology because its composition and roughness determine the fibre–fibre bond strength and because it is exposed to the environment on the paper sheet surface [50, 52, 60]. The properties of the bulk, however, are of similar relevance because they determine, for example, how well fluids such as water can be absorbed and how the fibre swells in a humid environment. To

better understand how cellulose fibres swell and thus change their mechanical stabilities and how this process is related to the pulp treatment process of the paper-making procedure, it is essential to characterise bulk and surface properties close to the interface between the fibre and the surrounding atmosphere.

Cellulosic fibres have a hierarchical structure. By forming larger networks of cellulose molecules, highly oriented linearized polymer chains can form a unit cell. This unit cell is surrounded by unordered areas. With the arrangement of oriented (crystalline) and unordered (amorphous) areas, fibril structures are developed. The arranged microfibrils have a diameter of a few nanometres and are a few micrometres in length. By aggregation of microfibrils, macrofibrils with a diameter of 60–400 nm and a length of a few millimetres are formed (H.P. Fink 1990). These fibrils, together with hemicellulose, lignin, pectin or waxes, form the cell walls of plant-based fibres. The formed fibril structures possess a hierarchical wall structure. A cotton fibre has a central, hollow lumen. Around the lumen, a secondary wall with layers S2 and S1 is formed. This wall is surrounded by the primary wall (P). The mature fibre is enclosed by the cuticle (C), a waxy protection layer, which is a few molecules thick. Before processing the fibre, the cuticle

must be removed. The cellulose fibrils in the P wall are arranged in a disordered network around the fibre axis. The wall thickness of P is 0.1–0.2 μm , and it contains pectin, hemicelluloses and cellulose microfibrils and small amounts of cutin/wax and proteins. During the paper production process, this wall is often milled off. For the fibre or pulp treatment process, it is essential to remove C and a small amount of P, as the fibres are pressed in a wet state to bond to each other and thus form a paper sheet. Because of the missing C layer and intact P wall, the water molecules can intrude into the fibre network and break the hydrogen bonds between the cellulose molecules, which leads to softening of the fibres, which are maintained through the insolubility of cellulose [9, 22, 31, 34]. The thickness of the S1 layer is 0.1–0.2 μm , and it contains small portions of pectin and hemicelluloses and high portions of cellulose. The fibrils orient in a predominant direction and lie parallel at an angle of 20° (microfibril angle MFA) to the lumen. The most relevant layer for paper production is the S2 layer. A switch in the fibril direction is observable in the transition region from S2 to S1. The fibrils here lie side by side in a predominant direction oriented along the fibre axis. With a thickness of 1–5 μm , the S2 wall represents 90% of the fibre mass and therefore determines the mechanical properties of the fibre. The S3 layer separates the lumen from S2 and is 0.1–0.2 μm thick. The angle of the fibrils is 45° to the fibre axis (M.Dochia 2012; Mohamed A.L. 2015; [56]). The changing and spiralled arrangement of the fibrils results in high inherent robustness of the fibres [40, 46, 56]

The influence of humid air or water on the mechanical properties of natural fibres is an important topic to be addressed in the application of cellulose-based materials. The impact of relative humidity on the elastic modulus or strength has been investigated by authors like [20, 49, 55]. With an AFM-based indentation method, it was possible to check the mechanical properties of wet cellulose and also estimate the Young's modulus, was in the kPa range [27]. Also, nano mechanical mapping by AFM indicated a decrease of the DMT modulus in a humid environment [1]. Additionally, the bending behaviour of humid cellulose fibres could be shown by [2]. Additionally, the viscoelastic properties of pulp fibres could be investigated with AFM. The fibres exhibited a decrease in the elastic moduli by a factor of 100 after water immersion, and the viscosity decreased by at least three orders of magnitude [13]. The breaking load of a single fibre depending on the RH could be shown by [30].

Also, numerical studies on mechanical properties of single fibres to whole paper sheets were executed. [33] showed the humidity influence of the mechanics of paper materials by using experimental AFM data to develop an numerical model on the fibre network scale.

In [57] a review of the recent challenges in computational modelling of paper is introduced. The effect of hygroelastic properties of wood fibres was modelled by [43].

How moisture is adsorbed in cotton fibres and how the dynamics behave in a paper sheet was studied by [11]. They showed that the hysteresis is dependent on the cellulose content of the fibres. [8] experimentally studied the kinetics of the cellulose deposition in developing cotton fibres.

To date, tensile tests have characterised the tensile strength or elastic modulus of cellulosic fibres. An experimental approach to determine the longitudinal elastic modulus has been described by [47]. Theoretical works, e.g., [39] and [54], established that the MFA in the S2 layer is the determining factor for the strength of the fibre. Soon, it was established that the MFA in the S2 layer is the factor that determines the strength of the fibre. A small MFA angle leads to a high longitudinal elastic modulus [42]. In addition, [3] found that the mechanical properties depend on the orientation of the microfibrils in the S2 layer. Likewise, [58] determined that the more closely the microfibrils are longitudinally aligned with each other in the S2 layer, the more tensile force could be applied. However, the transverse elastic modulus depends, according to *Bergander and Salmen*, less on the S2 layer than on S1 and S3 [5]. Nanoindentation was introduced as a method to investigate the different layers in the fibre. [62] determined the Young's modulus and the hardness of wood fibres via nanoindentation. [21] expected in their nanoindentation experiments that the Young's modulus of the S2 layer should be higher than the modulus of the other layers.

Sensitive nanoindentation can be performed by atomic force microscopy (AFM), which even makes it possible to map mechanical properties on the surface [18, 48]. A straightforward approach to obtain a picture of the landscape of local mechanical properties is "force-volume mapping". In this approach, the force is measured via the cantilever deflection, which leads to force-distance curves. [51] extended this method by introducing the "stiffness tomography" method, where they evaluated static force-distance curves in segments to show the stiffness differences along the indentation path. Thus, it is possible to estimate the Young's modulus of the sample at a desired indentation spot for various indentation depths. Previously released studies have shown that this approach can be applied to soft materials such as cells [59], polymers [14], bacteria [35], graphene oxide [15] or collagen fibrils [37].

In the following, we discuss how AFM-based nanoindentation can be used to probe the near-surface bulk of cellulose fibres under varying environmental conditions (relative humidity). Variations in the local nanomechanical

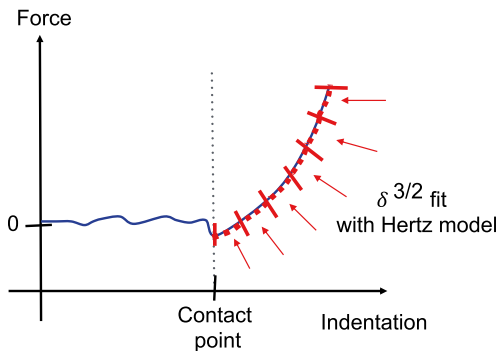


Fig. 1 Principle of the stepwise analysis of a force-distance curve. The local fits are indicated in red. The indentation depth is calculated as the distance from the contact point

properties could be established and related to recovery from the hydrated state.

2 Materials and Methods

2.1 Fibres

Processed cotton linter fibres were extracted manually from a linter paper sheet. The sheet was produced according to DIN 54,358 and ISO 5269/2 (Rapid-Köthen process). As these fibres were already processed, they are referred to as PF in the following. Unprocessed cotton linter fibres were manually extracted from a dried natural cotton boll. These fibres were raw and unprocessed and will be referred to as UPFs. The fibres were fixed on both ends on glass substrates.

For hydration, fibres were stored in deionised water and allowed to swell for 45 min. It can be assumed that the water progressed into the cotton linter test stripes in seconds [10, 29]. Typically the free swelling time for a whole pulp is 70 min [45]. For single cellulose fibres, however, 45 min are enough to reach equilibrium [38]. We performed the measurements in the wet state as described elsewhere [1]. After incubation the residual water droplet was removed before the measurement, to avoid further swelling. Overall, nine regions of interest (nine fibres) of every fibre type and condition were investigated.

2.2 Atomic Force Microscopy

A NanoWizard II atomic force microscope (JPK InstrumentsAG, Berlin, Germany) was used to record maps of force–distance curves of the PF and UPF. Two types of

cantilevers were used. The first type was the RTESPA-525 (Bruker, Santa Barbara, USA) with a high spring constant (HSC) of 162 N/m, a 15° opening angle only at the tip end and a radius of 30 nm. The second type was the ISC-125 C40-R (Team Nanotec, Villingen-Schwenningen, Germany) with a high aspect ratio (HAR), an opening angle of 10° for 3 μm, a radius of 10 nm and a spring constant of 30 N/m. The deflection sensitivity of the cantilever (invOLS) was calibrated by performing a force–distance curve on a hard sapphire surface. Both tip radii were taken as stated by the producers and reviewed by scanning electron microscopy. Each map had an image size of 10 μm × 10 μm with 128 × 128 data points. Force curve measurements were carried out at a tip approach speed of 20 μm/s and a force setpoint of 3000 nN. Thus, 128 profiles in xz- and in yz directions for the analysis of $E_{lok}(z)$ are created (9 spots per fibre type = 9 × 128 × 128 profiles).

2.3 Force-Volume Mapping

Performing force–distance curves allows not only investigation of the surface nanomechanics but also probing of the mechanical properties near the surface. To map sub-surface properties, i.e., to obtain a three-dimensional characterisation of the mechanical properties, the force–distance was analysed stepwise (30 nm) after the contact point d_0 . Local slopes were interpolated stepwise

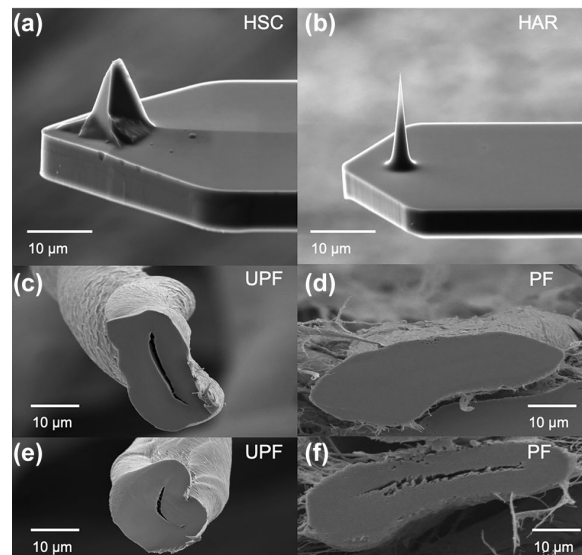


Fig. 2 SE images of the tip geometry for **a** the HSC cantilever and **b** the HAR cantilever. SE images of cross sections for UPF in **(c)** and **(e)** and for PF in **(d)** and **(f)**

to obtain estimates of the effective local elastic modulus as a function of depth $E_{\text{lok}}(z)$ (see Fig. 1). Extracted force-distance curves from the measurements are shown for every cantilever type, every fibre type and every environment condition in the figures S1-S4.

Before analysing the local slopes, the force-distance curves had to be processed. The noise was removed by a Savitzky-Golay filter. The slope of the baseline was corrected with a linear fit function to the initial flat region. The initial offset and the inclination (tilting) of the curves were corrected. The contact point was identified as the first point in the repulsive regime (positive slope). More precisely, the first contact point was identified as the point where the force exceeded that of the preceding point by at least 10 times the standard deviation of the baseline signal. The position of the tip over the height z was calculated from the deflection of the cantilever, which transformed the force- z -piezo data to a force-distance or force-indentation curve, respectively.

From a two-dimensional map of force-distance curves, various parameters were calculated. The topography was calculated from the contact points. The penetration depth reached at the setpoint (maximum force) yielded the maximal indentation. To obtain mechanical information at intermediate depths, the data were interpolated in a stepwise manner in the approach curve. Thus, for the intermediate penetration depths, local fits were calculated, which served as estimates of the effective elastic modulus assuming Hertzian contact mechanics [28] as

$$F = \frac{4}{3} \cdot E^* \cdot R^{\frac{1}{2}} \cdot \delta^{\frac{3}{2}} \quad (1)$$

Here, F (unit nN) displays the applied force, E^* (unit Pa) the effective modulus (unit Pa), R (unit nm) the tip radius and δ the indentation (unit nm).

To obtain good spatial and depth resolution, the AFM cantilever was selected such that structures beneath the surface could be probed. This was accomplished via two different approaches: (i) by using hard cantilevers with a high spring constant (HSC) but conventional tips or (ii) by using softer cantilevers equipped with extremely sharp tips with a high aspect ratio (HAR). By using the HSC cantilever, a sufficiently large loading force can be applied that the tip probes the structure inside the fibres. In contrast, with the HAR cantilever, a large local pressure can be obtained at moderate loading forces. Both tip geometries are displayed in Fig. 2 with SE images. The data were processed by using MATLAB code. The two-dimensional images were generated by using Gwyddion [44], and three-dimensional images were created by using Blender [12].

2.4 Scanning Electron Microscopy

The individual cantilever tip shapes were analysed by a scanning electron microscope (SEM) (MIRA3, TESCAN, Brno, Czech Republic) using secondary electron (SE) imaging mode at an acceleration voltage of 10 kV. Both tip geometries are displayed in Fig. 2 with SE images. Furthermore, cross sections for each fibre type (UPF and PF) were recorded via SEM. They are shown in Fig. 2 c-f).

2.5 Preparation of Recombinant His- and Fluorescence-Tagged Carbohydrate-Binding Proteins (CBMs)

The DNA sequences of CBM3a [6, 19, 61] ("semi-crystalline" cellulose), CBM1Cel6a (crystalline cellulose) [6, 19] and CBM77 [63] (pectin) were taken from the CAZy database and linked DNA or protein databases (GenBank, UniProt, PDB). The evaluated sequences of *Clostridium thermocellum* (CBM3a; CCV01464.1, 4JO5), *Ruminococcus flavefaciens* (CBM77; WP_009983557, 5FU5) and *Trichoderma reesii* (CBM1Cel6a; AAA34210.1, P07987) were then ordered as gene fragments (IDT, Coralville, USA) and cloned via Gibson assembly into a self-designed pET28 vector derivative. CBM-XFP-6xHis fusion proteins were expressed in *E. coli* BL21 cells by induction with IPTG. According to the protocols of [6] and "Polymer Probes And Methods" (Beauregard), induced cells were homogenised and lysed by the utilisation of EmulsiFlex-C3 from AVESTIN® in His-Trap Binding Buffer (20 mM NaH₂PO₄/0.5 M NaCl/pH 7.4 with NaOH). The desired His-tagged proteins were purified by immobilised metal affinity chromatography (IMAC) using a Ni-IDA column (Protino Ni-IDA 2000 packed column, Macherey-Nagel, Düren, Germany) and eluted with 200 mM imidazole. Elution fractions were pooled and concentrated using ultrafiltration unit filters (Vivaspin® 20; membrane 10,000 MWCO PES, Sartorius, Germany). During centrifugation, the imidazole buffer was exchanged into CBM storage buffer (50 mM Tris HCl; 20 mM NaCl; 5 mM CaCl₂ × 2H₂O; pH 7.4) via diafiltration.

For fibre labelling, CBMs were diluted 1:1000 (CBM77-mclover3, CBM1Cel6a-mKOK) or 1:500 (CBM3a-smURFP) in ddH₂O to a final concentration of ~40 µg/ml and both types of fibres were incubated in it for 5–20 min each (PF 5 min, UPF 20 min). UPF fibres were preincubated for 30 min with a 0.02% solution of Tween 20 in ddH₂O to remove or permeate the cuticula of cotton fibres.

According to our research, the fibre structure does not change due to the natural process of swelling. SE images show no differences between dry, swollen and re-dried

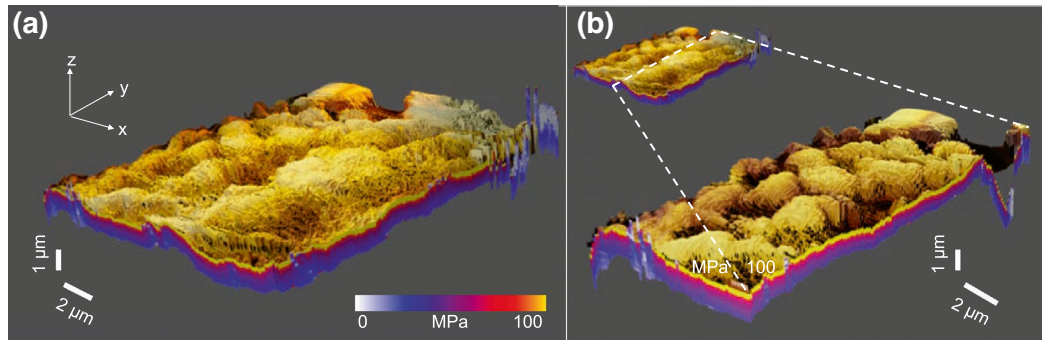


Fig. 3 **a** 3D representation of the surface profile of a PF recorded with a HSC cantilever. The colour in the z-direction encodes the local stiffness beneath the surface. **b** A cross-sectional profile of Elok(z) in the xz- and yz-directions as indicated

fibres. This is especially true for cotton linters fibres, which have been altered by paper production anyway (lack of cuticle and primary wall). It is also true that untreated cotton fibres hardly absorb any water, due to a water-repellent substances in the cuticula and primary wall. Surfactants such as Tween 20 which we have used here, have direct effects on cuticular permeability that are not completely understood. However, studies show no change in the cellulose fibre structure.

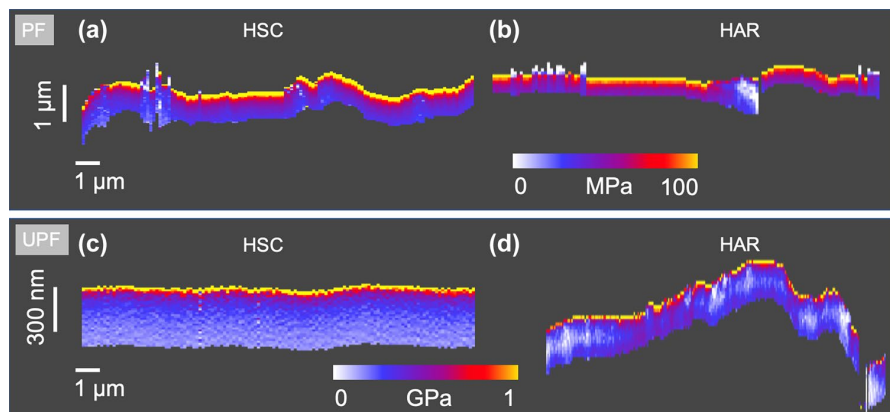
Our studies show that CBMs are able to penetrate the cell wall after a short time, but not on the complete thickness. The cell wall acts like a molecular sieve. Dyes like Calcofluor white or P4B are able to penetrate the complete cell wall. Cotton linters fibres in particular can also be marked from the inside, as closed systems are no longer present due to paper production. Therefore, the large lumen of the fibres can be seen particularly well here. In principle, a longer incubation time always allows a greater penetration depth. This can be seen very well in untreated cotton fibres. It can also be seen that with completely closed intact cells (fibres) the CBMs do not succeed in entering the lumen. However, micro-damages occurring

during preparation are sufficient to obtain the labelling on the inside as well.

2.6 3D Fluorescence CLSM Measurements

Confocal xyz series of CBM3a-mClover3-, CBM1Cel6a-mKOk- and CBM3a-smURFP-labelled fibres were recorded with a Leica TCS SP8 confocal system (Leica Microsystems GmbH, Mannheim, Germany) using an HyD detector with an HCX PL APO 63 × NA 1.2 W CORR CS2 objective and the normal scanner system at 512 × 512 pixels in the 12-bit mode. Z-sections were set at a system-optimised value of 0.36 μm or a custom value of 0.2 μm per section. Sections were obtained using an appropriate laser for excitation and a small range of emission, 10 to 15 nm around the emission maximum (mClover3 ex. 488 nm, em. 505–525 nm; mKOk ex. 561 nm, em. 570–590 nm; smURFP ex. 635 nm, em. 660–690 nm). Fluorescence channels were obtained in sequential frame detection mode to avoid cross talk. The position of the images in the 3D stack are the middle of each fibre.

Fig. 4 Depth profile of Elok(z) in the xz-direction of a PF mapped with an HSC cantilever in (a) and an HSC cantilever in (b) and of UPF mapped with an HSC cantilever in (c) and an HAR cantilever in (d)



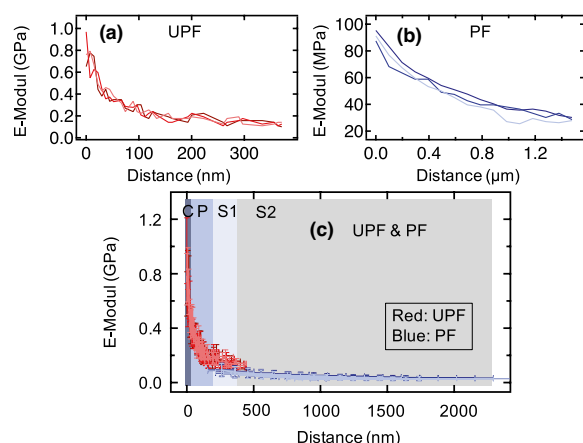


Fig. 5 Depth profiles of this $E_{lok}(z)$ of (a) a UPF, (b) a PF and (c) a combined graph of UPF and PF. In (c), the UPF profiles are plotted in red, and the PF profiles are plotted in blue. The suggested corresponding wall layers are indicated with different colours. The C layer is highlighted in dark blue, the P wall in blue, the S1 layer in light blue and the S2 layer in grey. The error bars are $\pm 30\%$ of the values. The three profiles in (a) and (b) were extracted from cross sections with a HSC cantilever. The profiles in (c) were extracted with both cantilever types. The maximum indentation in z-direction was reached for PF with 1233 nm and for UPF 485 nm. Thus, we did not consider that the hollow lumen affects the measured the $E_{lok}(z)$ values

3 Results and discussion

From the force curve data, a surface topography map was calculated. In addition, maps of the local stiffness at various indentation depths were generated. The combined 3D representation of the topography with the corresponding local stiffness is shown in Fig. 3. The topography is given in a yellow colour scale as 3D representation. The colour code in z-direction encodes the local stiffness beneath. In Fig. 3b) the top image shows the minimized Fig. 3a) to illustrate that the image at the bottom is a cross section through the same fibre with the corresponding local stiffness maps of $E_{lok}(z)$ is shown in the xz- and yz-directions at this slice of the mapped fibre.

Figure 3a) shows an overview of the PF surface with its local stiffness maps. A cross section through the fibre with the corresponding local stiffness maps of $E_{lok}(z)$ is shown in the xz- and yz-directions in Fig. 3b). The parameter for the local stiffness as a function of the depth beneath the surface $E_{lok}(z)$ is meaningful in regions where the fibre topography could be mapped with sufficient resolution. "Sufficient resolution" here means a feature size of 12.8 pixels/ μm .

In Fig. 4, an overview of cross sections of $E_{lok}(z)$ in the xz-direction in the PF and UPF mapped with the different cantilever types are shown.

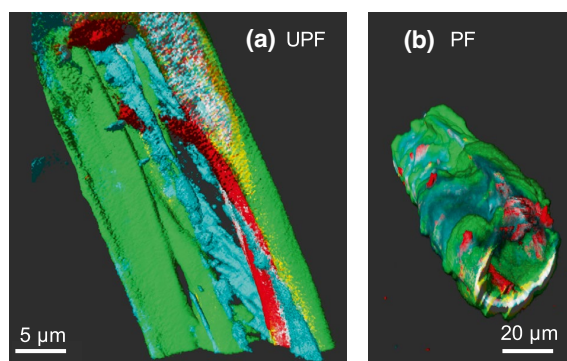


Fig. 6: 3D images of confocal fluorescence microscopy imaging. The fibres are labelled with CBM77 in green (binds to pectin), with CBM3a in cyan (binds to "semi-crystalline" cellulose) and with CBM1Cel6a in red (binds to crystalline cellulose). (a) UPF fibre and (b) PF fibre

In Fig. 4a), the depth profiles of $E_{lok}(z)$ in the xz-direction of a PF mapped with a HSC cantilever in a) and with a HAR cantilever in b) are shown. Both depth profiles exhibited a hard layer, shown in yellow. The hard layer on the top exhibits a value of 95 ± 15 MPa. A sharp transition between a hard layer (yellow) and softer material (red and blue) can be identified. Thus, a stiffness gradient from the fibre surface to the softer interior was observable. $E_{lok}(z)$ was calculated for each data point, for a total of 128 profiles. All of them showed the same behaviour with the hard layer at the surface and sharp transition to the softer layer beneath. To verify the trend of $E_{lok}(z)$ in the xz- and yz-directions, further profiles are displayed in Fig. 3b), where the topography and the profiles of $E_{lok}(z)$ are shown for another cross section. Additionally, here, a hard layer (yellow) can be identified above the softer layers (red and blue). Thus, it is reasonable to assume that the PF is covered by a hard layer (or several hard layers that could not be resolved). Beneath this top layer, $E_{lok}(z)$ decreases with further indentation depth. Cross sections of the $E_{lok}(z)$ of PF are shown in Fig. 5b). Note that we investigated nine spots of every fibre type. The cross sections in Fig. 4 are representative cross sections only. As UPF and PF are natural occurring fibres it is not expected them to own the same roughness at the surface.

However, in the fibre or pulp treatment process, the P wall is usually milled off. Thus, it has to be excluded that the hard layer on top in the PF presents the S2 layer. To verify this, force-volume mapping was applied to the UPFs. The UPFs were directly extracted from a natural cotton boll and therefore raw and unprocessed, which means that all layers should be intact. In Fig. 4c), a depth profile of $E_{lok}(z)$ in the xz-direction mapped with an HSC cantilever and in d) mapped with a HAR cantilever are shown. From

Fig. 4c) and d), it can be seen that the UPF possessed a hard layer (yellow) on the fibre surface with softer layers beneath (colour coded in red and blue). The $E_{lok}(z)$ in the xz-direction decayed with increasing indentation depth. Compared to the PF, the UPF exhibits a harder layer on the surface at 1 GPa. The indentation depth in all measurements was sufficient to reach the S2 layer depth, i.e., at least 300 nm. However, it was observed that the indentation depth in the UPFs was not as high as that in the PFs. Cross sections of the $E_{lok}(z)$ of UPF are shown in Fig. 5a). The recorded profiles in Fig. 5a) and b) are recorded at different regions of interest on different fibres.

We interpret the trend of the depth profile of UPF as follows: In UPF, all layers should be intact. Therefore, the hard layer (yellow) on the top most likely represents the $E_{lok}(z)$ of C with incrustations (eventually with a slight crosstalk caused by P). Layer C is a waxy layer containing cutin, waxes and cell wall polysaccharides, which is assumed to be harder than the layer beneath it, which is embossed by the fibril structure of cellulose. The slightly

softer layer beneath (red) might directly represent the P wall. In comparison to the C layer, the $E_{lok}(z)$ in the P wall is reduced because it contains additives to waxes, such as lignin, minerals and cellulose fibrils. Compared to the S layers, which are predominantly constructed of cellulose fibrils, the P wall with waxes, lignin or minerals is therefore harder. At the indentation depth, where S1 and S2 should be present, $E_{lok}(z)$ decayed noticeably.

Regarding the question of what happens to the fibres when they are processed into paper fibres, we propose the following: In the PF, a maximum average value of $E_{lok}(z)$ 87 ± 16 MPa was measured (hard layer on the top). In UPF, this $E_{lok}(z)$ value is reached at an indentation depth of 235 ± 58 nm. As the depth of S2 should be 300–500 nm, this result suggests that in PF, C was completely removed during the paper production process. Additionally, the P and S1 layers were slightly milled off in PF, and the lignin content decreased. However, the data indicate that the P and S1 layers were not completely removed during paper production, as the $E_{lok}(z)$ of the S2 layer was not reached in the first 200 nm. Since the P wall has a thickness of 100–200 nm, as does the S1 layer, it can be assumed that both layers could still be partially intact.

In Fig. 5c), further cross sections of $E_{lok}(z)$ UPF (in red) and PF (in blue) are shown (150 profiles for UPF and PF each). The suggested corresponding wall layers are indicated with different colours in the graph (see C, P, S1, S2). The C layer is highlighted in dark blue, the P wall in blue, the S1 layer in light blue and the S2 layer in grey. Figure 5c) represents the suggested $E_{lok}(z)$ trend inside the fibre. The cross sections of $E_{lok}(z)$ of the PF begin where the $E_{lok}(z)$ value of the UPF fibre is matched.

To verify our suggested wall structure, we labelled UPF and PF with fluorescence protein-tagged CBMs. We used CBM77 (binds to pectin, shown in green), CBM3a (binds to “semi-crystalline” cellulose (more information in the SI), shown in cyan) and CBM1Cel6a (binds to crystalline cellulose, shown in red). 3D confocal fluorescence microscopy images of UPF and PF are shown in Fig. 6a) and b).

Both fibre types exhibit a green (pectin) outer layer with cyan (semi-crystalline cellulose) parts and a red (crystalline cellulose) fibre interior (see Fig. 6). Intensity cross sections on single confocal planes reveal the order in which the three labelled components are arranged within a fibre wall (Fig. 7). By analysing the peak position of the labels, it is found that for UPF, the order is green, blue, green and red, i.e., pectin, semi-crystalline cellulose, pectin, and crystalline cellulose. The pectin signal is found on the outside and decays towards the fibre interior but is not found on the inside of the fibre wall. The signal for semi-crystalline cellulose, in turn, is found only in the fibre wall’s interior, and the signal for crystalline cellulose is found only inside.

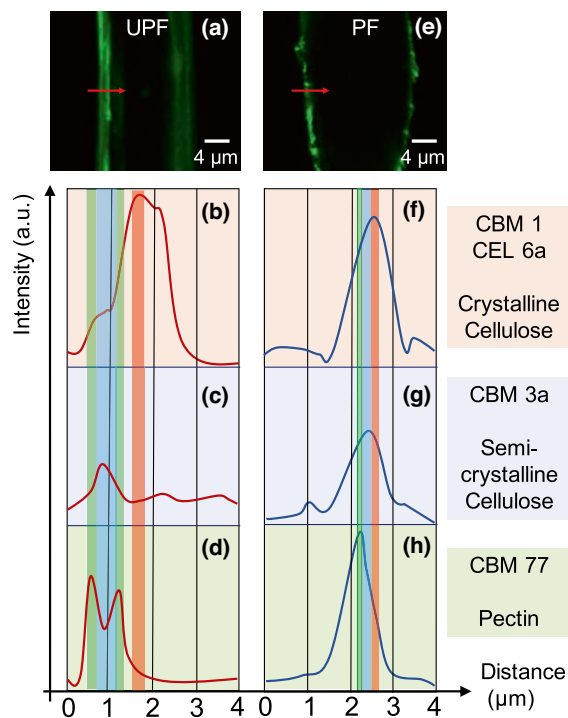


Fig. 7 a Image slice of the confocal fluorescence imaging of a UPF. The intensity peaks over the distance of the CBMs in the UPF are shown in b) for CBM1Cel6a, in c) for CBM3a and in d) for CBM77. In e), an image slice of the confocal fluorescence imaging of a PF is shown. The intensity peaks over the distance of the CBMs in the PF are shown in f) for CBM1Cel6a, in g) for CBM3a and in h) for CBM77. The peaks of the corresponding CBMs are marked in the green (CBM77), blue (CBM3a) and red (CBM1Cel6a) boxes

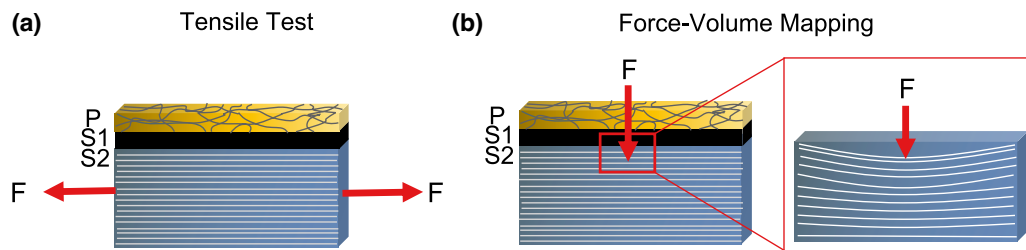


Fig. 8 Fibril orientation in the applied load direction in **a** the tensile test and **b** force-volume mapping. In the tensile test, the fibrils of the S2 layer are oriented parallel to the applied force. In the force-

volume mapping, the fibrils of the S2 layer are oriented perpendicular to the applied force. Thus, the fibrils from the S2 layers can be locally bent as shown in figure **(a)**

In mature fibres, the P wall contains pectin, hemicelluloses, disordered cellulose fibres and lignin, and the S1 layer of the secondary cell wall has portions of pectin and hemicelluloses in addition to densely packed parallel cellulose microfibrils. Thus, both layers should occur in green but can also occur in blue, as both walls also contain “semicrystalline” cellulose. Therefore, it can be assumed that the green and blue intensity peaks represent the P wall and S1 layer. The crystalline cellulose is marked in red and can be attributed to the S2 layer of the secondary cell wall.

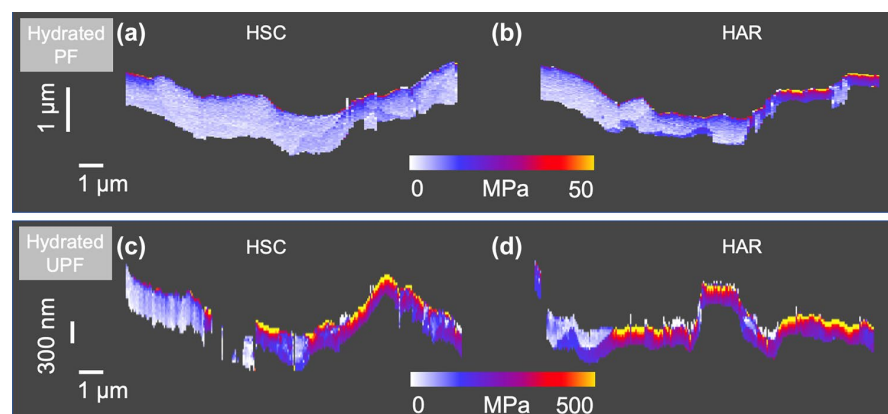
In contrast, in PF, the intensity peaks of the three components are closer together, but their signal distribution is broader. Similar to UPF, the order of the intensity peaks occurring towards the fibre interior is green, blue and red. However, in PF, only one peak is found for the green signal, which is consistent with the milling off of parts of P and S1 during the paper production process.

It was not possible to label the C layer or the different layers P, S1, S2 individually with CBMs. The measured intensities and intensity peaks could therefore also display a mixture of the different layers of walls. Furthermore, the fluorescence CLSM images have a lateral resolution of 250 nm and an axial resolution of 500 nm. Thus, it is not possible to assign the $E_{lok}(z)$ measured with AFM directly

to the different wall layers with confocal microscopy. However, the measured order of the occurring intensity peaks and the correlation of the labelled parts with the predicted fibre structure strongly supports our interpretation of the AFM measurements.

In the literature, tensile testing showed that an intact S2 layer is the most important factor for the mechanical properties of the fibres [3, 58]. From nanoindentation experiments, it was inferred that the elastic modulus of the S2 layer should be higher than the elastic modulus of the other walls [21]. Merely, in the work of [5], the transversal elastic modulus was not highly dependent on S2 but on S1 and S3. The presented results in our work indicate that the hardness of the walls/layers and the corresponding meaning of the mechanical properties must be divided in the transverse and longitudinal directions. In tensile tests, the longitudinal elastic modulus of the fibres is determined by pulling at both ends of the fibres. The fibril structure of the S2 layer in the fibre is therefore oriented in the tensile direction. Hence, a higher resistance in the tensile direction is achieved. In contrast to the tensile test, in the force-volume mapping method, the fibre is not pulled at either end, but the stiffness at depth is measured by nanoindentation. Thus, the loading direction is perpendicular to

Fig. 9 Cross section of $E_{lok}(z)$ in the xz -direction of a hydrated PF mapped with **a** an HSC cantilever and **b** an HAR cantilever. Cross section of $E_{lok}(z)$ in the xz -direction of a hydrated UPF mapped with **c** an HSC cantilever and **d** an HAR cantilever



the orientation of the fibrils of the S2 layer (Fig. 8b). Due to the geometry of the indenters used in conventional nanoindentation experiments, it is not possible to obtain a lateral resolution, as it is by the AFM force-volume mapping method. The difference in the arrangement of the applied force in relation to the fibril orientation in the S2 layer in the fibre is shown in Fig. 8. Our results are in line with [5], who showed that the transversal elastic modulus does not depend on S2. This leads to the interpretation that a cellulose fibre is resistant to tensile forces mainly due to the orientation of the fibril structure in the S2 layer in the tensile direction. The resistance against compression forces is due to a hard layer on top of the surface, i.e., the fibril structure in the P wall.

In the next experiment, PF and UPF were hydrated to investigate the difference in indentation depth and behaviour of the layered wall structures of the fibres.

In Fig. 9, the cross sections of $E_{lok}(z)$ in the xz-direction of a hydrated PF mapped with an HSC cantilever (a) and with a HAR cantilever (b) are shown. A cross section of a hydrated UPF is displayed in c) mapped with an HSC cantilever and in d) mapped with an HAR cantilever.

The hydrated PF exhibited fewer areas with a hard top layer on the fibre surface (yellow). In most parts, the PF showed areas that were attributed to a softer $E_{lok}(z)$ (blue or white). In these volume segments, the water molecules could break hydrogen bonds, which resulted in a softening of the fibre [9, 22, 31, 34]. In only a few areas, the layered structure, observed in the dry state, was visible. Therefore, it is interpreted that in the hydrated state, the layered wall structure of the PF becomes indistinct. The bonding between the fibrils in each layer could be weakened due to the weakening of the H-bonds. Thus, a possible interpretation is that an intact wall structure in each layer cannot be sustained in the wet state. In the hydrated state of the UPF (Fig. 9c and d), a layered structure in the $E_{lok}(z)$ was observable in most parts of the cross section of the fibre. In contrast to the PF, the UPF seemed to preserve the layered wall structure in the hydrated state, which is suggested to be due to the intact C layer and P wall, which prevent the UPF from excessive softening in the hydrated state. The higher maximum value of $E_{lok}(z)$ in the UPF compared to the PF supports this consideration. However, the maximum value of $E_{lok}(z)$ in the hydrated UPF exhibits a lower value than in the dry state. As shown in Fig. 9, the indentation depth of a PF in the hydrated state is higher than that of the UPF.

At next, the indentation depths in the dry state of both fibre types were analysed. The indentation depth in dry and in the wet state of both fibre types were averaged. The average of the indentation depth of the wet state was then set in relation to the dry state to get a measure of the loss in stiffness of the fibre types. In both fibre types,

an increase of the normalised indentation in the hydrated condition was observable. The increase in the indentation depth in the wet state compared to the dry state of the PF was $32 \pm 15\%$. In the UPF the indentation depth increased by $13 \pm 9\%$. Thus, the tip could indent into the PF deeper in the hydrated state than into the UPF. This is attributed to the fibre or pulp treatment before the paper-making process. As mentioned before, the C and small amounts of P are removed during the fibre or pulp treatment process in the PF. Therefore, predominantly cellulose-based layers are present. Hence, the normalised indentation in the PF is attributed to the greater softening of the entire cellulose-based fibre. In contrast, in the UPF, the wax-like layer C and the wax-, pectin- and lignin-containing P wall are still intact [25]. With the intact composition and structure in the UPF, the water molecules cannot easily diffuse into the fibre. This can be seen as a natural hydrophobization to prevent massive water uptake into the UPF. Additionally, the standard deviation of the UPF was ± 0.05 lower than that of the PF (± 0.12). The more uniform behaviour is consistent with an intact layer structure. As all UPFs were extracted from a natural, raw cotton boll, and the fibres had the same unprocessed layer structure. Thus, these measurements were completed with reproducible samples, unlike the processed PF. In the fibre or pulp treatment process, the PF pass processes, such as beating or pressing, where the original fibre structure is randomly destroyed in each fibre. Thus, the higher standard deviation in the PF originates from statistics in the fibre or pulp treatment before the paper-making process.

To illustrate the variability of the fibre samples, Fig. 9d) shows an example where the stiffer top layer is absent (phenomenon is also present in other profiles). This variability is due to the character of the fibres as a natural product. Differences in the fibres' properties can be due to the growth process or the extraction and further processing of the fibres from the cotton boll/paper sheet. However, all depth profiles (Fig. 5) are drawn at regions of interest, where the whole layer structure seemed to be intact.

Furthermore, the influence of the cantilever tip system geometry was probed. An HSC and an HAR cantilever were used to investigate the indentation behaviour. The setpoint for both cantilevers was 3000 nN. A higher indentation depth was reached with the HSC cantilever. The difference between the two indentation depths was $18 \pm 6\%$. It was interpreted that with the HAR cantilever, the cantilever could not displace as much volume with its lower spring constant as the HSC cantilever. But, in all measurements, the desired indentation depth was reached.

Figure S5 shows that the force-volume mapping method does not leave an imprint on the fibre surface in the scanned area with both types of cantilevers in the dry and wet states.

Moreover, considering the shown force–distance curves with the $\delta^{\frac{2}{3}}$ and δ fit in figure S1–S4 the choice of the tip geometry seems to play a role in analysing the measurements. The local fits of $\delta^{\frac{2}{3}}$ and δ (images b), c) for HSC cantilevers and e), f) for HAR cantilevers) are shown in the black curves. The blue points are the recorded indentation points for the applied forces. In every fibre type and dry and wet state the local fits of the HAR cantilever seemed not as accurate as for the HSC cantilever, especially at the contact region between tip and sample surface. There it is visible that the fits in the contact region of the HAR cantilever lead to a higher stiffness. As stated in [17] sharp tips such as the HAR cantilever could lead to a plastic deformation, which could lead to the measurement of a stiff surface layer.

As we also detected this stiff layer on the fibre surface with the HSC cantilever, we assume that the hard layer is present on the fibre surface. However, the choice of the cantilever–tip system should be the HSC.

4 Conclusion

We discuss an AFM-based method to assess the intrinsic mechanical properties of cellulosic fibres (processed linters and unprocessed cotton). With the local analysis of recorded static force–distance curves, we were able to measure the local elastic moduli at the fibre surface and 950 nm beneath the surface. This approach was used to investigate how fibre or pulp treatment before paper making affects the mechanical properties of cotton linter fibres at the surface.

In a combined 3D representation, topographic features could be directly related to the local mechanical properties. Dry fibres had a stiffer outer layer (higher $E_{lok}(z)$) on the fibre surface with softer material (lower $E_{lok}(z)$) beneath. The surface of UPF was stiffer than that of the processed fibres. For hydrated fibres, however, differences in the stiffness profile between the processed and unprocessed stiffnesses were found. The maximum indentation depth was much higher for the processed fibres than for the unprocessed fibres. This observation can be explained assuming that during the fibre or pulp treatment process, the C layer and perhaps the P wall were affected in the milling process. Thus, the processed fibres exhibited a lower $E_{lok}(z)$ layer on the fibre surface than the unprocessed fibres where the wall structure was intact. Assuming that intact wax-containing cuticle (C) and primary cell walls (P) serve as protection against intruding water molecules explains why the mechanical properties of the unprocessed fibre were less affected by hydration than those of the linters.

These findings are supplemented by microscopic observations. On the one hand, the data indicate that

the P wall is missing in PF, as the external pectin signal is missing but the primary wall would have a high proportion of it. On the other hand, they show that the fibre wall in PF is less clearly layered than in UPF, as the signal intensity peaks are much closer together and at the same time broader than in UPF. Hence, processing not only removes the P wall but also affects the clear stratification and orderly structure of the fibre wall. Compaction, in turn, may result if a structurally challenged wall swells and is then dried during the paper-making process.

To investigate the influence of tip and cantilever properties on the results, data obtained with (relatively soft) cantilevers with high-aspect-ratio tips were compared to data obtained with a high spring constant cantilever with a standard tip. With both approaches, i.e., either using stiff cantilevers or using high aspect ratio tips, an indentation depth of a minimum of 300 nm could be achieved, and the mechanical stiffness was probed as a function of indentation depth. A higher maximum indentation depth was achieved using the hard cantilever HSC.

The subsurface imaging method proved to be a valuable tool for surface near depth-sensitive mapping of the local stiffness of cellulosic fibres. Local, i.e., lateral and vertical variations in the mechanical properties could be investigated and related to features of the fibre wall. Furthermore, the recovering behaviour of the layered wall structure from the hydrated to the dry condition and the potential fatigue could be investigated with the presented AFM-based method.

In the long term, cellulose is the only renewable raw material that is directly available in sufficient quantities and does not have to be produced from other raw materials. Furthermore, plant-based cellulose e.g. from cotton is of high research interest as wood-based fibres increased in price drastically. Thus, the application in the most diverse areas will certainly increase. Possible applications include the use of paper as a construction material especially in packaging, but also in architecture. Above all, however, for applications where papers are already used as so-called wet-strength papers, an understanding of fibre stability is of crucial interest. The chemicals (wet-strength agents) for increasing the wet-strength of paper must be replaced by biodegradable alternatives. A characterisation of the fibre stability is therefore a central component in order to be able to use paper as a sustainable material in the future.

Acknowledgements The authors would like to thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft under grant PAK 962 project numbers 405549611, 405422473, 405440040 and 52300548 for financial support. Furthermore, we thank Dr. Martin Dehnert from the Technische Universität Chemnitz for support with the analysis software.

Authors' contributions JA wrote the manuscript and conducted all AFM measurements and analysis. ML performed the confocal fluorescence microscopy imaging measurements. TK performed the SEM measurements. J-LS prepared the paper sheets and helped with knowledge about paper fibres. TM, MB and RWS planned and supervised the whole project and are responsible for any correspondence. All authors contributed to the writing of the manuscript.

Funding The work was supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft under grant PAK 962, project numbers 405549611, 405422473, 405440040 and 52300548.

Data Availability Additional material is available in the supplementary information.

Declarations

Conflict of interest The authors have no conflicts of interest to declare that are relevant to the content of this article.

Ethical approval The manuscript is not submitted elsewhere and is an original research. There are no animal and human studies involved in this research. The authors have no conflicts of interest to declare.

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

1. J Auernhammer et al (2021) Nanomechanical characterisation of a water-repelling terpolymer coating of cellulosic fibres *Cellulose* <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03675-9>
2. J Auernhammer T Keil B Lin J-L Schäfer B-X Xu M Biesalski RW Stark (2021) Mapping humidity-dependent mechanical properties of a single cellulose fibre *Cellulose* <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04058-4>
3. Barnett JR, Bonham VA (2004) Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres. *Biol Rev* 79:461–472. <https://doi.org/10.1017/s1464793103006377>
4. Beauregard M, Meddeb-mouelhi, F., Hebert-ouellet, Y., Janse, B. and Macdonald, K. J. *Polymer Probes And Methods*. US Patent (2017)
5. Bergander A, Salmen L (2000) Variations in transverse fibre wall properties: Relations between elastic properties and structure. *Holzforschung* 54:654–660. <https://doi.org/10.1515/hf.2000.110>
6. Blake AW, McCartney L, Flint JE, Bolam DN, Boraston AB, Gilbert HJ, Knox JP (2006) Understanding the biological rationale for the diversity of cellulose-directed carbohydrate-binding modules in prokaryotic enzymes. *J Biol Chem* 281:29321–29329. <https://doi.org/10.1074/jbc.M605903200>
7. Bump S et al. (2015) Spatial, spectral, radiometric, and temporal analysis of polymer-modified paper substrates using fluorescence microscopy *Cellulose* 22:73–88 <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0499-5>
8. L Cabrales N Abidi (2019) Kinetics of Cellulose Deposition in Developing Cotton Fibers Studied by Thermogravimetric Analysis *Fibers* 7 78
9. Cabrera RQ, Meersman F, McMillan PF, Dmitriev V (2011) Nano-mechanical and Structural Properties of Native Cellulose Under Compressive Stress. *Biomacromol* 12:2178–2183. <https://doi.org/10.1021/bm200253h>
10. Carstens F, Gamelas JAF, Schabel S (2017) Engineering microfluidic papers: determination of fibre source and paper sheet properties and their influence on capillary-driven fluid flow. *Cellulose* 24:295–309. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1079-7>
11. Ö Ceylan L Landuyt Van F Meulewaeter K Clerck De (2012) Moisture sorption in developing cotton fibers *Cellulose* 19 1517 1526 <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9737-x>
12. Community BO (2018) Blender - a 3D modelling and rendering package Blender Foundation
13. Czibula C, Ganser C, Seidlhofer T, Teichert C, Hirn U (2019) Transverse viscoelastic properties of pulp fibers investigated with an atomic force microscopy method. *J Mater Sci* 54:11448–11461. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03707-1>
14. Dehnert M, Magerle R (2018) 3D depth profiling of the interaction between an AFM tip and fluid polymer solutions *Nanoscale* 10:5695–5707 <https://doi.org/10.1039/c8nr00299a>
15. Dehnert M, Spitzner EC, Beckert F, Friedrich C, Magerle R (2016) Subsurface Imaging of Functionalized and Polymer-Grafted Graphene Oxide. *Macromolecules* 49:7415–7425. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01519>
16. Delaney JL, Hogan CF, Tian JF, Shen W (2011) Electrogenerated Chemiluminescence Detection in Paper-Based Microfluidic Sensors. *Anal Chem* 83:1300–1306. <https://doi.org/10.1021/ac102392t>
17. Dokukin ME, Sokolov I (2012) On the Measurements of Rigidity Modulus of Soft Materials in Nanoindentation Experiments at Small Depth. *Macromolecules* 45:4277–4288. <https://doi.org/10.1021/ma202600b>
18. Fischer WJ et al (2014) Imaging of the formerly bonded area of individual fibre to fibre joints with SEM and AFM. *Cellulose* 21:251–260. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0107-0>
19. Fox JM, Jess P, Jambusaria RB, Moo GM, Liphardt J, Clark DS, Blanch HW (2013) A single-molecule analysis reveals morphological targets for cellulase synergy *Nat Chem Biol* 9:356–+ <https://doi.org/10.1038/nchembio.1227>
20. Ganser C, Kreiml P, Morak R, Weber F, Paris O, Schennach R, Teichert C (2015) The effects of water uptake on mechanical properties of viscose fibers. *Cellulose* 22:2777–2786. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0666-3>
21. W Gindl T Schoberl (2004) The significance of the elastic modulus of wood cell walls obtained from nanoindentation measurements *Compos Pt A-ApplSci Manuf* 35 1345 1349 <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.04.002>
22. E Gumuskaya M Usta H Kirci (2003) The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters *PolymDegrad Stabil* 81 559 564 [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00157-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00157-5)
23. Gurnagul N, Page DH (1989) The difference between dry and rewetted zero-span tensile-strength of paper. *Tappi J* 72:164–167

24. H.P. Fink DHHJP (1990) Zur Fibrillarstruktur nativer Cellulose Acta Polymerica 41
25. Hartzell-Lawson MM, Hsieh YL (2000) Characterizing the non-cellulosics in developing cotton fibers. Text Res J 70:810–819. <https://doi.org/10.1177/004051750007000909>
26. RA Hayes BJ Feenstra 2003 Video-speed electronic paper based on electrowetting Nature 425 383 385 <https://doi.org/10.1038/nature01988>
27. Hellwig J, Duran VL, Pettersson T (2018) Measuring elasticity of wet cellulose fibres with AFM using indentation and a linearized Hertz model Anal. Methods 10:5. <https://doi.org/10.1039/c8ay00816g>
28. Hertz H (1881) Über die Berührung fester elastischer Körper (on the contact of elastic solids). Journal für die reine und angewandte Mathematik 92:156–171
29. Hubbe MA, Ayoub A, Daystar JS, Venditti RA, Pawlak JJ (2013) Enhanced Absorbent Products Incorporating Cellulose and Its Derivatives: Rev BioResour 8:6556+
30. Jajcinovic M, Fischer WJ, Mautner A, Bauer W, Hirn U (2018) Influence of relative humidity on the strength of hardwood and softwood pulp fibres and fibre to fibre joints. Cellulose 25:2681–2690
31. MJ John S Thomas 2008 Biofibres and biocomposites Carbohydr Polym 71 343 364 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>
32. DD Liana B Raguse JJ Gooding E Chow 2012 Recent Advances in Paper-Based Sensors Sensors 12 11505 11526 <https://doi.org/10.3390/s120911505>
33. B Lin J Auernhammer J-L Schäfer T Meckel R Stark M Biesalski B-X Xu 2021 Humidity influence on mechanics of paper materials: joint numerical and experimental study on fiber and fiber network scale Cellulose <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04355-y>
34. Lindman B, Karlstrom G, Stigsson L (2010) On the mechanism of dissolution of cellulose. J Mol Liq 156:76–81. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2010.04.016>
35. Longo G, Rio LM, Trampuz A, Dietler G, Bizzini A, Kasas S (2013) Antibiotic-induced modifications of the stiffness of bacterial membranes. J Microbiol Methods 93:80–84. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2013.01.022>
36. M.Dochia CS, R.M.Kozłowski, Z.Roskwitalski (2012) 2 - Cotton fibres Handbook of Natural Fibres 1:11–23 <https://doi.org/10.1533/9780857095503.1.9>
37. Magerle R, Dehnert M, Voigt D, Bernstein A (2020) Nanomechanical 3D Depth Profiling of Collagen Fibrils in Native Tendon Anal Chem 92:8741–8749 <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05582>
38. Mantanis GI, Young RA, Rowell RM (1995) Swelling of compressed cellulose fibre webs in organic liquids. Cellulose 2:1–22
39. Mark RE, Gillis PP (1973) Relationship between fibre modulus and S2 angle Tappi 56:164–167
40. Mather RR, Wardman RH (2015) The chemistry of textile fibres. Royal Society of Chemistry
41. Mohamed A.L. HAG (2015) Flame Retardant of Cellulosic Materials and Their Composites Engineering Materials Springer, Cham Visakh P, Aro Y. (eds) Flame Retardants https://doi.org/10.1007/978-3-319-03467-6_10
42. Müssig J (2010) Industrial application of natural fibres. Wiley, Chichester, West Sussex, U.K.
43. Neagu RC, Gamstedt EK (2007) Modelling of effects of ultrastructural morphology on the hygroelastic properties of wood fibres. J Mater Sci 42:10254–10274. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1199-9>
44. Necas D, Klapetek P (2012) Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis Cent Eur J Phys 10:181–188 <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>
45. Olejnik K (2012) Effect of the Free Swelling of Refined Cellulose Fibres on the Mechanical Properties of Paper. Fibres Textiles East Eur 20:113–116
46. Ott MW (2017) Tailor-made cellulose graft copolymers by controlled radical polymerization techniques. Ph.D. Thesis. Technische Universität Darmstadt,
47. DH Page F Elhosseiny K Winkler APS Lancaster 1977 Elastic modulus of sible wood pulp fibresTappi 60 114 117
48. Piantanida G, Bicchieri M, Coluzza C (2005) Atomic force microscopy characterization of the ageing of pure cellulose paper. Polymer 46:12313–12321. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.015>
49. Placet V, Cisse O, Boubakar ML (2012) Influence of environmental relative humidity on the tensile and rotational behaviour of hemp fibres. J Mater Sci 47:3435–3446. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6191-3>
50. Renne J (1969) Opacity in relation to strength properties of pulps. Effect beat wet press Pulp Paper Mag Canada 70:73–000
51. Roduit C, Sekatski S, Dietler G, Catsicas S, Lafont F, Kasas S (2009) Stiffness Tomography by Atomic Force Microscopy. Biophys J 97:674–677. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2009.05.010>
52. Rohm S, Hirn U, Ganser C, Teichert C, Schennach R (2014) Thin cellulose films as a model system for paper fibre bonds. Cellulose 21:237–249. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0098-x>
53. C Ruettiger et al 2016 Redox-mediated flux control in functional paper Polymer 98 429 436 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.065>
54. Salmen L, Deruvo A (1985) A model for the prediction of fibre elasticity. Wood Fiber Sci 17:336–350
55. Salmen NL, Back EL (1980) Moisture-dependent thermal softening of paper, evaluated by its elastic modulus Tappi 63:117–120
56. Sctostak A (2009) Cotton Linters: An Alternative Cellulosic Raw Material. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KG&A, Weinheim
57. J-W Simon 2021 A Review of Recent Trends and Challenges in Computational Modeling of Paper and Paperboard at Different Scales Archives of Computational Methods in Engineering 28 2409 2428 <https://doi.org/10.1007/s11831-020-09460-y>
58. Spokevicius AV et al. (2007) beta-tubulin affects cellulose microfibril orientation in plant secondary fibre cell walls Plant J 51:717–726 <https://doi.org/10.1111/j.1365-3113.2007.03176.x>
59. L Stuhn A Fritschen J Choy M Dehnert C Dietz 2019 Nanomechanical sub-surface mapping of living biological cells by force microscopy Nanoscale 11 13089 13097 <https://doi.org/10.1039/c9nr03497h>
60. Vainio AK, Paulapuro H (2007) Interfibre bonding and fibre segment activation in paper. BioResources 2:442–458
61. Venditto I et al (2016) Complexity of the Ruminococcus flavefaciens cellulosome reflects an expansion in glycan recognition. Proc Natl Acad Sci USA 113:7136–7141. <https://doi.org/10.1073/pnas.1601558113>
62. Wimmer R, Lucas BN, Tsui TY, Oliver WC (1997) Longitudinal hardness and Young's modulus of spruce tracheid secondary walls using nanoindentation technique. Wood Sci Technol 31:131–141
63. Yaniv O, Morag E, Borovok I, Bayer EA, Lamed R, Frolow F, Shimon LJW (2013) Structure of a family 3a carbohydrate-binding module from the cellulosomal scaffoldin CipA of Clostridium thermocellum with flanking linkers: implications for cellulosome structure Acta Crystallogr F-Struct Biol Commun 69:733–737 <https://doi.org/10.1107/s174430911301614x>

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

4.5 Untersuchungen der Diffusion des Copolymers in gequollene Cellulosefasern und Verwendung des Copolymers als Masseadditiv in der Papierherstellung

Im Folgenden sollen weitere durchgeführte Arbeiten beschrieben und diskutiert werden, welche bislang nicht veröffentlicht wurden. Dabei werden im ersten Unterkapitel 4.5.1 Untersuchungen vorgestellt, die im Zusammenhang mit dem Diffusionsverhalten des ungeladenen Copolymers und den Cellulosefasern bzw. dem Fasernetzwerk stehen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse werden im zweiten Unterkapitel 4.5.2 erste Versuche beschrieben, das ungeladene Copolymer als Nassfestmittel in der Masseapplikation bei der Papierherstellung zu verwenden, und wie die Retention verbessert werden kann.

4.5.1 Polymeradsorption in gequollenen Cellulosefasernetzwerken

In H₂O gequollene Papierproben wurden mit dem Copolymer imprägniert, um den Einfluss der Quellung auf den Copolymertransport innerhalb des Papiers und der Cellulosefasern zu untersuchen. Hierfür wurden wässrige Copolymerlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen (10, 20 und 30 mg mL⁻¹) verwendet und die H₂O-gequollenen Papiere für unterschiedliche Adsorptionszeiten (zwischen einer und 60 Minuten, siehe Tabelle 6.1) behandelt.

Abbildung 4.1 zeigt die gravimetrisch ermittelten Polymergewichtsanteile der Papierproben aufgetragen gegen die Adsorptionszeit. Es wurden Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet und die vollständigen Messergebnisse sind im Anhang in Tabelle 1 gelistet.

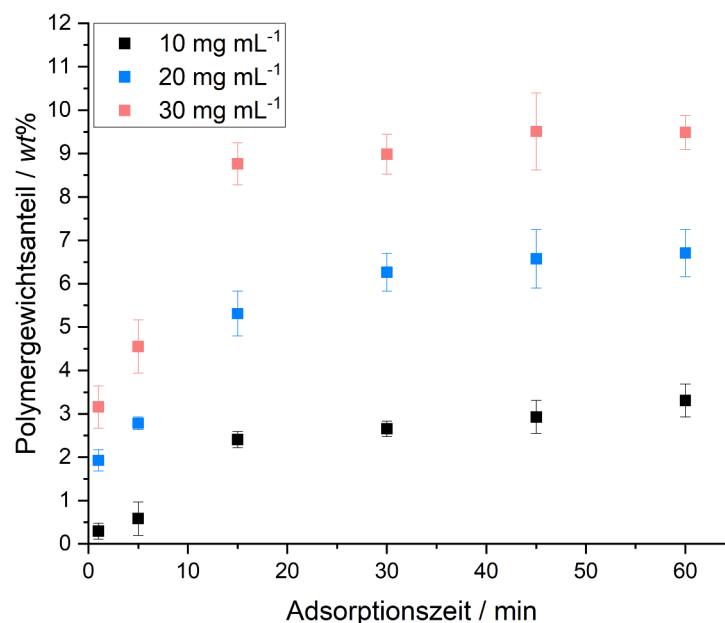


Abbildung 4.1: Gravimetrisch ermittelte Polymergewichtsanteile für die Papierproben, die vor der Imprägnierung in H₂O gequollen wurden, bei unterschiedlicher Polymerkonzentration und Adsorptionszeit.

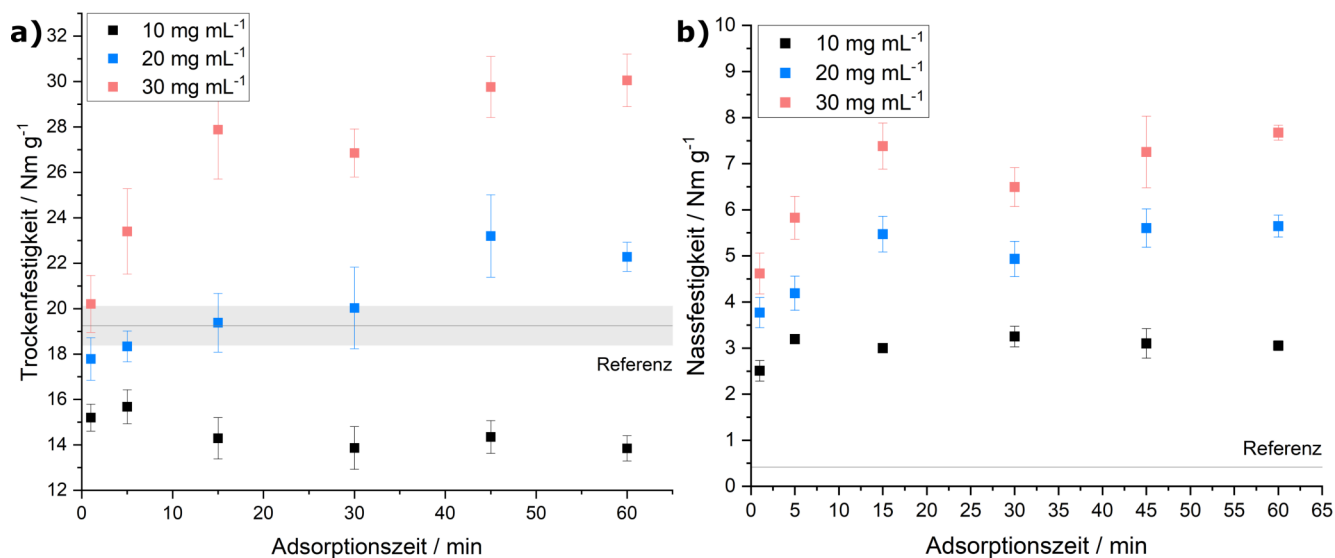


Abbildung 4.2: Ermittelte Trockenfestigkeiten (a) und Nassfestigkeiten (b) der Papierproben, die vor der Imprägnierung in H₂O gequollen wurden, bei unterschiedlicher Polymerkonzentration aufgetragen gegen die Adsorptionszeit.

Die gravimetrischen Ergebnisse zeigten bei allen Konzentrationen nach 15 Minuten Adsorptionszeit ein Plateau des Copolymeranteils. Des Weiteren konnte ein signifikanter Einfluss der Konzentration auf die Steigung der Kurven und den maximal erreichbaren Gewichtsanteil beobachtet werden, die beide mit Erhöhung der Konzentration ebenfalls anstiegen.

Die Ergebnisse der im Anschluss durchgeführten Zug-Dehnungsmessungen im trockenen und nassen Zustand und die daraus ermittelten Werte für die relative Nassfestigkeit sind in Abbildung 4.2 a) und b) gezeigt. Die vollständigen Messergebnisse sind im Anhang in Tabelle 1 gelistet.

Der Verlauf der Festigkeitskurven stimmt im Wesentlichen mit dem der Kurven des Gewichtsanteils (siehe 4.1) überein. So kann sowohl die Trocken- als auch die Nassfestigkeit gegenüber der Referenz ohne Polymer signifikant gesteigert werden, wobei ein Plateau nach 15 Minuten Adsorptionszeit beobachtet werden konnte. Lediglich bei der niedrigsten Konzentration zeigten die Ergebnisse der Trockenfestigkeiten eine Abnahme mit Erhöhung der Adsorptionszeit, während die Nassfestigkeit nach fünf Minuten Adsorptionszeit konstant bleibt.

Um die Entwicklung der Festigkeitseigenschaften der Papierproben mit den Ergebnissen von Proben vergleichen zu können, welche im trockenen, ungequollenen Zustand imprägniert wurden (siehe Abschnitt 4.3), sind in Abbildung 4.3 a) und b) die Ergebnisse der Zug-Dehnungsmessungen gegen den ermittelten Polymergewichtsanteil aufgetragen.

In den Auftragungen der Ergebnisse der Zug-Dehnungsmessungen gegen den Polymeranteil ist zu erkennen, dass sowohl die Trocken- als auch die Nassfestigkeit linear mit Erhöhung des Gewichtsanteils anstiegen. Lediglich die Proben, welche mit der geringsten Polymerkonzentration behandelt wurden, zeigten eine Abnahme der Trockenfestigkeit bei Erhöhung des Polymeranteils (bzw. der Adsorptionszeit). Hier lagen die Werte für die Trockenfestigkeit signifikant unterhalb derer von Proben mit höherer Konzentration bei

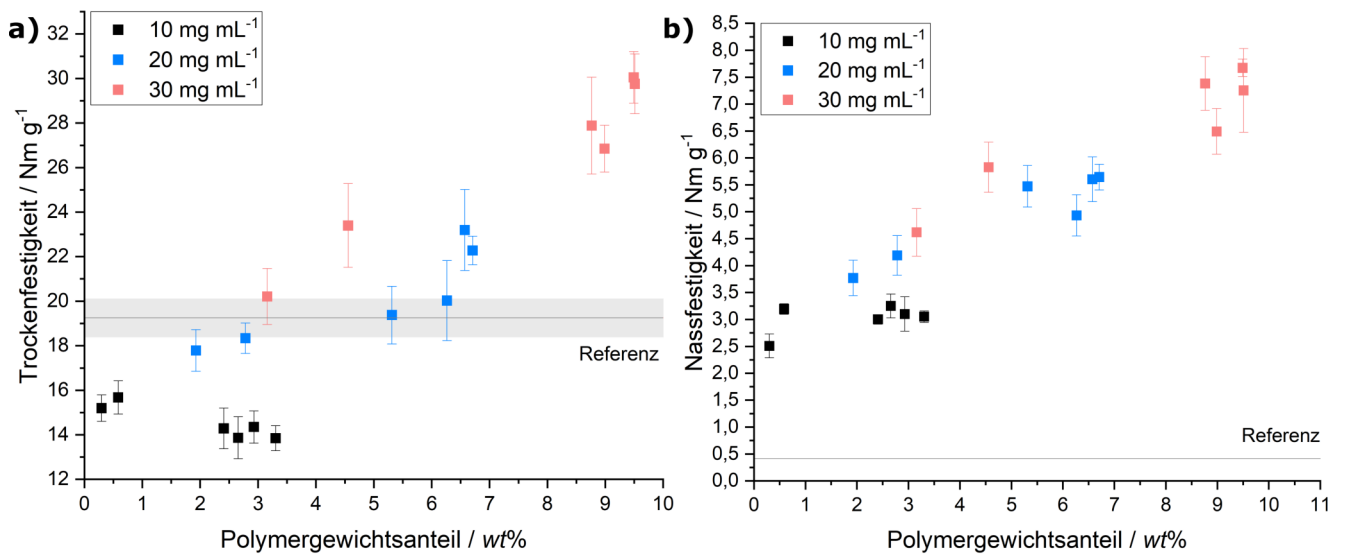


Abbildung 4.3: Ermittelte Trockenfestigkeiten (a) und Nassfestigkeiten (b) der Papierproben, die vor der Imprägnierung in H₂O gequollen wurden, bei unterschiedlicher Polymerkonzentration aufgetragen gegen den Polymergewichtsanteil.

ähnlichen ermittelten Gewichtsanteilen.

Abbildung 4.4 zeigt die Entwicklung der relativen Nassfestigkeit der Papierproben in Abhängigkeit zur Adsorptionszeit bzw. zum Polymergewichtsanteil, welche aus den Werten der Trocken- und Nassfestigkeit ermittelt wurden.

Bereits nach einer Minute Adsorptionszeit in der Copolymerlösung mit der geringsten Konzentration (10 mg mL⁻¹) findet eine signifikante Nassverfestigung der Papiere statt, sodass die relative Nassfestigkeit bei 16,5 % lag.

Die Kurven in Abbildung 4.1 ähneln denen typischer Sättigungskurven, was auf den zugrundeliegenden Mechanismus der Adsorption des Copolymers in ein vorgequollenes Fasernetzwerk hindeutet. In einem gequollenen Fasernetzwerk wirken bei Imprägnierung in einer wässrigen Lösung keine starken Kapillarkräfte, die für die schnelle Imbibition und die Verteilung der Lösung und damit einhergehend des Copolymers in das Netzwerk sorgen könnten. Die Makromoleküle diffundieren somit entlang des Konzentrationsgradienten aus der Lösung in das Fasernetzwerk und in die Fasern selbst. Diese Diffusion ist auf den so genannten osmotischen Effekt zurückzuführen. Durch die Diffusion wird der Konzentrationsgradient mehr und mehr ausgeglichen, wonach die osmotisch getriebene Diffusion zum Erliegen kommt. Die absolute Menge der gelösten Makromoleküle, die in das Fasernetzwerk diffundieren, hängt grundlegend mit der Ausgangskonzentration zusammen, da sich bei einer Verdopplung der Ursprungskonzentration auch die Gleichgewichtskonzentration ungefähr verdoppelt. Somit ist erklärbar, dass die resultierende Menge an Polymer steigt, je höher die Ursprungskonzentration in der Lösung ist. Dies wurde bereits bei der Diffusion von Polymeren durch Membranen beobachtet. GUILLOT et al. untersuchten die Diffusion von Polystyrol mit unterschiedlichen Molekulargewichten/Kettenlängen gelöst in Ethylacetat mit unterschiedli-

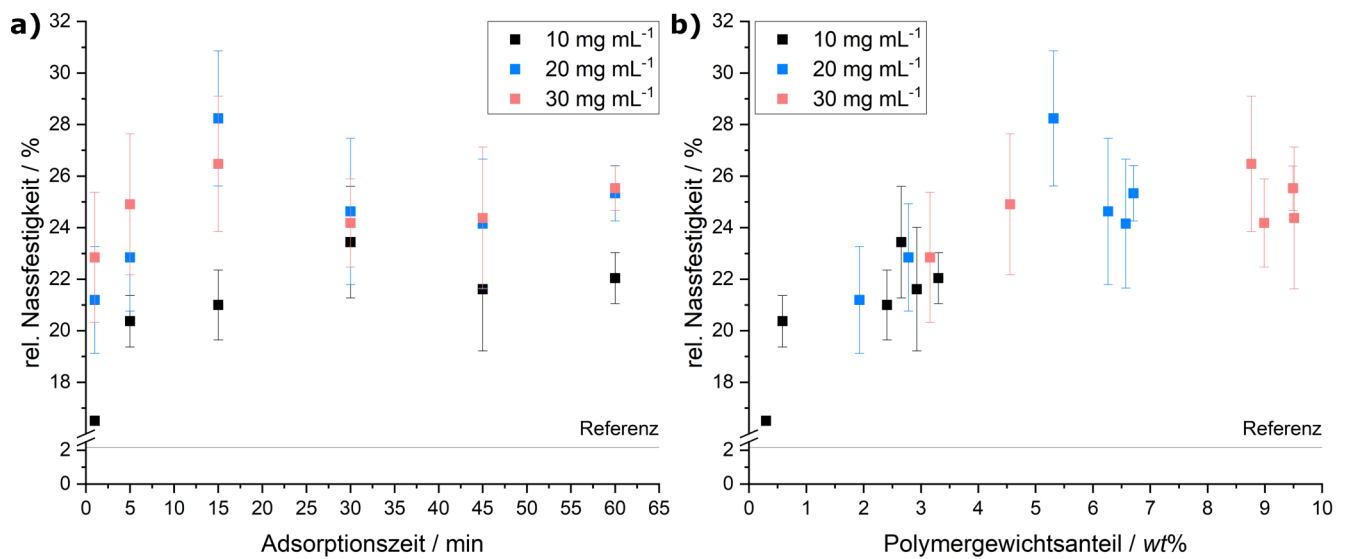


Abbildung 4.4: Relative Nassfestigkeit der Papierproben, die vor der Imprägnierung in H₂O gequollen wurden, bei unterschiedlicher Polymerkonzentration aufgetragen gegen a) die Adsorptionszeit und b) den Polymergewichtsanteil.

cher Konzentration. Sie verwendeten einen Versuchsaufbau mit zwei Zellen, in denen die Polymerlösung durch eine Membran (Porengröße 75 nm) von reinem Lösungsmittel getrennt war. Durch die Messung der UV-Absorption wurde die Polymerkonzentration in der Zelle verfolgt. Ähnlich wie in dieser Arbeit bereits beschrieben, zeigten die Ergebnisse der Studie Sättigungskurven, wobei die Höhe der Plateaus abhängig von der genutzten Konzentration war. Es sollte beachtet werden, dass das verwendete Polystyrol signifikant größere Molekulargewichte aufwies (zwischen M_w 100 000 g mol⁻¹ und 20 000 000 g mol⁻¹) verglichen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Copolymer (M_n etwa 32 000 g mol⁻¹) und dass die definierte Porengröße der Membran nicht ohne Weiteres vergleichbar mit der breiten Porengrößenverteilung eines Cellulosefasernetzwerkes ist.^[227] Trotz der eingeschränkten Vergleichbarkeit der Experimente stimmen die Ergebnisse qualitativ überein.

In Abbildung 4.3 a) und b) ist ein nahezu linearer Anstieg der Trocken- und der Nassfestigkeit mit steigendem Anteil an Polymer in den behandelten und untersuchten Papierproben zu erkennen. Diese Beobachtung ist analog mit den Messergebnissen der Zug-Dehnungseigenschaften der Papierproben, welche vor der Imprägnierung nicht vorgequollen wurden (siehe Abschnitt 4.3). Dies spricht dafür, dass bei beiden verwendeten Applikationen ein ähnlicher Mechanismus dafür sorgt, dass die Zugfestigkeit der Papiere gesteigert werden konnte.

Um die örtliche Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk untersuchen zu können, wurden analog zu den CLSM-Analysen in Veröffentlichung eins und drei Papierproben eingebettet und untersucht. In Abbildung 4.5 sind die CLSM-Aufnahmen von Papierproben abgebildet, welche mit den drei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen für unterschiedliche Adsorptionszeiten modifiziert wurden.

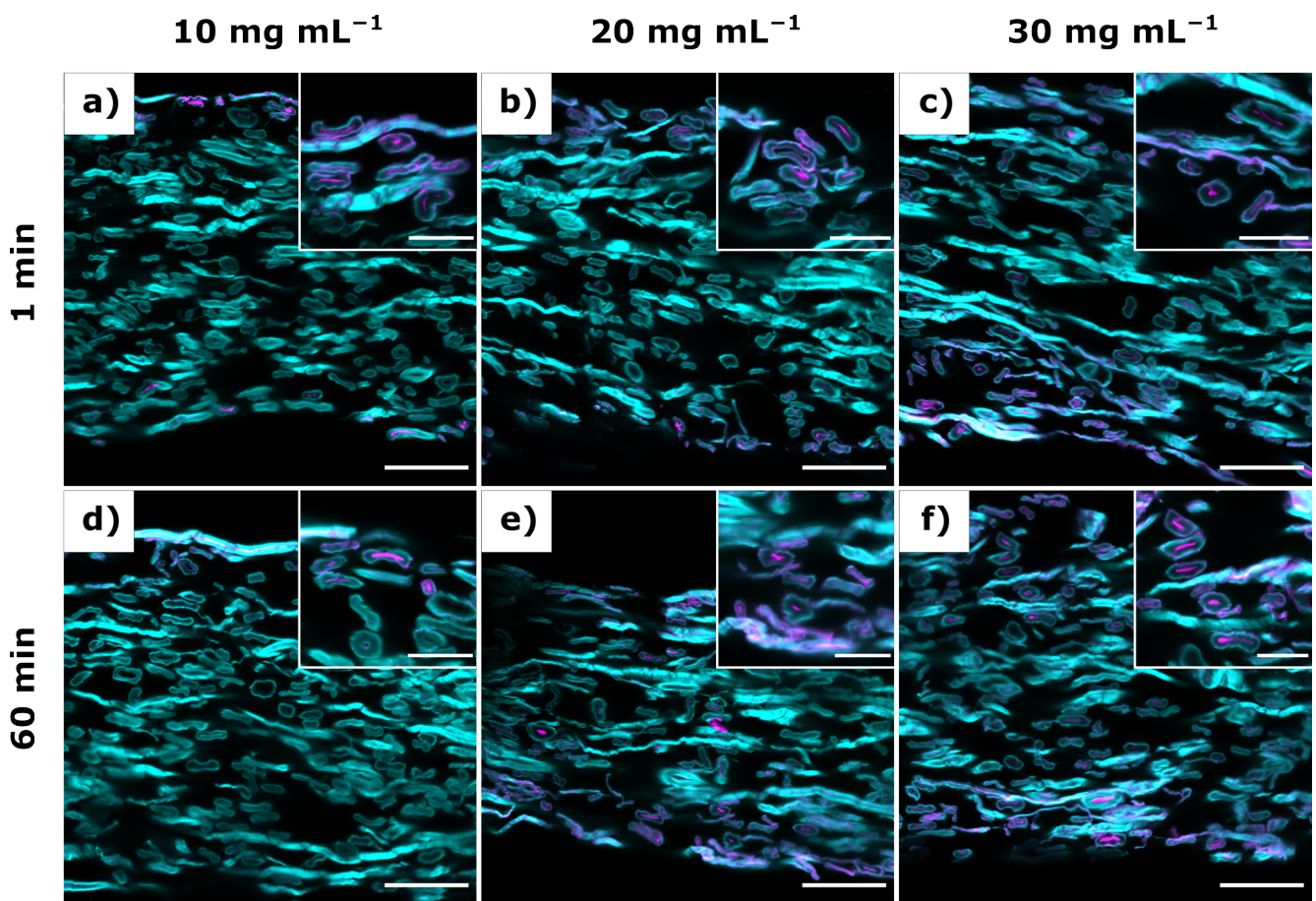


Abbildung 4.5: CLSM-Aufnahmen der Papierproben, welche mit Wasser gequollen und anschließend mit dem in Wasser gelösten Polymer mit verschiedenen Konzentrationen und Adsorptionszeiten modifiziert wurden: a) 10 mg mL⁻¹, 1 min; d) 60 min; b) 20 mg mL⁻¹, 1 min; e) 60 min; c) 30 mg mL⁻¹, 1 min; f) 60 min. Die Fasern der Papiere sind mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt und in cyan dargestellt, während die Fluoreszenz des Copolymers durch das fluoreszierende Comonomer Rhodamin B Methacrylat entsteht und in magenta dargestellt ist. Skalen: 50 μ m; Vergrößerter Bildausschnitt: 20 μ m.

Durchgeführte CLSM-Analysen zeigten eine ähnliche örtliche Verteilung des Copolymers auf mikroskopischer Ebene in den Fasern, unabhängig von der Konzentration und der Adsorptionszeit. Diese Experimente weisen darauf hin, dass keinerlei attraktive Wechselwirkungen zwischen den Cellulosefasern im Papier und dem Copolymer existieren. Vielmehr bestimmen die Zugänglichkeit des Lösungsmittels und Diffusionsprozesse, wo das Copolymer im Fasernetzwerk adsorbiert und im nächsten Schritt vernetzt wird. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus Veröffentlichung drei überein, die ebenfalls zeigen, dass das Copolymer nicht mit den Cellulosefasern in Wechselwirkung tritt. Darüber hinaus konnte kein Unterschied beim Vergleich mit der örtlichen Verteilung des Copolymers festgestellt werden, welches ohne vorherige Quellung in die Papiere eingebracht wurde (vergleiche Abschnitt 4.3). Damit ist die resultierende Menge des photovernetzten Copolymers im Fasernetzwerk der ausschlaggebende Faktor für die Festigkeitsentwicklung.

4.5.2 Masseapplikation des Copolymers bei der Papierherstellung

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, das ungeladene Copolymer direkt während der Papierherstellung in Masse einzusetzen. Die Masseapplikation stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber nachträglichen Applikationen dar, da auf diese Weise Prozessschritte und somit Zeit und Kosten eingespart werden können. Additive, die in Masse appliziert werden, tragen meist geladene Gruppen (z.B. PAAE oder kationisches Polyacrylamid), die dafür sorgen, dass diese durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den Cellulosefasern im Papier retiniert werden.^[93] Bei der Applikation des Copolymers wurde untersucht, ob es möglich ist, das ungeladene Copolymer teilweise mit den Cellulosefasern in Suspension mit UV-Licht zu vernetzen, um die Retention zu optimieren. Hierfür wurde das Copolymer in die Fasersuspension gegeben und diese unter stetigem Rühren mit unterschiedlichen UV-Dosen belichtet, um eine Vernetzung zu induzieren. Nach dieser UV-Behandlung wurden analog der üblichen Vorgehensweise Laborpapiere aus den Suspensionen hergestellt, wobei das Copolymer anschließend mit einer UV-Dosis ($\lambda = 365 \text{ nm}$) von 16 J cm^{-2} vollständig im Fasernetzwerk vernetzt wurde.

Zunächst sollte der Einfluss der UV-Dosis ($\lambda = 365 \text{ nm}$), welche für die Vernetzung von 1 wt\% Polymer in der Fasersuspension verwendet wurde, untersucht werden. Die Ergebnisse der anschließend durchgeführten Zug-Dehnungsmessungen (im trockenen und nassen Zustand) sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

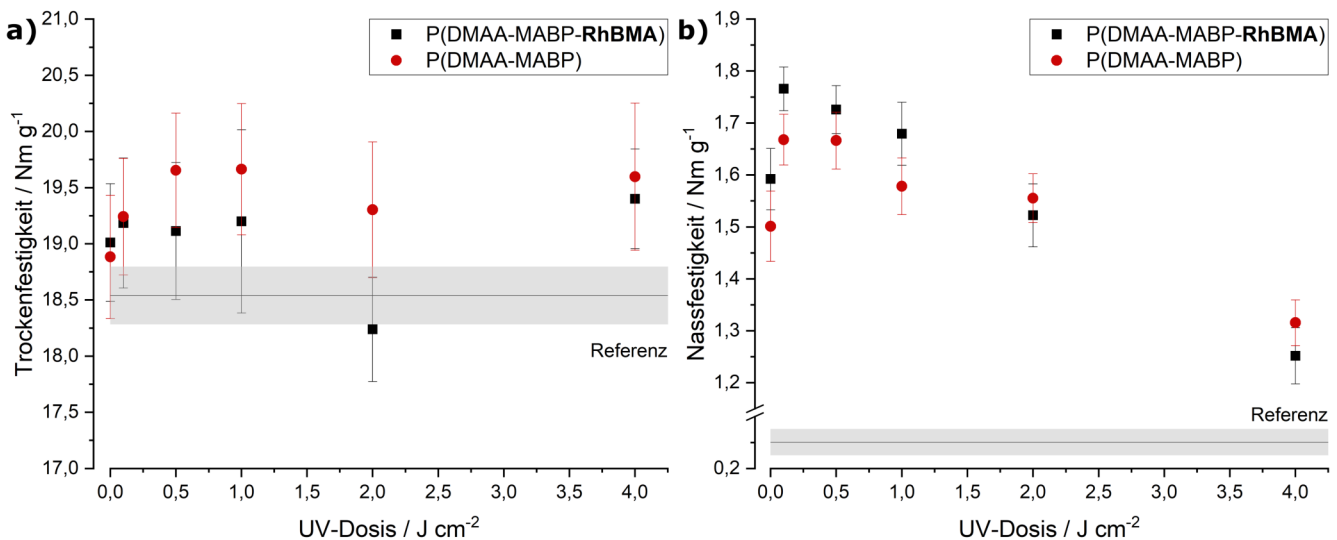


Abbildung 4.6: Ermittelte Trockenfestigkeiten (a) und Nassfestigkeiten (b) der Papierproben, bei denen das photovernetzbare Copolymer (1 wt\%) in Masse appliziert wurde, aufgetragen gegen die UV-Dosis ($\lambda = 365 \text{ nm}$), welche zur Vernetzung der Fasersuspension verwendet wurde. Es wurde ein Copolymer mit und ein Copolymer ohne die fluoreszierende Gruppe Rhodamin B eingesetzt, um den möglichen Einfluss der Ladung dieser Gruppe auf die Retention und resultierenden physikalischen Eigenschaften zu untersuchen.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Copolymer im untersuchten Bereich der UV-Dosis keine signifikante Veränderung der Trockenfestigkeit auslöst, wohingegen die Nassfestigkeit deutlich gesteigert werden kann. Im Vergleich zu einer Applikation des Copolymers ohne UV-Behandlung wurde ein signifikanter Anstieg beob-

achtet, wenn eine sehr geringe UV-Dosis verwendet wurde. Mit steigender UV-Dosis nimmt die resultierende Nassfestigkeit signifikant ab. Dies zeigt die Relevanz der zweiten UV-Behandlung und damit einhergehenden Vernetzung des Copolymers im finalen Fasernetzwerk für die Entstehung der Nassfestigkeit. Bereits in der Suspension angeregte photovernetzende Benzophenon-Gruppen können im gebildeten Fasernetzwerk keinen Beitrag für eine Vernetzung leisten. Der Vergleich der Zugfestigkeiten bei Verwendung der beiden Copolymere mit und ohne Rhodamin B zeigt, dass die fluoreszierende Gruppe keinen signifikanten Einfluss auf das Rückhalteverhalten des Copolymers im Fasernetzwerk und somit auf die mögliche Vernetzung und Modifizierung der physikalischen Eigenschaften ausübt.

Des Weiteren wurden Papiere mit variierenden Mengen an Copolymer (bezogen auf das ofentrockene (otro) Fasergewicht) in der Fasersuspension bei konstanter UV-Dosis von $0,1 \text{ J cm}^{-2}$ gebildet. Die Ergebnisse der Zug-Dehnungsmessungen sind in Abb. 4.7 zu sehen.

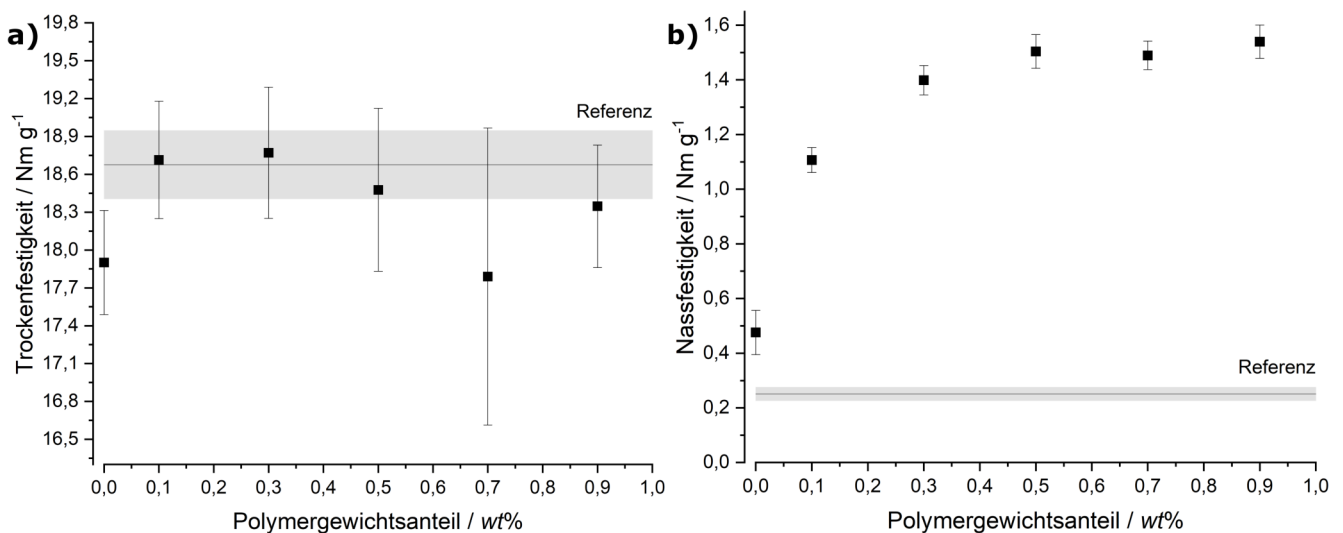


Abbildung 4.7: Ermittelte Trockenfestigkeiten (a) und Nassfestigkeiten (b) der Papierproben, bei denen das photovernetzbare Copolymer in Masse appliziert wurde, aufgetragen gegen die verwendete Menge in wt% (bezogen auf das otro Fasergewicht). Für die Vernetzung der Fasersuspension wurde eine konstante UV-Dosis ($\lambda = 365 \text{ nm}$) von $0,1 \text{ J cm}^{-2}$ verwendet.

Die Untersuchungen mit variierenden Mengen an Copolymer in der Fasersuspension bei konstanter UV-Dosis zeigten ein sich ausbildendes Plateau der Nassfestigkeit mit steigender Menge Copolymer, wobei die Trockenfestigkeit nahezu unverändert blieb. Der Verlauf der Nassfestigkeit zeigte Analogien zu dem etablierten Nassfestmittel PAAE, welches nach initial stark ansteigender Nassfestigkeit mit Erhöhung des Gewichtsanteils ebenfalls ein Plateau zeigt.^[93] Obwohl die Nassfestigkeit, verglichen mit Referenzpapieren, signifikant gesteigert werden konnte (bis zu $1,8 \text{ N m g}^{-1}$), konnte selbst die Nassfestigkeit der imprägnierten Papiere mit dem geringsten Copolymeranteil ($2,6 \text{ N m g}^{-1}$ bei $1,1 \text{ wt\%}$ appliziert aus di. H_2O) nicht erreicht werden (siehe Abschnitt 4.3).

Abbildung 4.8 zeigt die Entwicklung der relativen Nassfestigkeit der Papierproben in Abhängigkeit zur UV-Dosis bzw. zum Polymergewichtsanteil, welche aus den Werten der Trocken- und Nassfestigkeit ermittelt wurden.

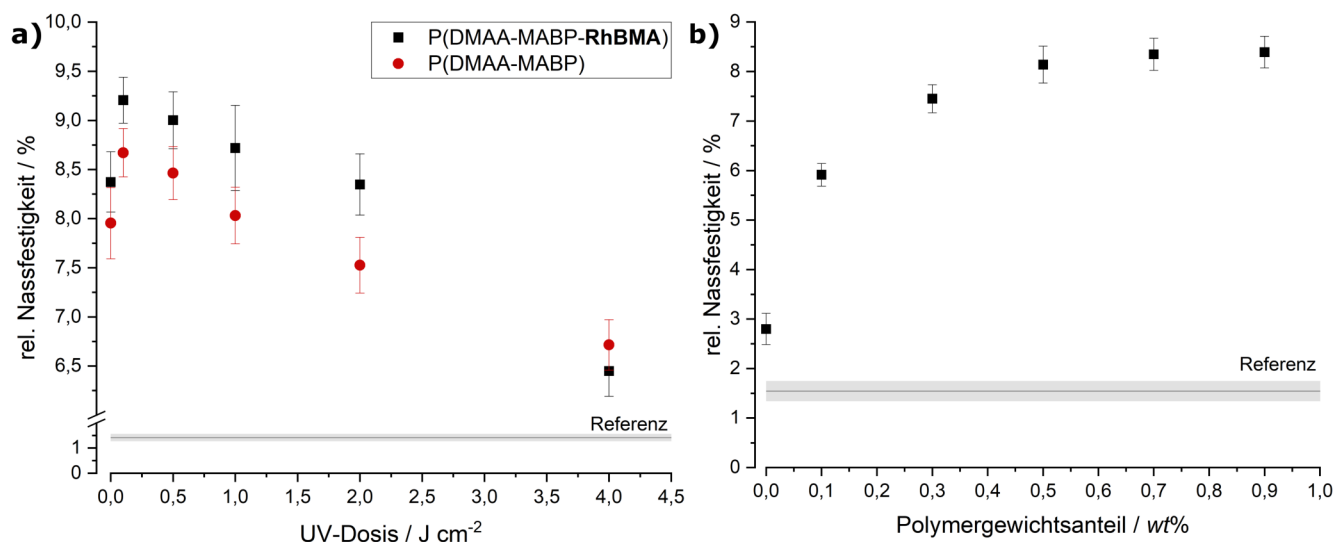


Abbildung 4.8: Relative Nassfestigkeit der Papierproben, bei denen das photovernetzbare Copolymer in Masse appliziert wurde: a) Bei konstantem Gewichtsanteil von 1 wt% Polymer (bezogen auf das trockene Fasergewicht) mit variierender UV-Dosis ($\lambda = 365 \text{ nm}$); b) bei konstanter UV-Dosis von $0,1 \text{ J cm}^{-2}$ mit variierendem Gewichtsanteil Polymer in wt%.

Die Ergebnisse der Experimente lassen darauf schließen, dass die Menge an retiniertem und vernetztem Copolymer in der Fasersuspension den ausschlaggebenden Faktor für die erzielbare Nassfestigkeit der Papiere darstellt. Bei der Trockenfestigkeit konnte kein signifikanter Effekt festgestellt werden. Dieses Verhalten wird ebenfalls bei dem etablierten NFM PAAE beobachtet.^[93]

Bei den durchgeführten Experimenten handelt es sich um erste Versuche, wie das ungeladene Polymer als Nassfestmittel in Masse in Papiere eingebracht werden kann. Hierbei müssen mehrere Aspekte beachtet werden. Eine höhere UV-Dosis während der Vernetzung der Fasersuspension im ersten Schritt führt dazu, dass mehr Polymer im Fasernetzwerk zurückgehalten werden kann. Die Experimente zeigten jedoch, dass eine Abwägung zwischen zurückgehaltenem Polymer und verfügbaren Benzophenon-Gruppen zur Vernetzung getroffen werden muss. Ab einer bestimmten UV-Dosis ist die Zahl der verfügbaren Benzophenon-Gruppen nicht mehr ausreichend, um bei der nachfolgenden Vernetzung der hergestellten Papierproben die Nassfestigkeit signifikant zu erhöhen. Zudem war es nicht möglich, eine relative Nassfestigkeit von über 10 % zu erreichen, ab welcher Papiere als nassfest angesehen werden.

In Abb. 4.9 sind Querschnittsaufnahmen von zwei Papieren gegenübergestellt, wobei das Polymer während der Papierherstellung in die Fasersuspension gegeben wurde. Dabei wurde die UV-Dosis zwischen $0,1$ (a) und 4 J cm^{-2} (b) variiert.

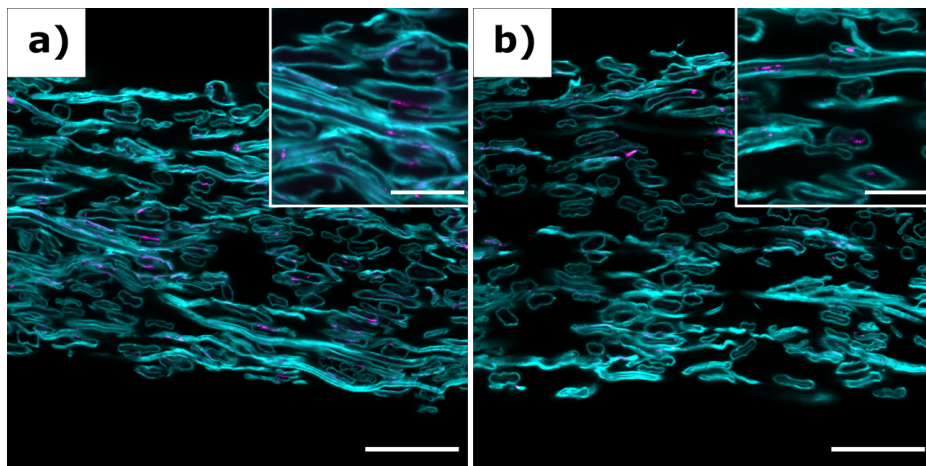


Abbildung 4.9: CLSM-Aufnahmen von Polymer modifizierten Papierproben, wobei das Polymer in Masse eingesetzt und die Fasersuspension mit variierender UV-Dosis bestrahlt wurde: a) $0,1 \text{ J cm}^{-2}$, b) 4 J cm^{-2} . Die Fasern der Papiere sind mit einem Fluoreszenzfarbstoff angefärbt und sind in cyan dargestellt, während die Fluoreszenz des Copolymers durch das fluoreszierende Comonomer Rhodamin B Methacrylat entsteht und in magenta dargestellt ist. Skalen: $50 \text{ }\mu\text{m}$; Vergrößerter Bildausschnitt: $20 \text{ }\mu\text{m}$.

In beiden Aufnahmen ist das Copolymer (magenta) vereinzelt im Fasernetzwerk zwischen den Fasern und bei Vergrößerung in den Fasern selbst zu sehen.

Im Vergleich mit CLSM-Aufnahmen von Copolymer-impregnierten (di. H_2O) Papierproben aus Abschnitt 4.1 und 4.5 ist zu erkennen, dass deutlich weniger Polymer im Fasernetzwerk vorhanden ist. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Zug-Dehnungsmessungen in Abb. 4.7 bekräftigt dies die zuvor aufgestellte Hypothese, dass die zurückgehaltene Menge an Polymer bei der Papierherstellung den ausschlaggebenden Faktor für die erzielbare Nassfestigkeit darstellt. Die vergleichsweise geringe Menge an zurückgehaltenem Polymer im Fasernetzwerk kann des Weiteren eine mögliche Erklärung dafür liefern, dass die Trockenfestigkeit nicht signifikant erhöht werden konnte.

In weiteren Arbeiten ist vorstellbar, dass das Copolymer mit variierenden Molekulargewichten und einer variierenden Anzahl an Benzophenongruppen sowohl in Masse als auch über weitere in der Papierindustrie übliche Applikationsverfahren eingesetzt werden könnte. Um den zugrundeliegenden Mechanismus weiter zu erforschen, könnten Analysen von Fasersuspensionen und Filtraten durchgeführt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Nutzung von grafischem Papier zum Bedrucken für den Schriftverkehr oder für Zeitungen ist in den vergangenen Jahren stetig zurückgegangen, während die Nachfrage nach Hygiene- und Spezialpapieren konstant geblieben bzw. leicht angestiegen ist.^[2] Als mögliche Gründe hierfür können zum einen der Wandel hin zu einer digitalisierten Lebensweise und zum anderen die zunehmende Substitution von Einwegprodukten aus Plastik mit Alternativen aus Papier, die durch die Herausforderungen der Klimakrise verstärkt wird, angeführt werden. Papier zeichnet sich hierbei als biogenes, biologisch abbaubares, rezyklierbares Material aus, welches im Herstellungsprozess über chemische Additive mit weiteren Eigenschaften versehen werden und somit für ein breites Anwendungsspektrum verfügbar gemacht werden kann. Das etablierte Nassfestmittel (NFM) Polyamidoaminepichlorhydrin (PAAE) wird industriell großflächig eingesetzt, da es eine sehr effiziente Möglichkeit der Nassverfestigung von Papier bietet. Nachteile dieses Additivs sind die gesundheits- und umweltschädlichen halogenhaltigen Nebenprodukte, die geringe Rezyklierbarkeit und der hohe Einsatz an Energie zur Trocknung und Vernetzung, die für die Wirkung maßgeblich ist. Daher rücken Alternativen zu etablierten Additiven, die biobasiert und darüber hinaus gesundheits- und umweltfreundlicher sind, mehr und mehr in den Fokus der Forschung. Zudem ist die Entwicklung von Papier mit verschiedenen Eigenschaften, so genannte multifunktionale Papiere, welche über die statischen Eigenschaften, wie zum Beispiel Nassfestigkeit, hinausgehen, ein vielversprechendes Forschungsfeld. Die Entwicklung solcher Additive wird jedoch durch das unvollständige Verständnis der festigkeitssteigernden Wirkung etablierter Systeme zurückgehalten. Im Hinblick auf die Multifunktionalität von Papier bestehen offene Forschungsfragen, wie Polymere mit Cellulosefasern und Papier interagieren und wie dynamische Eigenschaften gezielt gesteuert werden können.

Ziel der vorliegenden Doktorarbeit war es, die Wechselwirkungen von Makromolekülen mit Cellulosefasern zu untersuchen, um ein tiefergehendes Verständnis für die festigkeitssteigernde Wirkung und die Multifunktionalität von polymeren Additiven in Papier zu erhalten. Hierfür standen die folgenden Leitfragen im Fokus:

- Welchen Einfluss hat die räumliche Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk (makroskopisch) und in den Fasern selbst (mikroskopisch) auf die makroskopischen Festigkeitseigenschaften?
- Welche Wechselwirkungen existieren zwischen dem Copolymer und den Cellulosefasern, welchen Einfluss hat dies und lässt sich der Transport des Copolymers durch das Fasernetzwerk gezielt steuern?
- Welchen Einfluss hat die Vernetzung des Polymers auf die Quellungseigenschaften von Fasern und

dem Fasernetzwerk?

- Sind diese Quellungseigenschaften von der räumlichen (makroskopischen) Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk abhängig?
- Können durch gezielte Polymerverteilungen in Papier multifunktionale Papiere mit feuchtigkeitsresponsiver Bewegung realisiert werden?
- Ist es möglich, das ungeladene Copolymer, analog zu etablierten Nassfestmitteln, über Masseapplikation in die Papiere einzubringen?
- Welchen Einfluss hat das vernetzende Copolymer auf die physikalischen Eigenschaften einzelner Fasern?
- Kann ein theoretisches Modell entwickelt werden, welches auf physikalischen Parametern beruht, die durch physikalische Untersuchungen auf der makroskopischen und mikroskopischen Skala ermittelt wurden? Ist dieses Modell in der Lage, die Zug-Dehnungseigenschaften der Papiere im trockenen und nassen Zustand vorherzusagen?

Zur Erreichung des übergeordneten Zieles, die Nassfestigkeit von Papier detaillierter zu verstehen, wurden mehrere Strategien verfolgt. Im Laufe der Dissertation wurden die hierzu durchgeführten Arbeiten in wissenschaftlichen Journalen publiziert. Zunächst wurde das Copolymer mit einer fluoreszierenden Gruppe versehen, wodurch im Anschluss an die Modifikation der Papiere die örtliche Verteilung des Copolymers über konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie analysiert werden konnte. (siehe Publikation eins in Kapitel 4.1) Ein weiterer Teil der Arbeit bestand in der Erforschung thermisch vernetzender Copolymere als Nassfestmittel. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Vernetzerguppen verwendet, um die Nassfestigkeit von Papier zu erhöhen. (siehe Publikation zwei in Kapitel 4.2) Die Analyse der örtlichen Verteilung wurde in beiden Publikationen zudem genutzt, um die Wechselwirkungen zwischen dem photovernetzenden Copolymer und den Cellulosefasern zu untersuchen. Auf Grundlage der Ergebnisse konnten gezielte Gradienten im Papier und darauf basierend ein Papieraktor realisiert werden, der makroskopische Bewegungen in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit ausführt. (siehe Publikation drei in Kapitel 4.3) In gemeinsamen Arbeiten (siehe Publikationen vier und fünf in Kapitel 4.4) wurden physikalische Eigenschaften einzelner Fasern bei verschiedener Luftfeuchtigkeit mittels AFM analysiert und ein Modell entwickelt, mit dem die Stärke von Fasernetzwerken bei variierender Luftfeuchtigkeit simuliert werden kann.

Durch Vorarbeiten mit dem photovernetzbaeren Copolymer Poly(Dimethylacrylamid-co-4-Methacryloyloxybenzophenon) (P(DMAA-co-MABP)) als NFM konnte in dieser Arbeit auf ein etabliertes System als Modell-NFM zurückgegriffen und mit diesem weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Im Labormaßstab hergestellte Papiere aus Eukalyptussulfatzellstoff wurden über ein Imprägnierungsverfahren mit dem photovernetzenden Copolymer P(DMAA-co-MABP), gelöst in di. H₂O, Isopropanol

(IPA) und Butanol (BuOH), modifiziert. Die anschließend durchgeführten Zug-Dehnungsmessungen ergaben signifikant unterschiedliche breitenbezogene Bruchkräfte im trockenen und nassen Zustand, die den Trocken- bzw. Nassfestigkeiten der Papiere entsprechen. So konnte lediglich eine Applikation aus di. H₂O die relative Nassfestigkeit des Papiers über den industriell relevanten Wert von 10-15 % anheben. Eine detailliertere Betrachtung der Zugeigenschaften ergab, dass mit der Applikation aus di. H₂O die höchsten Nassfestigkeiten (8,9 N m g⁻¹ vs. 2,2 N m g⁻¹ für IPA und 1,4 N m g⁻¹ für BuOH), mit den Applikationen aus IPA und BuOH jedoch höhere Trockenfestigkeiten (46,3 N m g⁻¹ für IPA und 44,5 N m g⁻¹ für BuOH vs. 36,8 N m g⁻¹ für H₂O) erzielt werden konnten.

Um die Mechanismen genauer zu untersuchen, wurde das Copolymer mit einer fluoreszierenden Gruppe (Rhodamin B) versehen und mit Hilfe von CLSM die örtliche Verteilung des Copolymers im Fasernetzwerk und den Fasern analysiert. Eine Applikation aus H₂O führte dazu, dass das Copolymer homogen in der Cellulosefaserwand und im Faserlumen verteilt vorlag, während die Nutzung der beiden Lösungsmittel IPA und BuOH zu einer inhomogenen Verteilung auf und zwischen den Fasern im Netzwerk führte. Der Hauptgrund, der für die Erklärung dieser Unterschiede herangezogen wurde, ist das signifikant unterschiedliche Quellungsverhalten von Cellulosefasern in den unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die organischen Lösungsmittel IPA und BuOH ermöglichen es den gelösten Copolymerketten demnach nicht, in die Faserwand zu diffundieren und dort zu vernetzen. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde die Vernetzung des Copolymers im Bereich der Faser-Faser-Bindung zwischen zwei Faserwänden als wichtiger Aspekt bei der Entstehung der Nassfestigkeit von Papier bei Nutzung dieses Copolymers benannt. Für die Trockenfestigkeit scheint es dagegen wichtiger zu sein, dass das Copolymer die Faser-Faser-Bindungen „ummantelt“.

Analog zum thermisch vernetzenden etablierten NFM PAAE wurden zwei Copolymere mit thermisch vernetzenden Diazo-Funktionalitäten (MAz - 1-(4-(Methacryloyloxy)butyl)-3-methyl-2-diazomalonat und PEDAz - 2-(2-Diazo-2-phenylacetoxy)ethyl methacrylat) für die Nassverfestigung von Papieren untersucht. Dabei wurden die Copolymere zunächst auf Cellulosemodelloberflächen appliziert und im Anschluss vernetzt. Durch Variation der Vernetzungszeit, anschließende Extraktion und Ellipsometrie-Untersuchungen wurde die Vernetzungskinetik der beiden Copolymere ermittelt. Beide Vernetzer bildeten in weniger als zehn Minuten kovalente Bindungen zur Cellulosemodelloberfläche aus, wodurch die Anwendung als NFM motiviert wurde.

Analog zur vorherigen Veröffentlichung wurden die Copolymere ebenfalls mit einer fluoreszierenden Gruppe (Rhodamin B) ausgestattet. Durch Modifikation von Laborpapieren mit diesen Copolymeren, variierenden Vernetzungszeiten und Temperaturen konnte anhand der Fluoreszenzintensität und gravimetrischer Untersuchungen die Vernetzungskinetik der Copolymere in Papier analog zur Modelloberfläche untersucht werden. Dabei konnte bestätigt werden, dass die Copolymere kovalent an die Cellulosefasern angebunden werden. Zudem wurde die Kinetik der Anbindung verfolgt und beobachtet, dass diese, verglichen mit den Modelloberflächen, im Papier langsamer erfolgt, was auf den unterschiedlichen Wärmetransport zurückgeführt wurde.

Durch Modifikation von Papieren aus Eukalyptussulfatzellstoff mit den Copolymeren konnte die Veränderung der Zug-Dehnungseigenschaften untersucht werden. Analog zum photovernetzenden Copolymer

aus Veröffentlichung eins konnten signifikante Erhöhungen der Trockenfestigkeit im Vergleich zu Referenzpapieren ($12,1 \text{ N m g}^{-1}$) bei MAz ($20,7 \text{ N m g}^{-1}$) und PEDAz ($40,5 \text{ N m g}^{-1}$) beobachtet werden. Zudem konnte die Nassfestigkeit von Referenzpapieren mit $0,2 \text{ N m g}^{-1}$ auf $7,1 \text{ N m g}^{-1}$ für MAz bzw. $11,7 \text{ N m g}^{-1}$ für PEDAz gesteigert werden. Die prozentual unterschiedlichen Erhöhungen wurden mit den Molekulargewichten und damit einhergehenden Kettenlängen der beiden Copolymere mit MAz ($M_n = 31 \text{ kg mol}^{-1}$) und PEDAz ($M_n = 64 \text{ kg mol}^{-1}$) erklärt. Mit steigender Kettenlänge steigt der Vernetzeranteil und damit die mögliche Netzwerkdicke, die die Stärke des Fasernetzwerks im trockenen und nassen Zustand beeinflusst.

Analog zum etablierten NFM PAAE konnten Copolymere mit zwei thermisch vernetzenden funktionellen Einheiten zur Nassverfestigung von Papier verwendet werden. Trotz der in dieser Arbeit notwendigen hohen Vernetzungszeit und Temperatur, kann die Untersuchung dieser als Modellsysteme zur Entwicklung umweltfreundlicher und gesundheitlich unbedenklicher NFM verwendet werden.

Die Verwendung des photovernetzenden Copolymers als NFM in Papier wurde in weiteren Arbeiten untersucht, um folgende offene Fragestellungen zu adressieren: Welchen Einfluss hat die Menge an Copolymer auf die physikalischen Eigenschaften?; Lässt sich das Adsorptions- und Transportverhalten des Copolymers im Cellulosefasernetzwerk detailliert beschreiben?; Ist es möglich, mit diesem Wissen den Transport und im nachgelagerten Schritt die Vernetzung gezielt zu steuern und welche Eigenschaften ergeben sich daraus für die modifizierten Papiere?; Kann dieses Wissen für die Herstellung von einlagigen stimuli-responsiven Papieraktoren verwendet werden? Es wurde gezeigt, dass der Copolymergewichtsanteil im Papier linear mit der Konzentration des Copolymers in Lösungen aus di. H_2O und IPA ansteigt, wobei die Applikation aus wässrigen Lösungen bei ähnlicher Konzentration stets zu höheren Gewichtsanteilen führte. Anschließend durchgeführte Zug-Dehnungsmessungen zeigten einen linearen Verlauf der Trockenfestigkeit, wobei die Ergebnisse der ersten Veröffentlichung bestätigt werden konnten: Copolymerlösungen aus IPA mit ähnlichem Gewichtsanteil Copolymer führen zu einer höheren Trockenfestigkeit, verglichen mit wässrigen Lösungen. Dahingegen kann lediglich das Copolymer gelöst in di. H_2O die Nassfestigkeit in dem Maße erhöhen, dass die Papiere als „nassfest“ gelten. Des Weiteren wurde die Copolymerverteilung im Fasernetzwerk entlang der z-Richtung der Papiere untersucht, wobei beobachtet wurde, dass eine homogene Verteilung erst bei ausreichend hoher Konzentration bzw. Copolymergewichtsanteil erreicht werden kann. In Kombination mit den gesteigerten Werten der Trocken- und Nassfestigkeit wurde die Hypothese aufgestellt, dass auch eine inhomogene Modifikation des Papiers mit dem Copolymer entlang der z-Achse ausreicht, um die physikalischen Eigenschaften positiv zu verändern, solange die Modifikation in Form einer durchgängigen Copolymerschicht erfolgt.

Das Adsorptionsverhalten des ungeladenen Copolymers an Cellulosefasern wurde mit Hilfe einer veränderten Trocknungsmethode untersucht. Hierbei wurden die Transportprozesse an unterschiedlichen Stellen der Trocknungsphase durch Gefriertrocknen unterbrochen. Nach anschließender UV-Vernetzung und Vorbereitung von Querschnitten wurde eine qualitative Analyse der Wechselwirkungen zwischen dem Copolymer und den Cellulosefasern mittels CLSM durchgeführt. Die Ergebnisse führten zu der Hypothese, dass zwischen den gelösten Makromolekülen und den Cellulosefasern keine attraktiven Wechselwirkungen

bestehen. Beim Trocknungsprozess wird das Copolymer mit dem Lösungsmittel transportiert. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurden Papiere mit einer definierten Copolymerverteilung im Papier hergestellt. Dies wurde realisiert, indem die Papiere bei der Trocknung auf einer Teflonplatte lagen, wodurch der Lösungsmitteltransport in diese Richtung eingeschränkt war.

Die so hergestellten Papiere mit definierten Copolymergradienten entlang der z-Richtung wurden in ersten Versuchen als luftfeuchtigkeitsresponsive Papieraktoren evaluiert. Hierbei zeigte sich, dass Papiere mit dem Copolymer aus IPA eine signifikant größere Auslenkung zeigten (35 mm) verglichen mit aus di. H₂O (9 mm) imprägnierten, wenn die Luftfeuchtigkeit von 90 auf 20 %RH verringert wurde. Die IPA-Proben zeigten weiterhin eine reproduzierbare Auslenkung bei Veränderung der Luftfeuchtigkeit in Zyklen, wobei mit steigender Anzahl an Zyklen eine ausgeprägte Hysterese erkennbar war.

In dieser Arbeit konnten weitere Erkenntnisse gewonnen werden, wie das Copolymer mit den Cellulosefasern wechselwirkt und wie die Veränderungen der Trocken- und Nassfestigkeiten erklärt werden könnten. Zudem konnte ein papierbasierter Aktor realisiert werden, der bei Veränderung der Luftfeuchtigkeit makroskopische Bewegungen ausführt.

Im Rahmen einer interdisziplinären Kooperation wurden in zwei Arbeiten die mechanischen Eigenschaften einzelner Cellulosefasern und des Fasernetzwerks bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit untersucht. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde im nächsten Schritt ein Modell entwickelt, um die physikalischen Eigenschaften von Papier zu simulieren.

Um die Eigenschaften einzelner Fasern zu untersuchen, wurden nanomechanische Untersuchungen mittels AFM an aus Baumwolle gewonnenen Cellulosefasern durchgeführt. Mit Hilfe von Nanoindentationsmessungen konnte der Elastizitätsmodul (E-Modul) entlang der Fasern bestimmt werden. Es konnte beobachtet werden, dass die lokale Verformung von Cellulosefasern abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit ist und die ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven ähnliche Trends, wie die bei Biegeversuchen erhaltenen E-Moduln aufweisen.

Im nächsten Schritt wurden diese Ergebnisse verwendet, um ein Modell eines Fasernetzwerks zu erstellen. Um die unterschiedliche relative Luftfeuchtigkeit zu simulieren, wurde die Bindungskraft zwischen zwei Fasern und der E-Modul einzelner Fasern variiert. Die simulierten Ergebnisse zeigten eine signifikante Steigerung der maximalen Zugkraft mit Erhöhung des E-Moduls, wobei die maximale Dehnung stetig abnahm. Bei Vergleich der simulierten Zug-Dehnungsmessungen mit experimentell ermittelten Daten fiel auf, dass das Modell bei 50 %RH gute Übereinstimmungen, bei 90 %RH signifikant niedrigere Werte für die maximale Zugkraft zeigte. Dies wurde auf die intrinsische Inhomogenität und mögliche Beschädigungen von Cellulosefasern zurückgeführt, welche sich bei AFM-Messungen bei höherer Luftfeuchtigkeit signifikant auf den E-Modul auswirken.

Bevor Papier aus Fasern hergestellt werden kann, werden die Fasern über aufwändige Prozesse vorbereitet. Über Nanoindentationsmessungen wurde der Einfluss dieser Prozessierung auf den E-Modul und die Eindringtiefe der AFM-Nadel bei Untersuchung von Baumwoll-Linters-Fasern nachgewiesen. Die prozessierten Fasern zeigten deutlich verringerte E-Moduln und erhöhte Eindringtiefen. Im gequollenen Zustand konnte weiterhin beobachtet werden, dass der E-Modul deutlich stärker abfiel und die Eindringtiefe deutlich

stärker anstieg, verglichen mit den unprozessierten Fasern. Diese Ergebnisse wurden mit der vollständigen Entfernung der äußersten so genannten C- und P-Schichten der Cellulosefasern erklärt, wodurch diese in Kontakt mit Wasser stärker quellen können.

Neben den Veröffentlichungen wurden im Rahmen der Doktorarbeit weitere Untersuchungen durchgeführt, welche in den folgenden Abschnitten zusammengefasst werden.

In weiteren Vorarbeiten mit dem photovernetzenden Copolymer wurden H₂O-gequollene Papierproben für unterschiedliche Zeiten in Polymerlösungen unterschiedlicher Konzentrationen imprägniert und die resultierenden Gewichtsanteile und Zug-Dehnungseigenschaften bestimmt. Hierbei konnte beobachtet werden, dass das Copolymer entlang des Konzentrationsgradienten über osmotisch getriebene Diffusion in das Fasernetzwerk transportiert wurde. Die so erreichbare Trocken- und Nassfestigkeit war vergleichbar mit der von Papieren aus Veröffentlichung drei (siehe Abschnitt 4.3). Zudem konnte die zuvor beobachtete Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen Copolymer und Cellulosefasern bestätigt werden.

Basierend auf den hohen erreichbaren Werten der Nassfestigkeit durch Imprägnierung, wurden erste Versuche mit dem photovernetzenden Copolymer als NFM in der Masseapplikation durchgeführt. Es war möglich, die Retention des Copolymers im Papier zu steigern, indem die Fasersuspension mit dem Copolymer vor der Blattbildung mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) vorvernetzt wurde. Dadurch konnte die Nassfestigkeit von $0,3 \text{ N m g}^{-1}$, auf bis zu $1,8 \text{ N m g}^{-1}$ gesteigert werden. Diese ersten Versuche und der Vergleich mit den hohen erreichbaren Werten der Nassfestigkeit der imprägnierten Papiere zeigen das Potenzial dieses Systems und die Relevanz der weiteren Erforschung.

In der vorliegenden Arbeit wurden photochemisch und thermisch vernetzende Copolymere als Modelle für Nassfestmittel zur Steigerung der Nassfestigkeit von Papier und zur Entwicklung multifunktionaler Papiere verwendet. Ausgehend von diesen Erkenntnissen und den weiterführenden Herausforderungen im Kontext nachhaltiger Nassfestmittel und papierbasierter Aktoren lassen sich folgende Fragen ableiten:

- Welche Kräfte wirken zwischen Cellulosefasern, welche Rolle spielt die Interdiffusion auf molekularer Ebene und wie können diese Kräfte durch Wechselwirkungen von Polymeren mit Cellulosefasern verstärkt werden? Untersuchungen von Faser-Faser-Bindungsflächen mittels SEM, AFM und FRET bieten vielversprechende Ansätze, diese Fragen zu adressieren.
- Welchen Einfluss haben polymerspezifische Parameter, wie der Anteil hydrophiler und hydrophober Gruppen und das Molekulargewicht auf die Wechselwirkung mit Cellulosefasern?
- Wie können mit diesem Wissen statische (z.B. Nassfestigkeit) und dynamische (z.B. Quellung) Eigenschaften der Fasernetzwerke gezielt gesteuert werden?
- Können die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse auf die Forschung und Entwicklung biogener NFM angewandt werden?

-
- Welche Mechanismen beeinflussen die Retention von ungeladenen Polymeren und Fasern während der Papierherstellung und kann diese optimiert werden?

6 Experimentaltteil

Die experimentellen Details der zuvor im kumulativen Teil der Arbeit besprochenen Untersuchungen können aus der jeweiligen Publikation in den Kapiteln 4.1 bis 4.4 bzw. dem elektronischen Zusatzmaterial im Internet entnommen werden. In diesem Kapitel wird die experimentelle Vorgehensweise für die in Kapitel 4.5 aufgeführten Untersuchungen beschrieben.

6.1 Polymeradsorption in gequollenen Cellulosefasernetzwerken

Es wurden wässrige Copolymerlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen ($\sim 10, 20$ und 30 mg mL^{-1}) hergestellt, um gequollene Papiere darin zu imprägnieren (siehe Abbildung 3.4). Um den Einfluss einer großen Bandbreite an Faktoren zu untersuchen, wurde die Vorgehensweise leicht abgeändert, indem Papierproben mit Maßen von $60 \times 15 \text{ mm}$ mit der Copolymerlösung imprägniert wurden. Vor der Imprägnierung wurden die Papierproben für mindestens zwei Minuten in H_2O gequollen und anschließend vorsichtig mit Hilfe eines Tuches die überschüssige Feuchtigkeit entfernt. Die Adsorptionszeit der gequollenen Papierproben in den jeweiligen Polymerlösungen mit unterschiedlicher Konzentration wurde zwischen 1, 5, 15, 30, 45 und 60 Minuten variiert. Zusätzlich wurden Referenzpapierproben hergestellt, die lediglich in H_2O gequollen und nicht mit dem Polymer modifiziert wurden. Die jeweiligen Versuchsdaten sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Nach der festgelegten Adsorptionszeit wurden die Papierproben vorsichtig aus der Lösung entfernt und auf einem Teflonsieb in einem Raum mit Normklima ($23 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 \%RH) getrocknet. Die weitere Vorgehensweise zur UV-Vernetzung, gravimetrische Bestimmung des Copolymergewichtsanteils, die Zug-Dehnungsmessungen und die Einbettung und konfokalmikroskopischen Aufnahmen erfolgten analog zu den Erläuterungen in Publikation 1 und 3 (siehe Abschnitt 4.1 und 4.3).

6.2 Masseapplikation des Copolymers bei der Papierherstellung

Die zuvor polymerisierten Copolymere P(DMAA-MABP-Rhod B MA), mit Fluoreszenzlabel, und P(DMAA-MABP), ohne Fluoreszenzlabel, wurden in H_2O gelöst, sodass die Konzentration an Polymer jeweils etwa 15 mg mL^{-1} betrug, woraufhin sie im Kühlschrank bei $6 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu ihrer Verwendung gelagert wurden. Die Applikation der Copolymere erfolgte während der Blattbildung nach DIN EN ISO 5269-2 mit einer „*Rapid Köthen*“-Blattbildungsanlage. Nach der Entnahme des zuvor ermittelten Volumens an Fasersuspension, um Blätter mit einer Grammaturn von 80 g m^{-2} zu erhalten, wurde ein definiertes Volumen an Polymerlösung

Tabelle 6.1: Variierte Parameter während der Imprägnierungsexperimente der gequollenen Papiere

Experiment	Copolymerlösung / mg mL^{-1}	Adsorptionszeit / min
e192-0-Ref	0	0
e192-1-1	10	1
e192-1-2		5
e192-1-3		15
e192-1-4		30
e192-1-5		45
e192-1-6		60
e192-2-1	20	1
e192-2-2		5
e192-2-3		15
e192-2-4		30
e192-2-5		45
e192-2-6		60
e192-3-1	30	1
e192-3-2		5
e192-3-3		15
e192-3-4		30
e192-3-5		45
e192-3-6		60

mit einer Eppendorf-Pipette zugegeben und die Fasersuspension für 15 s bei 700 rpm gerührt. Anschließend wurde die Fasersuspension in eine Kristallisationsschale mit 190 mm Durchmesser überführt und die Belichtung in einer UV-Kammer (Newport Oriel Flood Exposure Source) mit 1.000 W bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ mit einer zuvor festgelegten UV-Dosis durchgeführt, wobei die Suspension während der Belichtung stetig gerührt wurde. Nach abgeschlossener Belichtung wurde die Fasersuspension für die Papierherstellung verwendet. Die so hergestellten Papiere wurden anschließend in 120 x 15 mm Papierproben geschnitten und erneut in der oben beschriebenen UV-Kammer mit einer UV-Dosis von 16 J cm^{-2} vernetzt, für mindestens 24 h bei Normklima ($23 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 %RH) gelagert und anschließend deren Trocken- und Nassfestigkeit bestimmt. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, in denen die Menge an Copolymer bezogen auf das Fasergewicht im Papier und die UV-Dosis während der Belichtung variiert wurde. In den Tabellen 6.2 und 6.3 sind die jeweiligen Versuchsdaten aufgeführt.

Die Zug-Dehnungsmessungen und die Einbettung und konfokalmikroskopischen Aufnahmen erfolgten analog zu den Erläuterungen in Publikation 1 und 3 (siehe Abschnitt 4.1 und 4.3).

Tabelle 6.2: Variation der UV-Dosen während der Belichtung der Fasersuspension mit konstanter Menge an zugegebenem Copolymer. Belichtungsenergien bei 365 nm Wellenlänge mit Belichtungszeiten zugeordnet zu den Halbwertsenergiedosen von Benzophenon.^[25]

Experiment	Copolymer / wt%	UV-Dosis / J cm ⁻²
e180-0	0	0
e180-1	1	0
e180-2	1	0,1
e180-3	1	0,5
e180-4	1	1
e180-5	1	2
e180-6	1	4

Tabelle 6.3: Variation der Menge an zugegebenem Copolymer mit konstanter UV-Dosis während der Belichtung der Fasersuspension. Belichtungsenergien bei 365 nm Wellenlänge mit Belichtungszeiten zugeordnet zu den Halbwertsenergiedosen von Benzophenon.^[25]

Experiment	Copolymer / wt%	UV-Dosis / J cm ⁻²
e185-0	0	0
e185-1	0,1	0,1
e185-2	0,3	0,1
e185-3	0,5	0,1
e185-4	0,7	0,1
e185-5	0,9	0,1

Literatur

- [1] *Taschenbuch der Papiertechnik: mit 85 Tabellen*, (Hrsg.: J. Blechschmidt), Fachbuchverl. Leipzig im Carl Hanser Verl, München, **2010**.
- [2] D. Papierindustrie, Leistungsbericht PAPIER 2022, Techn. Ber., **2022**.
- [3] P. R. Shukla, J. Skea, A. Reisinger, R. Slade, DOI doi :10.1017/9781009157926.
- [4] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union, **2019**, L 155, 1–19.
- [5] I. Cabalova, F. Kacik, A. Geffert, D. Kacikova in *Environmental Management in Practice*, **2011**, S. 329–350.
- [6] I. Ervasti, R. Miranda, I. Kauranen, *Waste Management* **2016**, 48, 64–71.
- [7] *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, (Hrsg.: P. Bajpai), Elsevier, **2018**.
- [8] J. A. van den Akker, A. L. Lathrop, M. H. Völker, L. R. Dearth, *Tappi Journal* **1958**, 41, 416–425.
- [9] D. H. Page, *Tappi Journal* **1969**, 52, 674–681.
- [10] L. O. Klinga, E. L. Back, *Svensk Papperstidning* **1966**, 64.
- [11] R. C. Weatherwax, D. F. Caulfield, *Tappi Journal* **1976**, 59, 85–87.
- [12] N. Gurnagul, D. Page, *Tappi Journal* **1989**, 72.
- [13] P. Luner, Y. Zhou, P. Caluwe, B. Tekin in *Products of Papermaking*, FRC, Manchester, **1993**, S. 1045–1072.
- [14] D. H. Page, *Journal of Pulp and Paper Science* **1993**, 19, 175–176.
- [15] Y. Su, B. Yang, J. Liu, B. Sun, C. Cao, X. Zou, R. Lutes, Z. He, *BioResources* **2018**, 13, 4550–4576.
- [16] A. Elter, T. Bock, D. Spiehl, G. Russo, S. C. Hinz, S. Bitsch, E. Baum, M. Langhans, T. Meckel, E. Dörsam, H. Kolmar, G. Schwall, *Scientific Reports* **2021**, 11, 1–11.
- [17] T. Teerinen, T. Lappalainen, T. Erho, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2014**, 406, 5955–5965.
- [18] L.-L. Shen, G.-R. Zhang, M. Biesalski, B. J. M. Etzold, *Lab on a Chip* **2019**, 19, 3438–3447.
- [19] R. Bach, L. Hildebrand, U. Knaack, Diss., RWTH Aachen University, Aachen, **2020**.
- [20] Z. Li, X. Yang, W. Li, H. Liu, *Carbohydrate Polymers* **2019**, 210, 350–363.
- [21] T. Lindström, L. Wågberg, T. Larsson in *Proceedings of 13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, Surrey, UK, **2005**, S. 457–562.

-
- [22] M. Crisp, R. Riehle, *TAPPI Journal* **2018**, *17*, 519–532.
- [23] D. Yang, A. Sotra, R. H. Pelton, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2019**, *34*, 88–95.
- [24] M. Jocher, M. Gattermayer, H.-J. Kleebe, S. Kleemann, M. Biesalski, *Cellulose* **2015**, *22*, 581–591.
- [25] M. Jocher, Diss., Technical University of Darmstadt, **2018**.
- [26] J. Credou, T. Berthelot, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 4767–4788.
- [27] D. Roy, M. Semsarilar, J. T. Guthrie, S. Perrier, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 2046–2064.
- [28] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim ; New York, **1998**.
- [29] M.-S. Ilvessalo-Pfäffli, *Fiber Atlas*, (Hrsg.: T. E. Timell), Springer Science & Business Media, Luxemburg, **1995**.
- [30] J. Wan, Y. Wang, Q. Xiao, *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 4577–4583.
- [31] D. Giacomozzi, O. Joutsimo, S. L. Zelinka, *BioResources* **2019**, *14*, 2827–2841.
- [32] J. Petlicki, T. van de Ven, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1994**, *83*, 9–23.
- [33] P. Fardim, B. Holmbom, A. Ivaska, J. Karhu, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2002**, *17*, 346–351.
- [34] E. Sjöstrom, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1989**, *4*, 90–93.
- [35] H. L. Cox, *British Journal of Applied Physics* **1952**, *3*, 72–79.
- [36] O. Kallmes, G. Bernier, M. Perez, *Paper Technology and Industry* **1977**, 328–331.
- [37] O. Kallmes, G. Bernier, M. Perez, *Paper Technology and Industry* **1977**, *18*, 224–227.
- [38] O. Kallmes, G. Bernier, M. Perez, *Paper Technology and Industry* **1977**, *18*, 243–245.
- [39] O. Kallmes, G. Bernier, M. Perez, *Paper Technology and Industry* **1977**, *18*, 283–285.
- [40] R. S. Seth, D. Page in *The Role of Fundamental Research in Paper Making*, FRC, Manchester, **1981**, S. 421–452.
- [41] T. Lindström, C. Fellers, M. Ankerfors, G. G. Nordmark, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2016**, *31*, 459–468.
- [42] S. Heyden, Diss., Lund University, Lund, Sweden, **2000**.
- [43] C. A. Bronkhorst, K. A. Bennett in *Handbook of Physical Testing of Paper: Volume 1, Second Edition*, (Hrsg.: R. E. Mark, C. Habeger, J. Borch, M. B. Lyne), CRC Press, New York, **2001**.
- [44] M. Jajcinovic, W. J. Fischer, A. Mautner, W. Bauer, U. Hirn, *Cellulose* **2018**, *25*, 2681–2690.
- [45] M. Jajcinovic, W. J. Fischer, U. Hirn, W. Bauer, *Cellulose* **2016**, *23*, 2049–2060.
- [46] C. Lorbach, W. J. Fischer, A. Gregorova, U. Hirn, W. Bauer, *BioResources* **2014**, *9*, 5511–5528.

-
- [47] S. Maraghechi, E. Bosco, J. P. M. Hoefnagels, A. S. J. Suiker in *Optics for Arts, Architecture, and Archaeology VIII, Bd. 11784*, SPIE, **2021**, S. 147–155.
- [48] F. J. Peters, **2010**, 32.
- [49] H. Yue, J. C. Rubalcaba, Y. Cui, J. P. Fernández-Blázquez, C. Yang, P. S. Shuttleworth, *Cellulose* **2019**, *26*, 4693–4706.
- [50] *Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications*, (Hrsg.: J. Müssig), John Wiley & Sons, **2010**.
- [51] J. Pere, E. Pääkkönen, Y. Ji, E. Retulainen, *BioResources* **2019**, *14*, 251–263.
- [52] J. B. Schaubeder, S. Spirk, L. Fliri, E. Orzan, V. Biegler, C. Palasingh, J. Selinger, A. Bakhshi, W. Bauer, U. Hirn, T. Nypelö, *Carbohydrate Polymers* **2024**, *323*, 121371.
- [53] X. Wang, J. Xie, H. Zhang, W. Zhang, S. An, S. Chen, C. Luo, *Cellulose* **2019**, *26*, 4241–4252.
- [54] N. Horbelt, J. W. C. Dunlop, L. Bertinetti, P. Fratzl, M. Eder, *Wood Science and Technology* **2021**, DOI 10.1007/s00226-021-01315-4.
- [55] C. E. Courchene, G. F. Peter, J. Litvay, *Wood and Fiber Science* **2006**, 112–120.
- [56] B. Lin, B. He, Y. Liu, L. Ma, *BioResources* **2014**, *9*, 5024–5033.
- [57] S. Varanasi, H. H. Chiam, W. Batchelor, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2012**, *27*, 343–351.
- [58] K. Jayaraman, M. T. Kortschot, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1998**, *13*, 233–242.
- [59] W. J. Batchelor, B. S. Westerlind, R. Hägglund, P. Gradin, *TAPPI Journal* **2006**, *5*, 6.
- [60] R. S. Seth, *MRS Online Proceedings Library* **1990**, *197*, 125–141.
- [61] W. W. Sampson, *International Materials Reviews* **2009**, *54*, 134–156.
- [62] W. B. Campbell, *Forest Service Bulletin 84* **1933**.
- [63] T. G. M. van de Ven, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 7250–7256.
- [64] A. Tejado, T. G. van de Ven, *Materials Today* **2010**, *13*, 42–49.
- [65] B. Alince, A. Vanerek, M. H. de Oliveira, T. G. M. van de Ven, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2006**, *21*, 653–658.
- [66] U. Hirn, R. Schennach in *Advances in Pulp and Paper Research*, Oxford 2017, (Hrsg.: W. J. Batchelor, D. Söderberg), FRC, Manchester, **2017**, S. 839–863.
- [67] E. Jabbari, N. A. Peppas, *Journal of Macromolecular Science Part C* **1994**, *34*, 205–241.
- [68] P. F. Green, C. J. Palmstrom, J. W. Mayer, E. J. Kramer, *Macromolecules* **1985**, *18*, 501–507.
- [69] S. M. Raupp, D. K. Siebel, P. G. Kitz, P. Scharfer, W. Schabel, *Macromolecules* **2017**, *50*, 6819–6828.
- [70] R. Pelton, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1993**, *8*, 113–119.
- [71] C. Czibula, C. Ganser, T. Seidlhofer, C. Teichert, U. Hirn, *Journal of Materials Science* **2019**, *54*, 11448–11461.

-
- [72] A. E. Ketola, M. Leppänen, P. Papponen, A. Sundberg, E. Retulainen in 17th Fundamental Research Symposium, Cambridge, **2022**.
- [73] H. Li, S. V. Roth, G. Freychet, M. Zhernenkov, N. Asta, L. Wågberg, T. Pettersson, *Biomacromolecules* **2021**, *22*, 4274–4283.
- [74] M. A. Hubbe, *BioResources* **2006**, *1*, 281–318.
- [75] U. Hirn, R. Schennach, C. Ganser, M. Magnusson, C. Teichert in 15th Fundamental Research Symposium, Cambridge, **2013**, S. 201–223.
- [76] C. Thomson, R. Lowe, D. Page, A. Ragauskas, *Journal of Pulp and Paper Science* **2008**, *34*, 8.
- [77] C. I. Thomson, R. M. Lowe, A. J. Ragauskas, *Holzforschung* **2008**, *62*, DOI 10.1515/HF.2008.069.
- [78] In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, (Hrsg.: J. R. Lakowicz), Springer US, Boston, MA, **2006**, S. 443–475.
- [79] B. W. van der Meer, G. Coker, S.-Y. S. Chen, *Resonance Energy Transfer: Theory and Data*, VCH, **1994**.
- [80] G. Urstöger, M. G. Simoes, A. Steinegger, R. Schennach, U. Hirn, *Cellulose* **2019**, *26*, 7037–7050.
- [81] T. Ebner, U. Hirn, W. J. Fischer, F. J. Schmied, R. Schennach, M. H. Ulz, *BioResources* **2016**, *11*, 9596–9610.
- [82] W. J. Fischer, A. Zankel, C. Ganser, F. J. Schmied, H. Schroettner, U. Hirn, C. Teichert, W. Bauer, R. Schennach, *Cellulose* **2014**, *21*, 251–260.
- [83] Z. Li, H. Zhang, X. Wang, F. Zhang, X. Li, *RSC Advances* **2016**, *6*, 109211–109217.
- [84] F. J. Schmied, C. Teichert, L. Kappel, U. Hirn, W. Bauer, R. Schennach, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2432.
- [85] E. Gustafsson, E. Johansson, L. Wågberg, T. Pettersson, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 3046–3053.
- [86] S. Rohm, U. Hirn, C. Ganser, C. Teichert, R. Schennach, *Cellulose* **2014**, *21*, 237–249.
- [87] D. Yang, Y. Chen, R. H. Pelton, *Langmuir* **2019**, *35*, 13286–13291.
- [88] D. Yang, J.-L. DiFlavio, E. Gustafsson, R. Pelton, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2018**, *33*, 632–646.
- [89] M. Wohlert, T. Benselfelt, L. Wågberg, I. Furó, L. A. Berglund, J. Wohlert, *Cellulose* **2021**, DOI 10.1007/s10570-021-04325-4.
- [90] U. Hirn, R. Schennach, *Scientific Reports* **2015**, *5*, 10503.
- [91] P. Mäkelä in Trans. of the XIVth Fund. Res. Symp. Oxford, FRC, Oxford, **2009**, S. 1079–1094.
- [92] C. T. J. Dodson, W. Sampson, *Journal of Pulp and Paper Science* **1996**, *22*, 165–169.
- [93] *Handbook of Paper and Board*, 2. Aufl., (Hrsg.: H. Holik), John Wiley & Sons, Ltd, Weinheim, Germany, **2013**.

-
- [94] F. Villette, S. Rolland du Roscoat, F. Dufour, J.-F. Bloch, J. Baroth, B. Carré, *Journal of Materials Science* **2022**, 57, 7587–7599.
- [95] F. Villette, F. Dufour, J. Baroth, S. Rolland du Roscoat, J.-F. Bloch, *Acta Mechanica* **2023**, DOI 10.1007/s00707-023-03576-5.
- [96] J. Kouko, E. Retulainen, P. Kekko, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2014**, 29, 453–461.
- [97] A. Vishtal, E. Retulainen, *BioResources* **2014**, 9.
- [98] A. Strand, J. Kouko, A. Oksanen, K. Salminen, A. Ketola, E. Retulainen, A. Sundberg, *TAPPI Journal* **2018**, 17, 489–498.
- [99] G. Urstöger, A. Kulachenko, R. Schennach, U. Hirn, *Cellulose* **2020**, DOI 10.1007/s10570-020-03367-4.
- [100] D. H. Page, R. S. Seth, B. D. Jordan, M. C. Barbe in *Papermaking Raw Materials*, (Hrsg.: V. Punton), FRC, Manchester, **1985**.
- [101] U.-B. Mohlin, J. Hornatowska, **2006**, 59.
- [102] P. Przybysz, M. Dubowik, E. Małachowska, M. Kucner, M. Gajadhur, K. Przybysz, *BioResources* **2020**, 15, 1482–1499.
- [103] R. Wathén, Diss., **2006**.
- [104] P. C. Kersavage, *Wood and Fiber Science* **1973**, 5, 105–117.
- [105] C. Czibula, **2021**, 9.
- [106] B. Andreasson, L. Wågberg in *4 Paper Products Physics and Technology*, Pulp and Paper Chemistry and Technology, De Gruyter, Berlin, New York, **2009**, S. 24.
- [107] A. Panek, J. Panek, J. Faught, P. W. Hart, *TAPPI Journal* **2021**, 20, 29–35.
- [108] E. J. Siqueira, Diss., Université de Grenoble, **2012**.
- [109] J.-W. Simon, *Archives of Computational Methods in Engineering* **2021**, 28, 2409–2428.
- [110] P. Samantray, R. H. J. Peerlings, T. J. Massart, O. Rokoš, M. G. D. Geers, *International Journal of Solids and Structures* **2022**, 256, 111990.
- [111] R. Spiewak, G. S. Vankayalapati, J. M. Considine, K. T. Turner, P. K. Purohit, *Engineering Fracture Mechanics* **2022**, 264, 108330.
- [112] V. Tojaga, A. Kulachenko, S. Östlund in 16th Edition of the International Conference on Computational Plasticity, CIMNE, **2021**.
- [113] V. Tojaga, A. Kulachenko, S. Östlund, T. C. Gasser, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* **2021**, 384, 113964.
- [114] L. Orgéas, P. J. J. Dumont, F. Martoia, C. Marulier, S. Le Corre, D. Caillerie, *Cellulose* **2021**, DOI 10.1007/s10570-021-04098-w.
- [115] C. Lu, S. Rosencrance, D. Swales, R. Covarrubias, M. A. Hubbe in S. 41.

-
- [116] L. L. Chan, *Wet-Strength Resins and Their Application*, TAPPI Press, **1994**.
- [117] H. H. Espy, *Tappi Journal* **1995**, 78, 90–99.
- [118] M. Crisp, R. J. Riehle in *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, (Hrsg.: I. Thorn, C. O. Au), Springer Netherlands, Dordrecht, **2009**, S. 147–169.
- [119] E. Retulainen, K. Salminen in *Trans. of the XIVth Fund. Res. Symp. Oxford, 2009, FRC*, **2009**.
- [120] V. T. Stannett in *Surfaces and Coatings Related to Paper and Wood*, Syracuse University Press, **1967**.
- [121] W. M. Bruner, US2711961A, **1955**.
- [122] L. Wågberg, M. Björklund, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1993**, 8, 53–58.
- [123] T. Obokata, A. Isogai, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 302, 525–531.
- [124] H. H. Espy, *Tappi journal (USA)* **1987**.
- [125] H. H. Espy in *Wet-Strength Resins and Their Application*, TAPPI Press, **1994**, S. 13–44.
- [126] J. Laine, T. Lindström, G. G. Nordmark, G. Risinger, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2002**, 17, 57–60.
- [127] Y. Ozaki, D. W. Bousfield, S. M. Shaler, *Appita : Technology Innovation Manufacturing Environment* **2006**, 59, 326–330.
- [128] *Paper Products Physics and Technology*, (Hrsg.: M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson), de Gruyter, Berlin, **2009**.
- [129] J. Wang, R. Pelton, L. J. Veldhuis, C. MacKenzie, J. Hall, C. D. Filipe, *Appita : Technology Innovation Manufacturing Environment* **2010**, 63, 32–36.
- [130] G. Guozhong Xu, C. Q.-X. Yang, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74, 907–912.
- [131] G. Guozhong Xu, C. Q. Yang, Y. Deng, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93, 1673–1680.
- [132] G. Guozhong Xu, C. Qixiang Yang, Y. Den, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, 277–284.
- [133] T. Kitaoka, H. Tanaka, *Journal of Wood Science* **2001**, 47, 322–324.
- [134] H. Ichiura, Y. Hirose, M. Masumoto, Y. Ohtani, *Cellulose* **2017**, 24, 3469–3477.
- [135] Y. Yamamoto, H. Ichiura, Y. Ohtani, *Cellulose* **2019**, 26, 5105–5116.
- [136] G. Mangiante, P. Alcouffe, M. Gaborieau, E. Zeno, M. Petit-Conil, J. Bernard, A. Charlot, E. Fleury, *Carbohydrate Polymers* **2018**, 193, 353–361.
- [137] S. Sun, Q. An, X. Li, L. Qian, B. He, H. Xiao, *Bioresource Technology* **2010**, 101, 5693–5700.
- [138] H. Liu, H. Yano, K. Abe, *Cellulose* **2022**, DOI 10.1007/s10570-022-04888-w.
- [139] H. Liu, H. Yano, K. Abe, *Cellulose* **2023**, DOI 10.1007/s10570-023-05224-6.
- [140] D. Seelinger, M. Biesalski, *Gels* **2023**, 9, 206.

-
- [141] D. Seelinger, S. Trosien, M. Nau, M. Biesalski, *Carbohydrate Polymers* **2021**, *254*, 117458.
- [142] I. Mihara, T. Sakaemura, T. Yamauchi, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2008**, *23*, 382–388.
- [143] T. Sakaemura, T. Yamauchi, *Appita : Technology Innovation Manufacturing Environment* **2011**, *64*, 331.
- [144] E. Pigorsch, M. Finger, S. Thiele, E. Brunner, *Applied Spectroscopy* **2013**, *67*, 59–65.
- [145] E. Pigorsch, *Journal of Raman Spectroscopy* **2020**, *n/a*, DOI 10.1002/jrs.5877.
- [146] S. Genest, R. Salzer, G. Steiner, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2013**, *405*, 5421–5430.
- [147] M. Janko, M. Jocher, A. Boehm, L. Babel, S. Bump, M. Biesalski, T. Meckel, R. W. Stark, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2179–2187.
- [148] L. Wågberg, R. Hägglund, *Langmuir* **2001**, *17*, 1096–1103.
- [149] L. Wågberg, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2000**, *15*, 586–597.
- [150] L. Wågberg, Polyelectrolyte Adsorption on Cellulose Fibres – a Review, *Techn. Ber.*, **2001**.
- [151] L. Wågberg, L. Odberg, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1989**, *4*, 135–140.
- [152] M. Zhao, L. Robertsén, L. Wågberg, T. Pettersson, *Cellulose* **2022**, *29*, 2617–2632.
- [153] M. Zhao, L. Robertsén, L. Wågberg, T. Pettersson, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2022**, DOI 10.1515/npprj-2022-0080.
- [154] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, **1984**.
- [155] H.-G. Elias, *Makromoleküle. 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6. vollst. überarb. Aufl, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [156] V. H. S. Ferreira, R. B. Z. L. Moreno, *SPE Journal* **2020**, *25*, 497–514.
- [157] O. A. El Seoud, L. C. Fidale, N. Ruiz, M. L. O. D’Almeida, E. Frollini, *Cellulose* **2008**, *15*, 371–392.
- [158] S. Lombardo, W. Thielemans, *Cellulose* **2019**, *26*, 249–279.
- [159] P. G. De Gennes, *The Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 5030–5042.
- [160] L. Miao, H. Guo, M. J. Zuckermann, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2289–2297.
- [161] Y. Luo, A.-P. Pang, P. Zhu, D. Wang, X. Lu, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13*, 1617–1627.
- [162] A. T. Horvath, A. E. Horvath, T. Lindström, L. Wågberg, *Langmuir* **2008**, *24*, 10797–10806.
- [163] Y. Le Bray, M. Prat, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1999**, *42*, 4207–4224.
- [164] T. Metzger, E. Tsotsas, *Drying Technology* **2005**, *23*, 1797–1809.
- [165] T. Bonnici, *Acta Scientiarum* **2000**, *22*, 1173–1177.
- [166] J. T. Keranen, J. Paaso, O. Timofeev, H. Kiiskinen, *Appita : Technology Innovation Manufacturing Environment* **2009**, *62*, 308–313.

-
- [167] J.-C. Perrin, C. Waldner, J. Bossu, A. Chatterjee, U. Hirn, *Chemical Engineering Science* **2022**, *251*, 117464.
- [168] A. P. A. Faiyas, S. J. F. Erich, H. P. Huinink, O. C. G. Adan, *Drying Technology* **2017**, *35*, 1874–1886.
- [169] Y. Liu, S. Shang, S. Mo, P. Wang, B. Yin, J. Wei, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2021**, *6*, 321–337.
- [170] S. Timoshenko, *Journal of the Optical Society of America* **1925**, *11*, 233.
- [171] X. Le, W. Lu, J. Zhang, T. Chen, *Advanced Science* **2019**, *6*, 1801584.
- [172] L. Ren, B. Li, K. Wang, X. Zhou, Z. Song, L. Ren, Q. Liu, *Frontiers in Materials* **2021**, *8*.
- [173] C. Dawson, J. F. V. Vincent, A.-M. Rocca, *Nature* **1997**, *390*, 668–668.
- [174] C. J. Eger, M. Horstmann, S. Poppinga, R. Sachse, R. Thierer, N. Nestle, B. Bruchmann, T. Speck, M. Bischoff, J. Rühle, *Advanced Science* **2022**, *9*, 2200458.
- [175] S. Poppinga, P. Schenck, O. Speck, T. Speck, B. Bruchmann, T. Masselter, *Biomimetics* **2021**, *6*, 42.
- [176] J. Gao, X. Zhao, J. Wen, D. Hu, R. Li, K. Wang, *Advanced Materials Technologies* **2021**, *6*, 2100044.
- [177] Y. Hu, K. Qi, L. Chang, J. Liu, L. Yang, M. Huang, G. Wu, P. Lu, W. Chen, Y. Wu, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 6879–6888.
- [178] Y. Hu, A. Xu, J. Liu, L. Yang, L. Chang, M. Huang, W. Gu, G. Wu, P. Lu, W. Chen, Y. Wu, *Advanced Materials Technologies* **2019**, *4*, 1800674.
- [179] J. Ryu, M. Tahernia, M. Mohammadifar, Y. Gao, S. Choi, *Journal of Microelectromechanical Systems* **2020**, *29*, 1049–1053.
- [180] J. Ryu, M. Mohammadifar, M. Tahernia, H.-i. Chun, Y. Gao, S. Choi, *Advanced Materials Technologies* **2020**, *5*, 1901054.
- [181] M. Weng, Z. Tang, J. Zhu, *Sensors and Actuators A: Physical* **2021**, *331*, 113016.
- [182] H. W. Haslach, *Mechanics of Time-Dependent Materials* **2000**, *4*, 169–210.
- [183] V. A. Lovikka, L. Rautkari, T. C. Maloney, *Cellulose* **2018**, *25*, 87–104.
- [184] M. Lindner, *Journal of Materials Science* **2018**, *53*, 1–26.
- [185] C. A. S. Hill, A. Norton, G. Newman, *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112*, 1524–1537.
- [186] L. Salmén, P. A. Larsson, *Carbohydrate Polymers* **2018**, *182*, 15–20.
- [187] C.-M. Chen, F. F. Wangaard, *Wood Science and Technology* **1968**, *2*, 177–187.
- [188] L. G. Thygesen, E. T. Englund, P. Hoffmeyer, **2010**, *64*, 315–323.
- [189] A. R. Urquhart, *Journal of the Textile Institute Transactions* **1929**, *20*, T125–T132.
- [190] J. Chirkova, B. Andersons, I. Andersons, *BioResources* **2007**, *4*, 1044–1057.
- [191] C. A. S. Hill, B. A. Keating, Z. Jalaludin, E. Mahrtdt, **2012**, *66*, 35–47.

-
- [192] B. A. Meylan, B. G. Butterfield, *Wood Science and Technology* **1978**, *12*, 219–222.
- [193] M. Leonardon, C. M. Altaner, L. Vihermaa, M. C. Jarvis, *European Journal of Wood and Wood Products* **2010**, *68*, 87–94.
- [194] T. Uesaka, C. Moss in *The Fundamentals of Papermaking Materials*, FRC, Cambridge, **1997**, S. 21.
- [195] P. A. Larsson, L. Wågberg, *Cellulose* **2008**, *15*, 515–525.
- [196] M. Manninen, I. Kajanto, J. Happonen, J. Paltakari, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2011**, *26*, 297–305.
- [197] J. Vigiú, P. J. J. Dumont, É. Mauret, S. Rolland du Roscoat, P. Vacher, I. Desloges, J.-F. Bloch, *Journal of Materials Science* **2011**, *46*, 4756–4769.
- [198] R. C. Weatherwax, D. F. Caulfield, *Journal of Colloid and Interface Science* **1978**, *67*, 498–505.
- [199] M. Norimoto, J. Gril, R. M. Rowell, *Wood and Fiber Science* **1992**, 25–35.
- [200] S. Alix, E. Philippe, A. Bessadok, L. Lebrun, C. Morvan, S. Marais, *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 4742–4749.
- [201] A. Bessadok, S. Marais, F. Gouanvé, L. Colasse, I. Zimmerlin, S. Roudesli, M. Métayer, *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 685–697.
- [202] A. S. Singha, R. K. Rana, *BioResources* **2010**, *5*, 1055–1073.
- [203] A. Mohammadzadeh, M. Barletta, A. Gisario, *Applied Physics A* **2020**, *126*, 383.
- [204] O. Prucker, T. Brandstetter, J. Rùhe, *Biointerphases* **2018**, *13*, 010801.
- [205] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, **1991**.
- [206] C. Braeuchle, D. M. Burland, G. C. Bjorklund, *The Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 123–127.
- [207] K. Horie, H. Ando, I. Mita, *Macromolecules* **1987**, *20*, 54–58.
- [208] S. Jauk, R. Liska, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 1687–1692.
- [209] In *Index to Reviews, Symposia Volumes and Monographs in Organic Chemistry*, (Hrsg.: *Kharasch, Wolf*), Pergamon, **1966**, S. 17–18.
- [210] W. von E. Doering, H. Prinzbach, *Tetrahedron* **1959**, *6*, 24–30.
- [211] A. Böhm, Diss., Technical University of Darmstadt, Darmstadt, **2014**.
- [212] M. Wijburg, S. Wang, A. Darhuber, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2023**, *656*, 130268.
- [213] T. Kanokwijitsilp, M. Körner, O. Prucker, A. Anton, J. Lübke, J. Rùhe, *Macromolecules* **2021**, *54*, 6238–6246.
- [214] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, Weinheim, **2012**.

-
- [215] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2309–2318.
- [216] S. Bump, A. Böhm, L. Babel, S. Wendenburg, F. Carstens, S. Schabel, M. Biesalski, T. Meckel, *Cellulose* **2015**, *22*, 73–88.
- [217] M. Nau, N. Herzog, J. Schmidt, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen, M. Biesalski, *Advanced Materials Interfaces* **2019**, *6*, 1900892.
- [218] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*, CRC Press, **2004**.
- [219] R. Toomey, D. Freidank, J. Rühe, *Macromolecules* **2004**, *37*, 882–887.
- [220] D. F. Caulfield, *Tappi Journal* **1994**, *77*, 205–212.
- [221] Y. J. Zhou, P. Luner, P. Caluwe, *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, *58*, 1523–1534.
- [222] A. Böhm, M. Gattermayer, C. Trieb, S. Schabel, D. Fiedler, F. Miletzky, M. Biesalski, *Cellulose* **2013**, *20*, 467–483.
- [223] D. G. Lessard, M. Ousalem, X. X. Zhu, A. Eisenberg, P. J. Carreau, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 1627–1637.
- [224] I. Hoffmann, C. Oppel, U. Gernert, P. Barreleiro, W. von Rybinski, M. Gradzielski, *Langmuir* **2012**, *28*, 7695–7703.
- [225] A. E. Horvath, Diss., KTH, School of Chemical Science und Engineering (CHE), Stockholm, **2006**.
- [226] N. Wu, M. A. Hubbe, O. Rojas, S. Park, *BioResources* **2009**, *4*, 1222–1262.
- [227] G. Guillot, L. Leger, F. Rondelez, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2531–2537.

7 Summary and Outlook

The use of graphic paper for printing newspapers or for communication purposes has steadily declined in recent years, while demand for hygiene and specialty papers has remained constant or increased slightly.^[2] Possible reasons for this may be the shift towards a digitalized lifestyle on the one hand and, on the other hand, the increasing substitution of disposable plastic products with alternatives made of paper, which is amplified by the challenges of the climate crisis. In this context, paper stands out as a biogenic, biodegradable, recyclable material, which can be equipped with further properties via chemical additives in the manufacturing process and can thus be made available for a wide range of applications. The established wet strength agent (WSA) polyamidoamineepichlorohydrin (PAAE) is used extensively in industry because it offers a very efficient way of wet-strengthening paper. Disadvantages of this additive are the halogen-containing by-products, which are harmful to health and the environment, the low recyclability and the high input of energy for drying and crosslinking, essential for the effectiveness.

Therefore, alternatives to established additives that are bio-based and also more health- and environmentally friendly are increasingly becoming the focus of research. In addition, the development of paper with diverse properties, so-called multifunctional papers, which go beyond static properties, such as wet strength, is a promising field of research. However, the development of such additives is held back by the incomplete understanding of the strength-enhancing effect of established systems. With regard to the multifunctionality of paper, there are open research questions on how polymers interact with cellulose fibers and paper and how dynamic properties can be controlled.

The aim of the present doctoral thesis was to investigate the interactions of macromolecules with cellulosic fibers in order to gain a deeper understanding of the strength-increasing effect and multifunctionality of polymeric additives in paper. For this purpose, the following key questions were in focus:

- What influence does the spatial distribution of the copolymer in the fiber network (macroscopic) and in the fibers themselves (microscopic) have on the macroscopic strength properties?
- What interactions exist between the copolymer and the cellulose fibers, what influence does this have, and can the transport of the copolymer through the fiber network be specifically controlled?
- What influence does the crosslinking of the polymer have on the swelling properties of fibers and the fiber network?
- Are these swelling properties dependent on the spatial (macroscopic) distribution of the copolymer in the fiber network?

-
- Can multifunctional papers with moisture-responsive movement be realized by targeted polymer distributions in paper?
 - Is it possible to incorporate the uncharged copolymer, analogous to established wet strength agents, into papers via mass application?
 - What influence does the crosslinking copolymer have on the physical properties of individual fibers?
 - Can a theoretical model be developed based on physical parameters determined by physical studies at the macroscopic and microscopic scales? Is this model capable of predicting the stress-strain properties of papers in the dry and wet states?

Several strategies were pursued to achieve the overall goal of understanding the wet strength of paper in more detail. In the course of the dissertation, the work carried out in this regard was published in scientific journals. First, a fluorescent group was added to the copolymer, which allowed the local distribution of the copolymer to be analysed via confocal laser scanning microscopy following the modification of the paper samples. (publication one in chapter 4.1) Another part of the work consisted of research into thermally crosslinking copolymers as wet strength agents. Here, two different crosslinker groups were used to increase the wet strength of paper. (publication two in chapter 4.2) Local distribution analysis was also used to investigate the interactions between the photo-cross-linking copolymer and the cellulose fibers. Based on the results, it was possible to realise designed gradients in the paper and, based on this, a paper actuator that performs macroscopic movements in response to changing humidity conditions. (publication three in chapter 4.3) In joint work (publication four and five in chapter 4.4), physical properties of individual fibers at different relative humidity were analysed by means of AFM and a model was developed with which the strength of fiber networks can be simulated at varying relative humidity.

The photo-cross-linkable copolymer poly dimethylacrylamide-co-4-methacryloyloxybenzophenone (P(DMAA-co-MABP)) has previously been used as a WSA. This work used this established system as a model WSA to carry out further investigations.

Lab-scale papers made from eucalyptus sulphate pulp were modified with the photo-cross-linking copolymer P(DMAA-co-MABP), dissolved in dist. H₂O, isopropyl alcohol (IPA) and butanol (BuOH), via an impregnation process. The subsequent tensile measurements showed significantly different width-related breaking forces in the dry and wet state of the paper samples. Only an application of dist. H₂O was able to raise the relative wet strength of the paper above the industrially relevant value of 10-15 %. A more detailed examination of the tensile properties showed that the best wet strength values could be achieved with dist. H₂O (8.9 N m g⁻¹ vs. 2.2 N m g⁻¹ for IPA and 1.4 N m g⁻¹ for BuOH). In contrast, the impregnation with IPA and BuOH resulted in higher dry strength values (46.3 N m g⁻¹ for IPA and 44.5 N m g⁻¹ for BuOH) compared to dist. H₂O (36.8 N m g⁻¹).

To investigate the mechanisms in more detail, a fluorescent group (rhodamine B) was attached to the copolymer and the local distribution of the copolymer in the fiber network and the fibers was analysed

using CLSM. Impregnation out of H₂O resulted in the copolymer being homogeneously distributed in the cellulose fiber wall and in the fiber lumen, whereas the use of the two organic solvents IPA and BuOH resulted in an inhomogeneous distribution on and between the fibers in the network. The main reason used to explain these differences is the significantly different swelling behaviour of cellulose fibers in the different solvents. The organic solvents IPA and BuOH therefore do not allow the dissolved copolymer chains to diffuse into the fiber wall and cross-link there. Based on these results, the cross-linking of the copolymer in the area of the fiber-fiber bond between two fiber walls was named as an important aspect in the formation of the wet strength of paper when using this copolymer. For dry strength, on the other hand, it seems to be more important that the copolymer „envelops “the fiber-fiber bonds.

Analogous to the thermally crosslinking established WSA PAAE, two copolymers with thermally cross-linking diazo functionalities (MAz - 1-(4-(methacryloyloxy)butyl)-3-methyl-2-diazomalonate and PEDAz - 2-(2-diazo-2-phenylacetoxy)ethyl methacrylate) were investigated for the wet-strengthening of papers. The copolymers were first applied to cellulose model surfaces and then cross-linked. The crosslinking kinetics of the two copolymers were determined by varying the crosslinking time, subsequent extraction and ellipsometry investigations. Both crosslinkers formed covalent bonds to the cellulose model surface in less than ten minutes, which motivated their application as WSAs.

Analogous to the previous publication, the copolymers were also equipped with a fluorescent group (rhodamine B). By modifying laboratory papers with these copolymers, varying cross-linking times and temperatures, the cross-linking kinetics of the copolymers in paper could be investigated analogously to the model surface on the basis of the fluorescence intensity and gravimetric investigations. It could be confirmed that the copolymers are covalently bonded to the cellulose fibers, but that this bonding occurs more slowly compared to the model surfaces, which was attributed to the different heat transport through paper.

By modifying papers made from eucalyptus sulphate pulp with the copolymers, the change in tensile properties could be investigated. Analogous to the photo-cross-linking copolymer from publication one, significant increases in dry strength compared to reference papers (12.1 N m g⁻¹) were observed with MAz (20.7 N m g⁻¹) and PEDAz (40.5 N m g⁻¹). In addition, the wet strength of reference papers with 0.2 N m g⁻¹, could be increased to 7.1 N m g⁻¹ for MAz and 11.7 N m g⁻¹ for PEDAz. The percentage differences in the increases were explained by the molecular weights and associated chain lengths of the two copolymers MAz ($M_n = 31 \text{ kg mol}^{-1}$) and PEDAz ($M_n = 64 \text{ kg mol}^{-1}$). With increasing chain length, the cross-linker content increases and thus the possible network density, which influences the strength of the fiber network in the dry and wet state.

Analogous to the established WSA PAAE, copolymers with two thermally cross-linking functional units could be used for wet-strengthening of paper. Despite the high cross-linking time and temperature required in this work, the investigation of these copolymers can be used as model systems for the development of environmentally friendly WSAs that are harmless to health.

The use of the photocrosslinking copolymer as NFM in paper was investigated in further work to ad-

dress the following open questions: What influence does the amount of copolymer have on the physical properties?; Can the adsorption and transport behavior of the copolymer in the cellulose fiber network be described in detail?; Is it possible to use this knowledge to specifically control transport and subsequently crosslinking, and what properties result for the modified papers?; Can this knowledge be used for the production of single-layer stimuli-responsive paper actuators? It was shown that the copolymer weight fraction in the paper increases linearly with the concentration of the copolymer in solutions of dist. H₂O and IPA, however application from aqueous solutions at similar concentration always resulted in higher weight fractions. Subsequent tensile measurements showed a linear progression of the dry strength, confirming the results of the first publication: Impregnation out of IPA lead to a higher dry strength, with a comparable proportion of copolymer, compared to aqueous solutions. On the other hand, only the copolymer dissolved in dist. H₂O can increase the wet strength to the extent that the papers are considered „wet strength“ Furthermore, the copolymer distribution in the fiber network along the z-direction of the papers was investigated and it was observed that a homogeneous distribution can only be achieved at sufficiently high concentration or copolymer weight fraction. In combination with the increased dry and wet strength values, it was hypothesised that even inhomogeneous modification of the paper with the copolymer along the z-axis is sufficient to positively change the physical properties, as long as the modification results in a continuous copolymer layer.

The adsorption behaviour of the uncharged copolymer with cellulose fibers was investigated using a modified drying method. Here, the transport processes were interrupted at different points of the drying phase by freeze-drying. After subsequent UV cross-linking and preparation of cross-sections, a qualitative analysis of the interactions between the copolymer and the cellulose fibers was carried out using CLSM. The results led to the hypothesis that there are no attractive interactions between the dissolved macromolecules and the cellulose fibers, i.e. the copolymer is transported with the solvent during the drying process. Based on these findings, papers with a defined copolymer distribution in the paper were produced. This was realised by using a Teflon plate on which the samples were dried, which limited the solvent transport in this direction.

The papers with defined copolymer gradients along the z-direction were evaluated in initial trials as humidity-responsive paper actuators. It was found that papers impregnated with the copolymer from IPA showed a significantly larger deflection (35 mm) compared to those impregnated from dist. H₂O (9 mm) when the humidity was reduced from 90 to 20 % RH. The IPA samples continued to show reproducible deflection when the humidity was changed in cycles, with a pronounced hysteresis evident as the number of cycles increased.

In this work, further insights could be gained into how the copolymer interacts with the cellulose fibers and how the changes in dry and wet strength properties could be explained. In addition, a paper-based actuator could be realised that performs macroscopic movements when the humidity changes.

As part of an interdisciplinary cooperation, the mechanical properties of individual cellulose fibers and the fiber network were investigated at different humidity levels in two publications. Based on these results, a model was developed to simulate the physical properties of paper.

In order to investigate the properties of individual fibers, nanomechanical investigations were carried out using AFM on cellulose fibers obtained from cotton. With the help of nanoindentation measurements, the modulus of elasticity (E-modulus) along the fibers could be determined. It was observed that the local deformation of cellulose fibers is dependent on the relative humidity and the stress-strain curves obtained show similar trends to the Young's moduli obtained in bending tests.

In the next step, these results were used to create a model of a fiber network. To simulate the different relative humidity, the bond strength between two fibers and the Young's modulus of individual fibers were varied. The simulated results showed a significant increase in maximum tensile force with an increase in Young's modulus, with a steady decrease in maximum elongation. When comparing the simulated tensile strain measurements with experimentally determined data, it was noticed that the model showed good agreement at 50 %RH, and significantly lower values for the maximum tensile force at 90 %RH. This was attributed to the intrinsic inhomogeneity and possible damage of cellulose fibers, which significantly affects the Young's modulus in AFM measurements at higher humidity.

Before fibers can be used for papermaking, the fibers are prepared using complex processes. Via nanoindentation measurements, the influence of this processing on the Young's modulus and penetration depth of the AFM needle was demonstrated when examining cotton linters fibers. The processed fibers showed significantly reduced elastic moduli and increased penetration depths. In the swollen state, it was further observed that the decrease in Young's modulus and the increase in penetration depth was significantly higher compared to the unprocessed fibers. These results were explained by the complete removal of the outermost so-called C and P layers of the cellulose fibers, which allows them to swell more in contact with water.

In addition to the publications, further research was conducted as part of the doctoral thesis, which is summarized in the following sections.

In further preliminary work with the photo-cross-linking copolymer, H₂O-swollen paper samples were impregnated for different times in polymer solutions of different concentrations and the resulting weight fractions and tensile properties were determined. It was observed that the copolymer was transported into the fiber network along the concentration gradient via osmotically driven diffusion. The dry and wet strength values thus achieved were comparable to those of papers from publication three (see section 4.3). In addition, the previously observed absence of interactions with the cellulosic fibers could be confirmed.

Based on the high achievable values of wet strength by impregnation, first trials with the photo-cross-linking copolymer as WSA in bulk application were carried out. It was possible to increase the retention of the copolymer in the paper by pre-cross-linking the fiber suspension with the copolymer with UV light ($\lambda = 365 \text{ nm}$) before sheet formation. This increased the wet strength from 0.3 N m g^{-1} , to as high as 1.8 N m g^{-1} . These first tests and the comparison with the high achievable wet strength values of the impregnated papers, show the potential of this system and the relevance of further research.

In the present work, photochemically and thermally crosslinking copolymers were used as models for wet

strength agents to increase the wet strength of paper and to develop multifunctional papers. Based on these findings and the continuing challenges in the context of sustainable wet strength agents and paper-based actuators, the following questions can be derived:

- What forces act between cellulose fibers, what is the role of interdiffusion at the molecular level, and how can these forces be enhanced by interactions of polymers with cellulose fibers? Studies of fiber-fiber bonding surfaces using SEM, AFM, and FRET offer promising approaches to address these questions.
- What influence do polymer-specific parameters, such as the proportion of hydrophilic and hydrophobic groups and molecular weight, have on the interaction with cellulose fibers?
- How can static (e.g., wet strength) and dynamic (e.g., swelling) properties of fiber networks be specifically controlled with this knowledge?
- Can the knowledge gained in this work be applied to the research and development of biogenic NFM?
- What mechanisms affect the retention of uncharged polymers and fibers during papermaking and can the retention be optimized?

Anhang

Tabelle 1: Gravimetrische ermittelte Polymergewichtsanteile und Ergebnisse der Zug-Dehnungsmessungen nach Imprägnierung und UV-Vernetzung der gequollenen Papiere.

Experiment	Konzentration / mg mL^{-1}	Adsorptions- zeit / min	Gewichtsanteil Copolymer / wt%	breitenbezogene Trockenbruch- kraft / N m g^{-1}	breitenbezogene Δ / N m g^{-1}	breitenbezogene Nassbruch- kraft / N m g^{-1}	breitenbezogene Δ / N m g^{-1}	/ rel. Nass- festigkeit / %	Δ / %
e192-1-1	10	1	0,3	15,1995	0,5939	2,5093	0,2217	16,5	0,2
e192-1-2		5	0,6	15,6802	0,7440	3,1944	0,0984	20,4	1,0
e192-1-3		15	2,4	14,2889	0,9120	3,0008	0,0887	21,0	1,4
e192-1-4		30	2,7	13,8674	0,9415	3,2508	0,2230	23,4	2,2
e192-1-5		45	2,9	14,3513	0,7215	3,1014	0,3189	21,6	2,4
e192-1-6		60	3,3	13,8489	0,5573	3,0528	0,1053	22,0	1,0
e192-2-1	20	1	1,9	17,7860	0,9359	3,7701	0,3278	21,2	2,1
e192-2-2		5	2,8	18,3381	0,6806	4,1895	0,3682	22,8	2,1
e192-2-3		15	5,3	19,3796	1,2931	5,4728	0,3853	28,2	2,6
e192-2-4		30	6,3	20,0297	1,7958	4,9338	0,3826	24,6	2,8
e192-2-5		45	6,6	23,1979	1,8144	5,6040	0,4136	24,2	2,5
e192-2-6		60	6,7	22,2804	0,6401	5,6450	0,2380	25,3	1,1
e192-3-1	30	1	3,2	20,2100	1,2543	4,6173	0,4422	22,8	2,5
e192-3-2		5	4,6	23,3992	1,8824	5,8283	0,4652	24,9	2,7
e192-3-3		15	8,8	27,8841	2,1744	7,3826	0,5000	26,5	2,6
e192-3-4		30	9,0	26,8508	1,0557	6,4928	0,4240	24,2	1,7
e192-3-5		45	9,5	29,7610	1,3409	7,2539	0,7772	24,4	2,7
e192-3-6		60	9,5	30,0539	1,1598	7,6732	0,1624	25,5	0,9



Erklärungen

**Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen
der kumulativen Dissertation**

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

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 50% (geteilte Erstautorenschaft)

- 1] **J.-L. Schäfer** und S. Schölch, O. Prucker, T. Brandstetter, J. Rühle, A. Ritter v. Stockert, T. Meckel, M. Biesalski, "Accessibility of fiber surface sites for polymeric additives determines dry and wet tensile strength of paper sheets," *Cellulose*, Apr. 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03817-7.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 50% (geteilte Erstautorenschaft)

- 2] **J.-L. Schäfer** und S. Schölch, T. Meckel, T. Brandstetter, M. Biesalski, J. Rühle, "Diazo-Based Copolymers for the Wet Strength Improvement of Paper Based on Thermally Induced CH-Insertion Cross-Linking," *Biomacromolecules*, vol. 22, no. 7, pp. 2864–2873, Jul. 2021, doi: 10.1021/acs.biomac.1c00249.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 95%

- 3] **J.-L. Schäfer**, T. Meckel, S. Poppinga, and M. Biesalski, "Chemical Gradients in Polymer-Modified Paper Sheets—Towards Single-Layer Biomimetic Soft Robots," *Biomimetics*, vol. 8, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2023, doi: 10.3390/biomimetics8010043.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 20%

- 4] J. Auernhammer, M. Langhans, **J.-L. Schäfer**, T. Keil, T. Meckel, M. Biesalski, R. Stark, "Nanomechanical subsurface characterisation of cellulosic fibres," *SN Appl. Sci.*, vol. 4, no. 6, p. 160, May 2022, doi: 10.1007/s42452-022-05017-9.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 20%

- 5] B. Lin, J. Auernhammer, **J.-L. Schäfer**, T. Meckel, R. Stark, M. Biesalski, B.-X. Xu, "Humidity influence on mechanics of paper materials: joint numerical and experimental study on fiber and fiber network scale," *Cellulose*, vol. 29, Dec. 2021, doi: 10.1007/s10570-021-04355-y.

.....

Datum..... 26.10.2023

Jan-Lukas Schäfer



(Name und Unterschrift)



Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichung

Prof. Dr. Markus Biesalski

Referent

Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

26.10.2023

Co-Referentin

Datum

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

- 1] J.-L. Schäfer et al., "Accessibility of fiber surface sites for polymeric additives determines dry and wet tensile strength of paper sheets," *Cellulose*, Apr. 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03817-7.
- 2] J.-L. Schäfer, S. Schölch, T. Meckel, T. Brandstetter, M. Biesalski, and J. Rühle, "Diazo-Based Copolymers for the Wet Strength Improvement of Paper Based on Thermally Induced CH-Insertion Cross-Linking," *Biomacromolecules*, vol. 22, no. 7, pp. 2864–2873, Jul. 2021, doi: 10.1021/acs.biomac.1c00249.
- 3] J.-L. Schäfer, T. Meckel, S. Poppinga, and M. Biesalski, "Chemical Gradients in Polymer-Modified Paper Sheets—Towards Single-Layer Biomimetic Soft Robots," *Biomimetics*, vol. 8, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2023, doi: 10.3390/biomimetics8010043.
- 4] J. Auernhammer et al., "Nanomechanical subsurface characterisation of cellulosic fibres," *SN Appl. Sci.*, vol. 4, no. 6, p. 160, May 2022, doi: 10.1007/s42452-022-05017-9.
- 5] B. Lin et al., "Humidity influence on mechanics of paper materials: joint numerical and experimental study on fiber and fiber network scale," *Cellulose*, vol. 29, Dec. 2021, doi: 10.1007/s10570-021-04355-y.

26.10.2023

Datum.....

Referent
(Prof. Dr. Markus Biesalski)

Co-Referentin
(Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen)