

# Zum Transportverhalten von Ionischen Flüssigkeiten in Papier



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. Nat.)  
Genehmigte Dissertation  
vorgelegt von Tizian Venter, M. Sc.  
aus Rüsselsheim am Main

Referent:

Prof. Dr. Markus Biesalski

Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold

**Darmstadt 2024**

---

---

Tag der Einreichung: 18.12.2023  
Tag der mündlichen Prüfung: 29.02.2024

Tizian Venter: Zum Transportverhalten von Ionischen Flüssigkeiten in Papier

Dissertationsort: Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-269098

URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/26909>

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Februar 2024

Veröffentlicht unter CC BY-ND 4.0 International.

<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/legalcode.de>

---

---

## Danksagung

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Markus Biesalski, meinen tiefen Dank aussprechen. Durch seine großzügige Aufnahme in seine Arbeitsgruppe erhielt ich die Möglichkeit, mich in dieses faszinierende und spannende Forschungsthema zu vertiefen. Die Vielschichtigkeit dieses Themas und die ergebnisreichen Diskussionen, an denen er teilnahm, schufen eine äußerst positive Arbeitsatmosphäre. Die Freiheit, die er mir nicht nur im Labor gewährte, sondern auch bei der Entwicklung eigener Ideen und der gemeinsamen Zusammenarbeit, machte meine Promotionszeit äußerst bereichernd.

Ein besonderer Dank gebührt außerdem Fabian Schmitt und Prof. Dr.-Ing. Bastian J. M. Etzold für die angenehme und spannende Zusammenarbeit sowie für die vielen hilfreichen Diskussionen. Zusätzlich danke ich Prof. Dr.-Ing. Bastian Etzold für die Übernahme des Koreferats.

Ebenfalls möchte ich mich bei sämtlichen Mitgliedern der Prüfungskommission herzlich für ihre kostbare Zeit bedanken.

Mein Dank gilt außerdem allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Biesalski und Andrieu-Brunsen. Mit ihnen durfte ich sowohl im Labor als auch außerhalb, beispielsweise während unserer jährlichen Fahrten nach Hirschegg, zahlreiche wunderbare und erkenntnisreiche Stunden verbringen.

Einige meiner Kolleginnen und Kollegen verdienen besondere Anerkennung für ihre Ratschläge und Hilfe. Insbesondere Dr. Beatrice Alexandra Fickel (für ihre Arbeit an Kontaktwinkelmessungen), Dr. Niels Postulka (im Bereich Porosimetrie) sowie Martina Ewald, deren vielfältige Unterstützung mir in Fragen wie der Bestellung von Chemikalien und technischen Herausforderungen sehr geholfen hat. Ein herzliches Dankeschön geht auch an Bärbel Webert und Vanessa Schmidt für ihre unermüdliche administrative Unterstützung, sei es bei Vertragsverlängerungen, Rechnungsstellung oder Büroorganisation.

Abschließend möchte ich meiner Familie danken, insbesondere meiner Mutter, die mich finanziell und moralisch nicht nur während meines Studiums, sondern auch darüber hinaus unterstützt hat.

---

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

0	Kurzfassung	iii
1	Einleitung	1
2	Zielsetzung und Strategie	5
2.1	Zielsetzung	5
2.2	Strategie	6
3	Methoden und theoretische Grundlagen	10
3.1	Papierherstellung	10
3.2	Papiercharakterisierung	15
3.3	Ionische Flüssigkeiten	28
3.4	Grundlagen der Papiermikrofluidik	36
3.5	Mikrostrukturierung für wässrige und ionische Fluid-Systeme	43
3.6	Papierbasierte elektrochemische Schwermetallsensoren	46
4	Charakterisierung des eingesetzten Substrats: Papier	50
4.1	Charakterisierung der verwendeten Papiere (Eucalyptus und Kiefer)	50
4.2	Fasergeometrie (Länge, Querschnitt)	55
4.3	Porosität und Porengeometrie	58
4.3.1	Porosität von Papier-(Luftdurchlässigkeit) verschiedener Faserlängen	59
4.3.2	Quecksilberporosimetrie-Messungen von Eucalyptus-basierten Papieren und Papieren aus Kiefersulfatzellstoff verschiedener Grammaturn	63
4.4	Aufnahmefähigkeit Fluid	69
4.5	Intrinsische Schwermetallkonzentration in Papier	74
5	Kapillarfluss von IL in Papier	79
5.1	Papier-Analyse des Fluidverhaltens von ionischen Flüssigkeiten in Modellpapieren	79
5.1.1	Interaktion IL-Modelpapier	79
5.1.2	Mikrofluidikexperimente (Klemm-Test)	81
5.1.3	Horizontales vs. vertikales System [HBET] [NTf <sub>2</sub> ]	83
5.1.4	Einfluss der Grammaturn auf den Fluidtransport	99
5.1.5	Referenzmessungen an Wasser (Fluidik)	108
5.2	Polymermodifikation und Charakterisierung der modifizierten Papiere	110
5.2.1	Flussexperimente von modifizierten Papieren	113
5.2.2	Papiermodifikation mit Polymer (Fluid: [BMIM][NTf <sub>2</sub> ])	114
5.3	Strukturierung von Papier für ionische Flüssigkeiten	117
5.3.1	Mikrofluidische Kanäle in Papier mittels Wachs für die IL[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	117
5.3.2	Mikrofluidische Kanal mittels P(S-co-MABP) für die IL [HBET][NTf <sub>2</sub> ]	121
6	Wechselwirkungen zwischen Schwermetallionen und Papiergrenzflächen und daraus resultierender Stofftransport	124
6.1	Analyse des Stofftransports von Modellanalyten im Papiergefüge	124
6.1.1	Analyse des Retentionsfaktors ( $R_f$ ) von Cu <sup>2+</sup> in wässriger Lösung in Eucalyptus-basierten Papieren	129
6.1.2	Analyse der Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) von Cu <sup>2+</sup> in wässriger Lösung in Eucalyptus-basierten Papieren	131
6.2	Analyse des Retentionsverhalten von Schwermetallionen (Cu <sup>2+</sup> ) in wässriger Lösung in Papiere aus Kiefersulfatzellstoff	133
6.2.1	Analyse des Retentionsfaktors ( $R_f$ ) von Cu <sup>2+</sup> in wässriger Lösung in Papier aus Kiefersulfatzellstoff	133
6.2.2	Analyse der Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) von Cu <sup>2+</sup> in wässriger Lösung in Papiere aus Kiefersulfatzellstoff	136
6.3	Analyse des Retentionsverhalten von Schwermetallionen unter verschiedenen intrinsischen Papierparameter	138
6.3.1	Analyse der Retention [Cu(NTf <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] mit dem Fluid Millipore® Wasser anhand verschiedener intrinsischer Papierparameter	138



6.3.2	Analyse des Retentionfaktors ( $R_f$ ) von $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ mit dem Fluid $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$ unter verschiedenen intrinsische Papierparameter	145
6.3.3	Analyse der Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) von $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ mit dem Fluid $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$	147
6.4	Analyse des Retentionsverhaltens in Anhängigkeit von Temperatur/Viskosität	150
6.4.1	Analyse der Laufzeiten von $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$ in Eucalyptus-basierten Papier bei unterschiedlicher Temperatur	151
6.4.2	Analyse des Retentionsverhaltens $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ in Anhängigkeit von Temperatur/Viskosität in $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$ mit Eucalyptus –u. Glasfaserpapieren	154
6.4.3	Fluidrückhaltevermögen bei unterschiedlicher Temperatur $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$	161
6.4.4	Analyse der Retention von imprägnierten $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ Papieren	165
7	Analyse des Extraktionsverhaltens von Schwermetallionen	169
7.1	Einfluss der Verdunstung während des Zeitraums einer Extraktion (Normklima)	169
7.2	Analyse von Schwermetallionen in ionischer Flüssigkeit $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$	171
7.2.1	Detektion von Schwermetallionen in IL mittels (UV-Vis)- Spektroskopie	172
7.2.2	Analyse von Schwermetallionen in IL-Phase im Papiergefüge mittels (UV-Vis)-Spektroskopie	174
7.3	Analyse von Schwermetallionen $[\text{CuNTf}_2]$ in IL-Phase $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$ mittels (UV-Vis)-Spektroskopie	180
7.3.1	Analyse von Schwermetallionen am Modellanalyten $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ in wässriger Phase mittels (UV-Vis)-Spektroskopie	180
7.3.2	Analyse von Schwermetallionen am Modellanalyten $[\text{CuNTf}_2]$ in IL-Phase $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$ mittels (UV-Vis)	182
7.4	Analyse von Schwermetallionen am Modellanalyten $[\text{CuNTf}_2]$ in IL-Phase $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$ im Papiergefüge mittels (UV-Vis)	184
7.5	Extraktion von Schwermetallionen im Papiergefüge mit IL $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$ und Auftrennung von Fluidgemischen während des Stofftransports	186
8	Zusammenfassung, Ausblick	189
8.1	Zusammenfassung	189
8.2	Ausblick	191
9	Experimenteller Teil	192
9.1	Verwendete Reagenzien, Lösungsmittel und Materialien, Polymersynthese, IL-Synthese, Herstellung von Laborblättern	192
9.2	Verwendete Geräte und Methoden/Software	194
9.3	Papierherstellung und Charakterisierung	196
9.4	Mikrostrukturierung von Papiersubstraten	202
9.5	Fluidikexperimente	204
9.6	Retentionsexperimente der Schwermetallionen	207
9.7	Extraktionsexperimente	210
	Abbildungsverzeichnis	212
	Abkürzungsverzeichnis	221
	Literaturverzeichnis	223

## 0 Kurzfassung

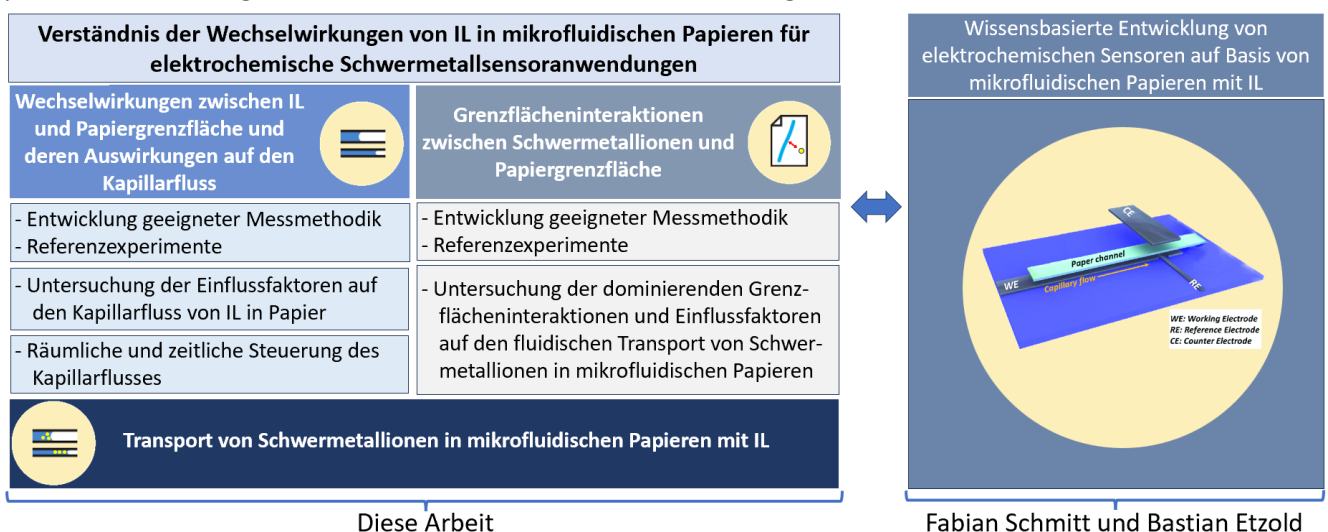


Papier ist ein Material mit einzigartigen Eigenschaften. Insbesondere seine mikrofluidischen Eigenschaften, die einen kapillargetriebenen, pumpenfreien Transport von Stoffen ermöglichen, erlauben Visionen für dessen Einsatz in Anwendungen, in denen bisher noch apparativ aufwendige, kostenintensive und/oder ökologisch herausfordernde Materialien eingesetzt werden. In diesem Kontext ist ein besonders relevantes Anwendungsfeld der Einsatz als Material für Schwermetallionensensoren. Ein Nachweis solcher Ionen kann in vielen Fällen die Gesundheit von Menschen sicherstellen, findet jedoch wegen zu hoher Kosten und apparativem Aufwand zum Teil nicht statt.

Obwohl bereits vor 15 Jahren erste Demonstratoren zeigten, dass Papier (insbesondere in Kombination mit elektrochemischen Bauteilen) das Potential besitzt die bestehenden Herausforderung zu meistern und als Basis für kostengünstige und ökologisch verträgliche Schwermetallionensensor zu dienen, ist noch immer kein solches Produkt auf dem Markt. Hauptgründe dafür sind, dass die Sensitivität und Stabilität der existierenden papierbasierten Systeme unzureichend sind und die gewonnene Information nicht zuverlässig über eine einfache Ja/Nein-Antwort hinausgeht. Zwei wesentliche Faktoren zeigen sich für diese Schwierigkeiten verantwortlich: (i) Die bestehenden Demonstratoren verwenden Wasser als Medium. Durch Austrocknung/Verdampfung des Mediums sind bei der Verwendung von Wasser schwankende Messergebnisse vorprogrammiert und bei Anlegen einer (relativ niedrigen) Spannung unterliegt dieses der Wasserstoffentwicklung. Dadurch ist die Auswahl der mit solchen Systemen untersuchbaren Schwermetallionen limitiert. (ii) Die Interaktion der Schwermetallionen und der Papiergrenzfläche ist nicht hinreichend verstanden und das bisherige Sensordesign ignorierte diese Wechselwirkungen.

Diese Herausforderungen werden in der vorliegenden Arbeit angegangen. (i) Durch den Ersatz von Wasser durch ionische Flüssigkeiten (*Ionic Liquids*, IL) sollen die Limitierungen der Wasser-basierten Systeme überwunden werden. Über das Verhalten von IL in Papier und die dominierenden Einflussfaktoren auf den Kapillarfluss ist bislang jedoch noch wenig bekannt, weshalb der Fokus der Untersuchungen in diesem Bereich zunächst darauf liegt, welche Einflussfaktoren den Kapillarfluss von IL in Papier maßgeblich bestimmen und wie diese gezielt eingestellt werden können. (ii) Eine systematische Untersuchung der Interaktionen von Schwermetallionen mit der Papiergrenzfläche und deren Auswirkung auf den Stofftransport soll grundlegendes Wissen generieren, um zukünftig ein wissensbasiertes Design von Papiergrenzflächen für elektrochemische Sensoren auf Basis von mikrofluidischen Papieren zu ermöglichen. Anschließend wird der Schwermetallionentransport in mikrofluidischen Kanälen mit IL untersucht.

In einer kooperierenden Arbeit (Fabian Schmitt, Prof. Dr.-Ing. Bastian Etzold) wird das hier gewonnene Wissen parallel für das Design von elektrochemischen Sensor-Devices eingesetzt.



Diese Arbeit

Fabian Schmitt und Bastian Etzold

---

## 1 Einleitung

---

Papier ist ein seit über 2000 Jahren<sup>[1]</sup> bekanntes Material mit einem einzigartigen Eigenschaftsprofil. Es besteht im Wesentlichen aus biogenen Cellulosefasern, die in industriell gut optimierten Verfahren zu Papiervliesen gelegt werden. Durch seine hohe Recyclingquote von ca. 80 % in Deutschland und über 70 % in Europa, seine biogenen, nachwachsenden Rohstoffe und seine (im unfunktionalisierten Zustand vorhandene) biologische Abbaubarkeit ist Papier als zirkuläres, nachhaltiges und relativ kostengünstiges Material einzustufen. Darüber hinaus besitzt es einzigartige mechanische und fluidische Eigenschaften<sup>[1,2]</sup> sowie gezielt funktionalisierbare Grenzflächen, weshalb es bereits seit langer Zeit in vielen Anwendungsfeldern wie z.B. Verpackungsmaterialien, Hygienepapiere, Printmedien und Dekorpapiere fest in unserem täglichen Leben verankert ist.

Die Forschung der letzten Jahre zeigt jedoch deutlich, dass das Anwendungspotential damit noch längst nicht ausgeschöpft ist. Gerade die fluidischen Eigenschaften, der pumpenlose, kapillar-getriebene Stofftransport können in Kombination mit dem ökologischen und ökonomischen Profil von Papier wichtige gesellschaftliche Herausforderungen bewältigen.

Ein Beispiel für eine solche Herausforderung ist der Nachweis von umwelt- und gesundheitsschädlichen Schwermetallionen. Bisher werden solche Metalle mit komplexen Analysemethoden und hohem apparativen Aufwand analysiert. Zu den Analysemethoden gehören die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), die Emissionsspektroskopie und induktiv gekoppelte Plasmatechniken.<sup>[3-4]</sup> Solche Methoden sind in vielen Anwendungsfällen nicht verfügbar, weshalb seit vielen Jahren eine Lösung gesucht wird.

### Papier in Sensoren für Schwermetallionen

Der Einsatz von Papier in Sensoren für Schwermetallionen kam erstmals vor ca. 15 Jahren durch einen ersten Demonstrator von *Whitesides* et al. in den Fokus der Forschung.<sup>[14]</sup> Dieser bestand aus einem Filterpapier, das durch Photolithographie und/oder Wachsdruck strukturiert wurde, und Elektroden, die es zu einem „microfluidic paper-based electrochemical device,  $\mu$ PED“ für die Detektion von Schwermetallionen machten.

In einem Artikel von *Zhang* et al. wird die Analyse von Schwermetallen mithilfe einer elektrochemischen Methode, der anodischen Stripping-Voltametrie, beschrieben.<sup>[15]</sup> *Zhang* et al. beschreiben die Vorteile und Herausforderungen dieser Methode sowie das Eindringen von Flüssigkeiten durch die Papierstruktur. Die Wechselwirkung von positiv geladenen Schwermetallen mit den Hydroxylgruppen der Zellulosefasern im Papier kann zu Abweichungen im Verhalten der Elektroden im Vergleich zu Massenmessungen in Lösung führen.

**Dadurch wird die Bedeutung der Wechselwirkung zwischen Schwermetallionen und der Papiergrenzfläche deutlich:** Papier besitzt zahlreiche Hydroxyl- und Carboxylgruppen, die mit Schwermetallionen in Wechselwirkung treten können. Gängige Filterpapiere weisen zudem negativ geladene Adsorptionsstellen und zeigen auf ein erhöhtes Sorptionspotenzial für Schwermetalle.<sup>[45]</sup> Dies kann durch die Verwendung von Nassfestmitteln, wie z.B. anionisch modifizierte Harnstoffharze, verursacht werden.<sup>[16]</sup> Ein solcher

Adsorptionsprozess zeigt eine reversible Kinetik erster Ordnung und die Isothermen folgen sowohl dem *Freundlich*- als auch dem *Langmuir-Modell*.<sup>[17-18]</sup> Das Adsorptionspotenzial steigt mit zunehmender Ionenkonzentration und stellt einen exothermen Prozess dar,<sup>[19]</sup> was sensible Messungen zusätzlich verfälschen kann. *Frew* und *Pickering* et al. untersuchten die Adsorption von  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen unter Verwendung handelsüblicher *Whatmann 41* Filterpapiere im Detail.<sup>[20]</sup> Auf der Grundlage der Donnan-Membrantheorie dominiert der Ionenaustausch bei niedrigen  $\text{Cu}^{2+}$  -Konzentrationen. Nach der Sättigung der Austauschstellen bei hohen Konzentrationen von  $\text{Cu}^{2+}$  findet hingegen eine Aufnahme der Salze über die Fasern aus dem Extrazellulärraum in den Intrazellulärraum statt. Dies wird durch den osmotischen Druck verursacht (Abbildung 1). Die Ionenfracht verteilt sich in diesem Fall gleichmäßig auf die Carboxylgruppen der Cellulose und die säurelösliche Verunreinigung. *Frew* und *Pickering* et al. beschreiben, dass die Adsorptionskapazität der zweiwertigen Metallionen im Filterpapier *Whatmann 1*,  $4 \cdot 10^{-6}$  g Ionen/g Papier beträgt. In Anwesenheit von konkurrierenden Elektrolyten wie Chlorid kann die Adsorption von zweiwertigen Ionen oder noch höheren Säurekonzentrationen dagegen reduziert werden oder sogar zu keiner Adsorption führen. Bei niedrigen pH-Werten konkurriert das H-Proton in diesem Fall mit den Metallionen, den negativ geladenen Stellen der Fasern.<sup>[20]</sup>

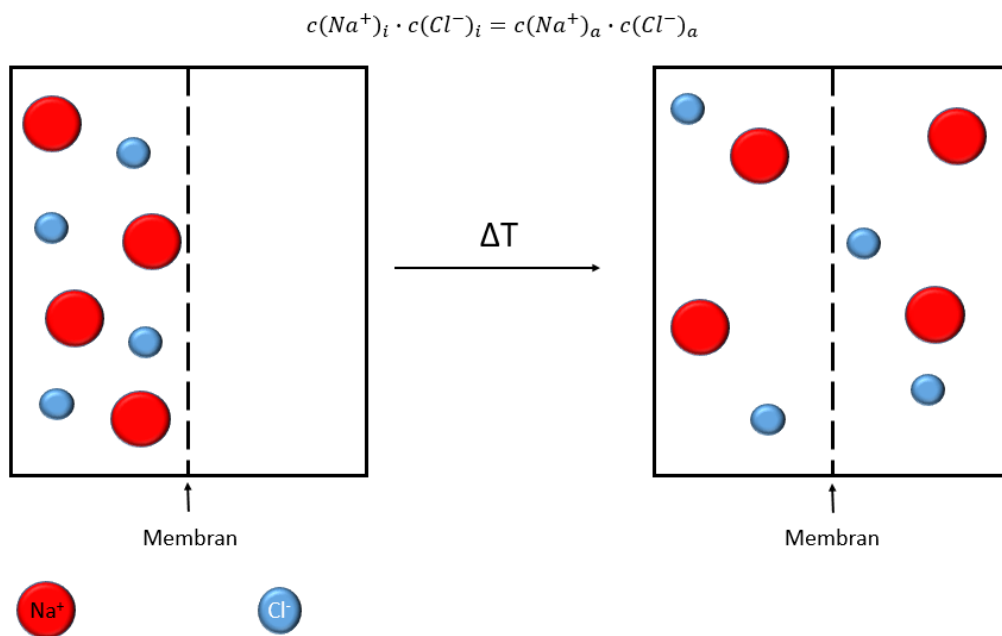


Abbildung 1. Ionenkonzentration im intrazellulären und extrazellulären Raum mit einer durchlässigen Membran. Die Abbildung basiert auf der Literatur.<sup>[20]</sup>

*Engin* et al. untersuchten insbesondere handelsübliche Filterpapiere, die mit zusätzlichen Additiven, wie z. B. Nassfestmitteln, versetzt sind.<sup>[49]</sup> Die adsorptiven Eigenschaften solcher Filterpapiere wurden untersucht und die Schwermetallionenkonzentration bestimmt. Proben mit Filterpapier erwiesen sich als ungeeignet. Insbesondere war der systematische Fehler für den Nachweis geringer Konzentrationen in wässrigen Lösungen zu hoch.

Obwohl seit 2009 bereits mehrere Demonstratoren entwickelt wurden, ist bisher noch kein elektrochemischer Schwermetallsensor auf Basis von mikrofluidischen Papieren auf dem Markt. Als ein Grund wird der Einsatz von Wasser als Medium gesehen. Um die Auswahl an bestimmbareren Schwermetallionen zu steigern und Verdampfung des Mediums zu verhindern (was ein zentraler Faktor in der Reproduzierbarkeit und Stabilität der Sensoren ist), kann der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten (IL) eine zielführende Alternative sein. Darüber hinaus arbeiten die bekannten Arbeiten fast ausschließlich mit Filterpapier als Substrat. Deshalb kann ein weiteres Verbesserungspotential, um die aktuell fehlende zufriedenstellende Sensitivität und Stabilität der Systeme zu erzeugen, darin liegen, die Interaktion der Schwermetallionen mit der Papiergrenzfläche besser zu verstehen und beim Sensordesign wissenschaftsbasiert zu berücksichtigen.

### IL in Papier

Ionische Flüssigkeiten sind geschmolzene Salze, die unter 100 °C in flüssiger Form vorliegen. Sie weisen einen vernachlässigbaren Dampfdruck auf, sind inert und können Schwermetalle gut lösen,<sup>[7]</sup> wodurch sie u.a. für elektrochemische Sensoranwendungen prädestiniert sind. Bisher werden diese Flüssigkeiten meist erst als Extraktionsmittel in der Katalyse oder als Elektrolyt in Brennstoffzellen eingesetzt.<sup>[6]</sup> Als Transportmedium in Papier ist über IL bisher wenig bekannt. Die Forschung in diesem Bereich nimmt jedoch gerade zu. In jüngster Vergangenheit beschäftigten sich *Helbrecht et al.* 2023 mit ersten Untersuchungen zum Einfluss von IL auf die morphologischen und mechanischen Eigenschaften von Papier.<sup>[6]</sup> Dabei wurden Laborpapiere aus Eucalyptussulfat und Baumwoll-Linters mit IL gesättigt und mittels Zugfestigkeitsversuchen untersucht. Explizit wurde dabei beleuchtet, wie sich die Papierfestigkeit im Vergleich zum trockenen Zustand verändert. Es konnte gezeigt werden, dass die Bruchdehnung beim Vorhandensein von IL verglichen mit Referenzversuchen mit Wasser nicht erheblich steigt. Die Bruchdehnung lag dabei zwischen den Werten des trocknen Papiers und des wassergesättigten Papiers. Interessant für die vorliegende Arbeit ist außerdem, dass nur ein geringer Einfluss der IL [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] auf die Faserquellen festgestellt wurde (s. Abbildung 2).<sup>[6]</sup>

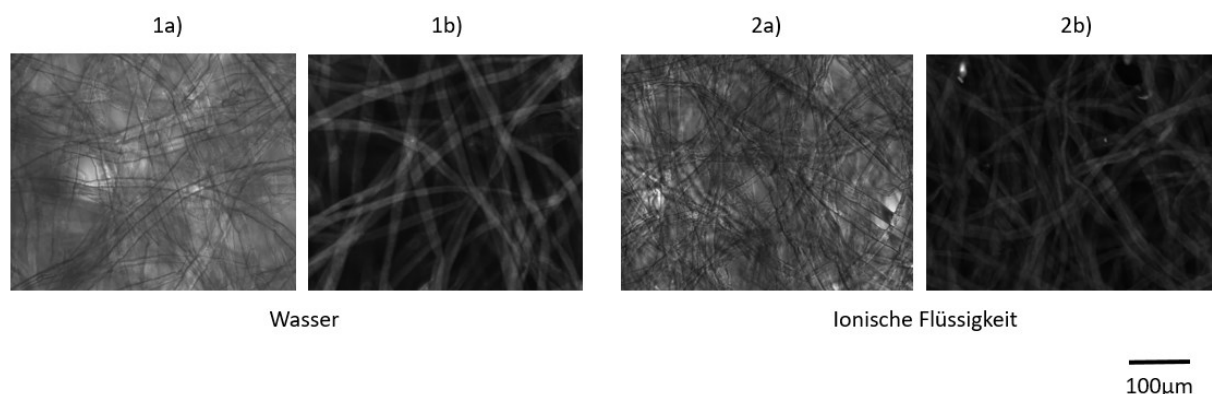


Abbildung 2: Mikroskopie und konfokal Bilder von Eucalyptussulfatpapier 1a) Mikroskopbild Papier mit Wasser, 1b) gleiches Papier als konfokales Bild mit Wasser. 2a) Mikroskopbild Papier mit IL, 2b) gleiches Papier als konfokales Bild Papier mit IL. Abbildung von C. Helbrecht *et al.* mit Genehmigung. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[6]</sup>

---

Weitere Arbeiten wie von *Wang et al.* (2012) zeigten, dass die Löslichkeit von Cellulose in IL mit verschiedenen Anionen unterschiedlich ausfällt. Dabei löste das Anion [NTf<sub>2</sub>] Cellulose schlechter als andere Anionen wie Chlorid oder Acetat, was es für die Untersuchungen in der vorliegenden besonders interessant macht.<sup>[7]</sup> Sogar bei Temperaturen über 100 °C wird Cellulose mit den meisten [NTf<sub>2</sub>]-Verbindungen vergleichsweise wenig oder sogar nur in vernachlässigbarem Ausmaß gelöst.<sup>[d]</sup>

Eine gezielte Untersuchung der **Wechselwirkungen von IL und der Papiergrenzfläche in Hinblick auf den Kapillarfluss und der Einsatz von IL als Transportmedium in mikrofluidischen Papieren ist bisher nicht bekannt.**

Für den gezielten Einsatz von IL in elektrochemischen Sensoren auf Basis von mikrofluidischen Papieren ist es essentiell zu verstehen, welche Papier-intrinsischen und Papier-extrinsischen Faktoren sich wie auf den Fluidtransport auswirken und wie sich der Kapillarfluss gezielt steuern und (mit Barrieren) lenken lässt. Für Wasser sind solche Aspekte bereits gut verstanden (s. Abschnitt 3).

---

## 2 Zielsetzung und Strategie

---

### 2.1 Zielsetzung

**Ziel dieser Arbeit ist es, den Kapillarfluss von IL und den Schwermetallionentransport in elektrochemischen Sensoren auf Basis von mikrofluidischen Papieren besser zu verstehen.**

Dieses übergeordnete Ziel lässt sich in drei Teilziele untergliedern:



#### **1. Verständnis der Wechselwirkungen zwischen IL und Papiergrenzfläche und deren Auswirkungen auf den Kapillarfluss.**

- Wie können bestehende Methoden so weiterentwickelt werden, dass der Kapillarfluss von IL in mikrofluidischen Papieren reproduzierbar und über lange Zeitspannen bestimmt werden kann und wie kann die Fluidynamik und Oberflächeninteraktion von IL mit der Papiergrenzfläche analysiert werden?
- Welche Faktoren (u.a. Papier-intrinsische Parameter wie Fasertyp, Faserlänge, Mahlgrad, Porengröße und Flächengewicht) bestimmen die Wechselwirkungen der Papiergrenzfläche mit IL (u.a. unter Berücksichtigung von Viskosität, Kettenlänge des Kations, chemische Interaktion) und wie wirken sich diese auf den Kapillarfluss von IL in mikrofluidischen Papieren aus?
- Wie lässt sich der Kapillarfluss von IL in mikrofluidischen Papieren gezielt räumlich und zeitlich steuern (insbesondere durch Grenzflächenmodifikation, Kanalbildung und verschiedene Kanalgeometrien)?



#### **2. Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Schwermetallionen und Papiergrenzfläche**

- Welche Schwermetalle eignen sich als Modellanalyte für welche papierbasierten Systeme?
- Welche Faktoren (insbesondere Papier-intrinsische Faktoren wie Fasertyp, Faserlänge, etc. und Papier-extrinsische Faktoren wie Fluid/IL, Temperatur, Papierbeschichtung) wirken sich wie auf die Retention von Schwermetallionen in mikrofluidischen Papieren aus?
- Welche Prozesse (Adsorption und Desorption) finden an der Grenzfläche ab und wie können diese analysiert werden?



#### **3. Erkenntnisse über den Transport von Schwermetallionen in mikrofluidischen Papieren mit IL**

- Mit welchen Methoden kann die Retention von Schwermetallionen in mikrofluidischen Papieren mit IL analysiert werden?
- Welche IL eignen sich für die Detektion von welchen Schwermetallionen in elektrochemischen Sensoren auf Basis mikrofluidischer Papiere?

## 2.2 Strategie

Zur Erreichung der drei Teilziele muss eine Vielzahl von Aspekten in Betracht gezogen werden.

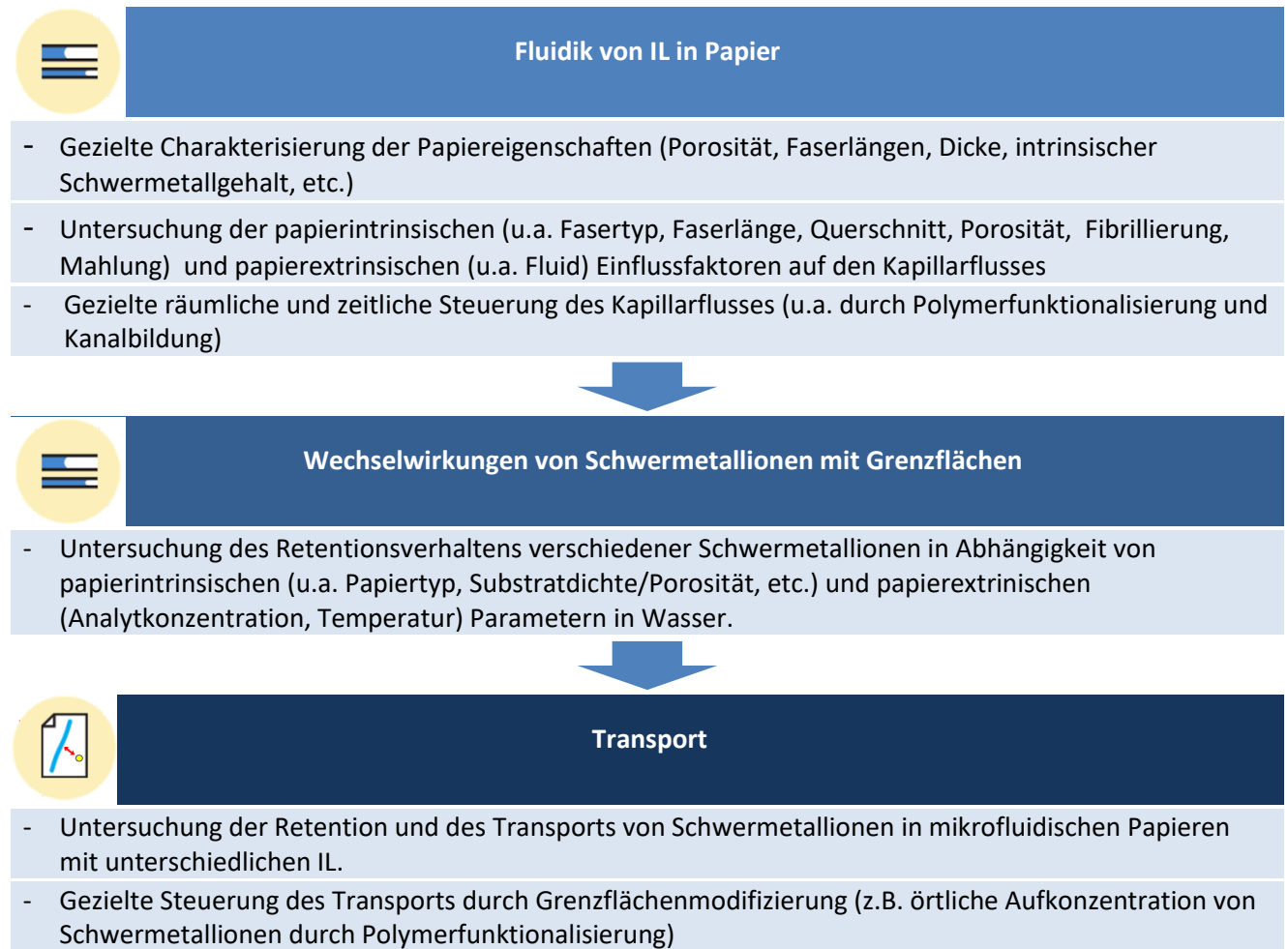


Abbildung 3: Strategie der vorliegenden Arbeit in Zusammenfassung.

**1. Fluidik von IL in Papier** (Icon: Paper with lines)

Als Substratmaterial sollen in dieser Arbeit modellhaft zwei verschiedene Labor-gelaberte Papiersorten mit unterschiedlichen Eigenschaften untersucht werden: 1. Papiere aus Kieferfasern und 2. aus Eucalyptussulfatfasern. Die beiden Fasertypen unterscheiden sich grundlegend in ihren morphologischen Eigenschaften (u.a. in der mittleren **Faserlänge**, in ihrem **Querschnitt** sowie in der **Fibrillierung**). Papiere aus Kieferfasern weisen eine deutlich längere mittlere Faserlänge als Eucalyptuspapiere auf. Für beide Fasertypen sollen zunächst Laborpapiere mit unterschiedlichen **Flächengewichten** hergestellt werden. Zusätzlich sollen die jeweiligen Faserstoffe **gemahlen** werden. Hierdurch können die jeweiligen Fasern durch mechanische Behandlung noch weiter gekürzt und gequetscht werden. Im Anschluss soll aus den so erhaltenen Fasserstoffen, Papiere gebildet werden. Zusätzlich soll als Modellfaser noch Glasfasern eingesetzt werden. Hieraus soll u. a. erste Erkenntnisse über eine mögliche **Quellung** der Faser durch IL erhalten werden. Auf weitere Additive oder Füllstoffe wird explizit verzichtet, um die Komplexität der Parameter möglichst gering zu halten. Zudem sollen die verwendeten Zellstoffe nach ihrer Faserlänge aufgetrennt werden. Anschließend



auch Papiere gebildet werden. Diese Fasern weisen durch den zuvor durchgeführten Separationsprozess eine unterschiedliche Länge auf. Die einzelnen **Fraktionen** besitzen eine enge Faserlängenverteilung. Damit soll ein tiefergehendes Verständnis für den Einfluss der Faserlänge auf die **Porosität** erhalten werden. Daraus folgend auch der Einfluss auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports, sowohl innerhalb eines Fasertyps, als auch untereinander verglichen werden. Die Vorgehensweise für die Herstellung der verschiedenen Papiere wird in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

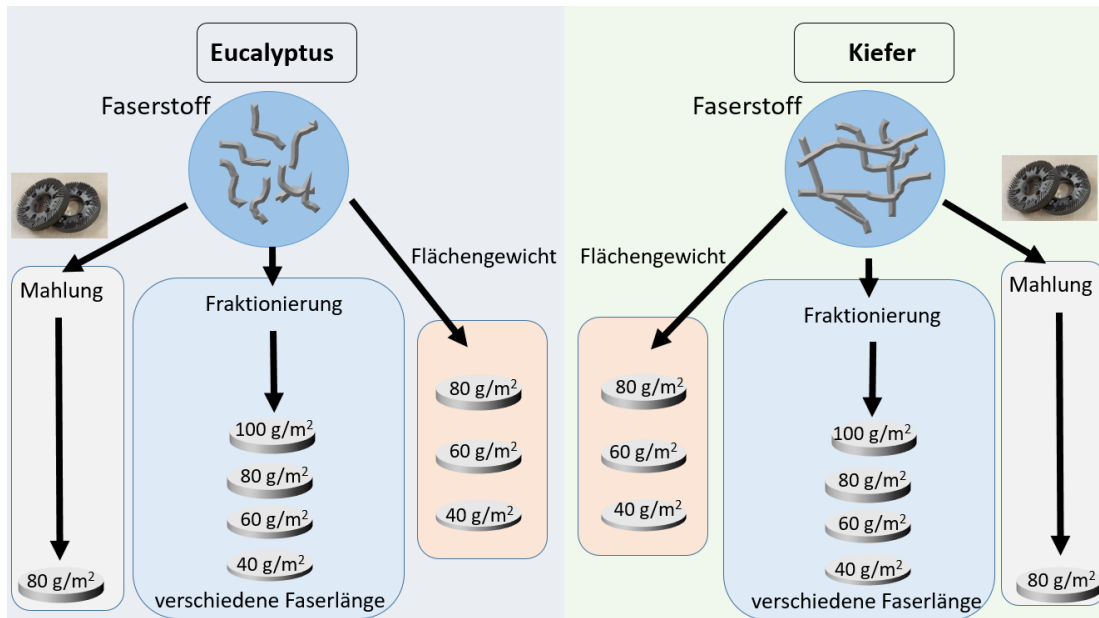


Abbildung 4: Strategie der Papierherstellung der vorliegenden Dissertation im Überblick.

Zunächst sollen die Papiereigenschaften wie die **Porosität und Porengröße** untersucht werden. Dazu werden Luftdurchlässigkeitsmessungen (Gurley-Porositäten) und Quecksilberporositätsmessungen durchgeführt. Die Bestimmung der Papierdicke soll dabei auch betrachtet werden. Diese Messungen sollen dazu dienen, die intrinsischen Parameter der Papiere näher zu bestimmen. Anschließend soll dies ermöglichen deren Einfluss auf den **Fluidfluss** evaluieren zu können. Bei der Charakterisierung der Papiere soll neben der Analyse der physikalischen Größen, wie die Porengröße und Porosität auch die **chemische Stabilität** der Papiere betrachtet werden.

Für die Auswahl der IL im Papiergefüge ist es essenziell, dass das gewählte Fluid das Papier nicht auflöst. Von daher wurde für die Studien in dieser Arbeit das in der Literatur bereits untersuchte Anion [NTf<sub>2</sub>] verwendet<sup>[6]</sup> und mit verschiedenen Kationen kombiniert. Hierbei wird insbesondere die Länge der Seitenketten untersucht, da mit zunehmender Seitenkettenlänge eine steigende Hydrophobizität erwartet wird, die das Fluidverhalten maßgeblich bestimmen. Es werden auch spezielle ILs eingesetzt, wie [BMIM] [NTf<sub>2</sub>]. Aufgrund der Hydrophobizität und Nichtmischbarkeit mit Wasser ist es für mögliche spätere Extraktionsprozesse im Papiergefüge interessant. Zusätzlich soll ein Kation mit funktioneller Gruppe ([HBET] [NTf<sub>2</sub>]) untersucht werden,

---

das bereits erfolgreich in Flüssig-Flüssig Extraktionen verschiedener Metalle näher untersucht wurde und bekanntlich eine hohe Löslichkeit gegenüber Schwermetallen aufweist. [35-37]

Weiterführend soll eine genauere Untersuchung des **Einflusses verschiedener intrinsischer Papiereigenschaften** durchgeführt werden. Dazu werden nun nur noch bestimmte IL ausgewählt, die sich in Vorversuchen etabliert haben. Dazu wird der Fluidtransport ausgewählter IL in den strukturierten Papieren näher untersucht. Für eine einfache Analyse wird die Fluidfront als Funktion der Wurzel der Zeit betrachtet. Dazu wird in Näherung die *Lucas-Washburn* Gleichung angewendet (siehe Kapitel 3).

Die Kombination der Kapillarflussmessungen, der Papiercharakteristika und die Interaktion der ionischen Flüssigkeiten mit dem Papier erlauben Rückschlüsse auf die zentralen Einflüsse der Wechselwirkung der ILs mit dem unterschiedlichen Papiersubstraten.

Basierend auf einem besseren Verständnis der Fluidimbibition in reinen Papieren, wird im nächsten Schritt untersucht, wie durch **Modifikation der Fasern**, gezielt Einfluss auf den Fluidfluss genommen werden kann und wie der Fluss durch die Bildung von **mikrofluidischen Kanälen** gelenkt werden kann.



## 2. Wechselwirkungen von Schwermetallionen und Grenzflächen

Als Modellanalyten für das Retentionsverhalten im Papiergefüge zu untersuchen, werden die Schwermetallionen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen eingesetzt. Diese können bereits bei niedrigen Konzentrationen mit dem bloßen Auge beobachtet werden. Dabei wird angenommen, dass abgesehen von dem Größenausschluss, die selektive Adsorption auch der Ionenaustausch bzw. die ionische Wechselwirkung, einen Einfluss auf die Wechselwirkung von Analyten mit Papier haben.

Im Rahmen dieser Arbeit werden in Anlehnung schon bekannter Verfahren, wie der Dünnschichtchromatographie (DC) ein Versuchsaufbau realisiert. Der Retentionsfaktor ( $R_f$ ) und die Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) dient zur Beurteilung der Retention im Papier. Dabei soll der Analyt zunächst in wässriger Lösung in Papier betrachtet werden. Dabei soll die Wechselwirkung der Modellanalyten mit der Papiergrenzfläche durch Variation unterschiedlicher Einflussfaktoren untersucht werden. Konkret werden für die Modellanalyten der Einfluss der Analytkonzentration auf die Wechselwirkung der Schwermetallionen mit dem Papiersubstrat betrachtet. Zusätzlich wird der Einfluss von papierintrinsischen Parametern wie Substratdichte/Porosität und Papiersorte untersucht. Weiterhin werden externe Parameter, wie Temperatur, in die Untersuchung mit einbezogen werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen Rückschlüsse auf die dominierenden Einflüsse und Mechanismen der Wechselwirkung der Schwermetallionen mit dem Papiersubstrat ermöglichen.



### 3. Transport

Darauf aufbauend wird im nächsten Schritt der Transport von Modellanalyten mit ausgewählten IL in mikrofluidischen Papieren untersucht. Dabei spielt die chemische Struktur der Kationen eine zentrale Rolle, da diese intermolekulare Wechselwirkungen eingehen können oder das Einbringen funktioneller Gruppen ermöglichen.<sup>[35-37]</sup>

Basierend auf den erlangten Erkenntnissen zur Retention der Schwermetallionen in Papier, soll in Hinblick auf eine spätere Anwendung, die Retention der Schwermetalle gezielt gesteuert und mit einem Extraktionsschritt (wässriges System-ionische System) kombiniert werden.

Des Weiteren wird untersucht, wie sich die Konzentration von Schwermetallionen räumlich verstärken lässt. Im Detail wird dazu die ortsspezifische Anbindung von Polymeren in definierten Bereich untersucht. Dabei soll ein selektiver Fluidfluss von ionischen Flüssigkeiten beladen mit Analyten ermöglicht werden und die wässrige Phase möglichst zurückgehalten werden. Der Prozess soll mittels Kolorimetrie verfolgt werden.

Die Ergebnisse dienen als Grundlage für das wissensbasierte Design mikrofluidischer Papiersensoren für Schwermetalle.

---

### 3 Methoden und theoretische Grundlagen

---

In diesem Kapitel werden Techniken und Methoden vorgestellt, die in dieser Arbeit Anwendung finden. Es werden Methoden der Papiercharakterisierung und Eigenschaften der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei verschiedene Fasertypen für die Laborblattbildung verwendet. Das gebleichte Langfaserzellstoff *Northern bleached softwood kraft* (NBSK) wird eingesetzt. Dieser besteht, neben Fichtefasern, überwiegend aus Kiefernfasern. Dieser Zellstoff ist den Nadelhölzern zuzuordnen. Die gebleichten Kiefernfasern haben eine durchschnittliche Länge von 2-3 mm. Zusätzlich wird der gebleichte Kurzfasernstoff Eucalyptussulfat eingesetzt. Dessen Fasern weisen eine mittlere Faserlänge von etwa 1 mm auf. Eucalyptusfasern werden aus Laubhölzern gewonnen.<sup>[38]</sup> Die Eucalyptusfasern werden vor der eigentlichen Blattbildung in einem chemischen Aufschlussverfahren, dem Sulfatverfahren vorbereitet. Vorhandenes Lignin und weitere Begleitstoffe werden durch Natronlauge und Natriumsulfid bei erhöhter Temperatur von den Fasern entfernt.<sup>[38-39]</sup>

#### 3.1 Papierherstellung

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Papiere werden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Schabel, TU Darmstadt* angefertigt. Die Mahlung und Charakterisierung der Zellstoffe wird in enger Zusammenarbeit durchgeführt. Für die Bildung von Laborblättern werden zwei verschiedene Faserstoffe, Kiefer und Eucalyptus verwendet. Diese besitzen im Fokus verschiedene mittlere Faserlängen, sowie unterschiedliche geometrische Oberflächen.<sup>[8,12]</sup>

Bevor aus den eingesetzten Faserstoffen Laborblätter gebildet werden können, muss dieser unter definierten Bedingungen gemahlen werden. Für die Mahlung der Eucalyptus- und Kiefern-Zellstoffe werden aufgrund der unterschiedlichen Faserlängen verschiedene Mahlgarnituren eingesetzt (Abbildung 5b). Beim Mahlen oder auch Zerschlagen handelt es sich um ein rein mechanisches Behandeln der Fasern. Abhängig vom verwendeten Laborrefiner (*Voith LR 40*) und den gewählten Mahlbedingungen können unterschiedliche Fasern erhalten werden. Basierend aus dem Ausgangsrohstoff Holz, sind diese anfällig für Kürzungen, Stauchungen und verschiedene Querschnittbelastungen. Das zuletzt genannte, führt zu einer Veränderung der Faserabmessung. Dem zur Folge kann der Mahlvorgang die Rauigkeit, Faserung und Ausrichtung der Fasern, als auch die Faserlänge beeinflussen.<sup>[8,12]</sup>

Der in der Arbeit verwendete Laborrefiner (*Voith LR 40*) wird in der (Abbildung 5a) dargestellt. In der (Abbildung 5b) werden mögliche Mahlgarnituren, sowohl Scheiben als auch Kegelfinergarnituren, welche in der Arbeit Einsatz finden, gegenübergestellt.

a)



b)



Abbildung 5: a) Darstellung des eingesetzten Laborrefiners (*Voith LR 40*), bestehend aus einem robusten Arbeitstisch aus Edelstahl, auf dem die Probenentnahme-Station sich mit integrierter Waage, als auch Bedieneinheit befindet. Im Inneren befindet sich der Pulper, die Mohnpumpe, als auch die eigentliche Mahlvorrichtung. b) Darstellung der möglichen Mahlgarnituren, sowohl Scheiben als auch Kegelgarnituren.

Die Mahlung kann für eine Erhöhung der Oberflächenkontakte zwischen den Fasern sorgen. Es kann Einfluss auf die Verteilung der Hemicellulose innerhalb der Fasern, sowie der Faserwände nehmen. Das Mahlen von Zellstoff führt daher, vor allem in Abhängigkeit der eingesetzten spezifischen Energie, zu einer strukturellen Veränderung des Faserstoffs. Dies kann bereits anhand einiger Parameter in früheren Arbeiten gezeigt werden.<sup>[8,12]</sup>

In dieser Arbeit sollen zwei verschiedene Faserstoffe miteinander verglichen werden. Diese unterscheiden sich vor allem in ihrer Faserlänge. Dabei sind von Natur aus Eucalyptusfasern deutlich kürzer als Kieferfasern. Mit Hilfe von fotografischen und Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von Papieren, hergestellt mit den jeweilig längsten Fasern der Faser-Art in Abbildung 6, kann dies bereits beobachtet werden.

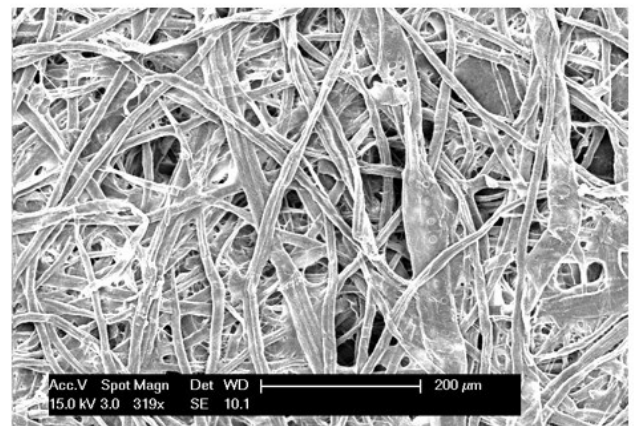
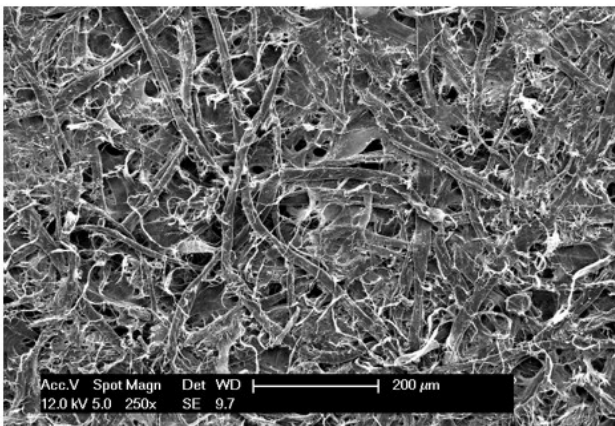
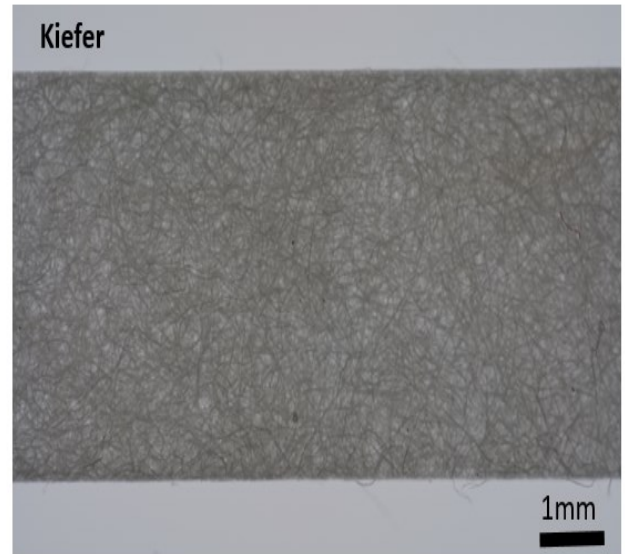
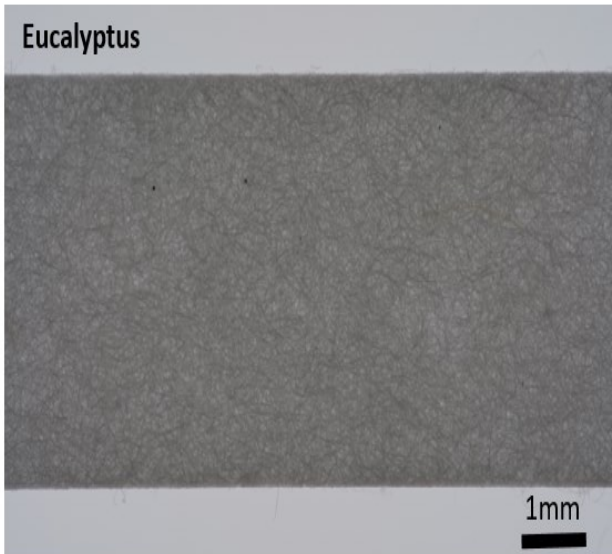


Abbildung 6: Fotografische-Aufnahme von Eucalyptuspapier, hergestellt aus Fasern der mittleren Faserlänge von 1 mm (oben links) und Kieferpapier, hergestellt aus Fasern der mittleren Faserlänge von 2,5 mm (oben rechts). Die dazugehörigen REM-Aufnahmen der hergestellten Papiere befinden sich jeweils unter den fotografischen Aufnahmen der Papiere.

Nach erfolgter Mahlung der Zellstoffe, werden Laborblätter mit Hilfe des Rapid-Köthen-Blattbildners hergestellt. Die so erzeugten Papiere weisen eine isotrope Orientierung der Fasern auf. Die Blattbildung findet dabei nach *DIN EN ISO 5269/2* statt. Die auch als Rapid-Köthen-Methode beschrieben wird.<sup>[8,40]</sup>

Das in Abbildung 7 dargestellte Rapid-Köthen-Gerät, verfügt über einen zylindrischen Vorratsbehälter. Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Zellstoffsuspensionslösung können so eingebracht werden. Füllstoffe, wie in der Arbeit verwendete Glasfasern, können so auch dazugegeben werden. Am Boden des Behälters befindet sich ein Sieb. Beim Absaugprozess sorgt es dafür, dass das Wasser abgetrennt wird. Am Ende des Prozesses bleibt eine feuchte Fasermatte auf dem Sieb zurück.<sup>[41]</sup>





Abbildung 7: Rapid-Köthen Blattbildner (AK Schabel-TU Darmstadt) der Firma PTI für die Herstellung von Laborblättern.

### **Blattbildung:**

Im folgenden Abschnitt wird die Blattbildung für isotrope Laborblätter genauer beschrieben:

In einem Flotationsrührer wird die Zellstoffprobe aufbereitet und eine definierte Menge entnommen. Das Verteilgerät soll die Bildung von Zellstoff-Agglomeraten vor dem Blattbildungsprozess verhindern, um eine homogene Blattbildung zu erzielen. Die fertige Zellstoffsuspension hat eine Konsistenz (Dichte), mit der genau ein Blatt des gewünschten Flächengewichts auf dem Rapid-Köthen Blattbildner geformt werden kann. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn zuvor die exakte offentrockene („otro“)-Masse einer zuvor bestimmten Suspensionsmenge ermittelt wird.<sup>[2,41]</sup>

Nach Drücken eines Startknopfs füllt sich automatisch die oben erwähnte, zylindrische Füllkammer des Rapid-Köthen Blattbildners mit Wasser. Bei Erreichen einer 4 Liter-Markierung, wird ein zuvor ermitteltes, definiertes Volumen der Faserstoffsuspension hinzugegeben. Die Wasserzufuhr wird beendet, sobald ein Volumen von 7 Litern im Behältnis vorhanden ist. Dieser Prozess soll dazu dienen, eine ausreichend homogene Suspension zu erhalten, damit eine anschließende Faserschichtung in der gewünschten Form entstehen kann. Die Bildung einer homogenen Faserstoffsuspension wird zusätzlich durch das gezielte Bilden von Verwirbelungen erreicht. Im Anschluss an diesem Prozess wird die Suspension beruhigt und durch ein Sieb entwässert. Nach diesem Entwässerungsprozess bleibt auf dem Sieb das gewünschte Laborblatt zurück. Im nächsten Schritt wird das komplette Blatt mit Vakuum nachgesaugt, damit die gewünschte Festigkeit erzielt werden kann. Der Former kann geöffnet werden und das erhaltene Blatt mit einem Trägerkarton (bei kleinen Grammaturen mit Folien) abgedeckt und vom Sieb abgeschlagen werden. Das Blatt wird nun mit einem Deckblatt versehen und bei 94 °C unter Vakuum für 10 Minuten getrocknet.<sup>[2-41]</sup>

Abgesehen von Laborblättern aus nahezu 100 % Cellulosefasern, können auch weitere Fasern eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss von Glasfasern betrachtet. Als Vertreter für Kunstfasern, dienen diese für den Fluidtransport als Referenz. Ausgewählt werden Glasfasern, da diese in Wasser und ionischer Flüssigkeit nicht quellbar sind. Diese sollen in einem ersten Schritt direkt mit den Cellulosefasern verglichen werden. Die Cellulosefasern sind zwar relativ inert gegen eine Vielzahl an Fluiden. Außerdem sind sie unlöslich in Wasser, sowie einer Vielzahl an organischen Lösungsmitteln. Im Vergleich zu Glasfasern kann die Cellulosefaser in diesen Medien in ihrer Struktur quellen. Dies bedeutet, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cellulosemolekülen teilweise, durch die Wechselwirkung der Cellulose mit den Lösungsmittelmolekülen ersetzt werden können.<sup>[42]</sup>

Die eingesetzten Glasfasern sind vergleichbar mit der Länge der eingesetzten, längsten Kieferfasern. In der Abbildung 8 wird eine (REM)-Aufnahme eines Papiers, hergestellt aus Glasfasern aufgezeigt.

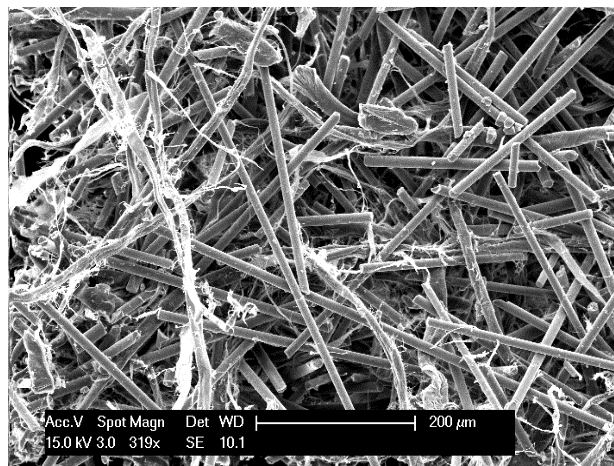


Abbildung 8: REM-Aufnahme von Papieren hergestellt aus überwiegend Glasfasern der mittleren Faserlänge von 2-3 mm.

Füllstoffe werden in der Papierindustrie gezielt eingesetzt, um z.B. die Eigenschaften von Druckpapier mittels anorganischer Füllstoffe oder Pigmente zu verbessern. In früheren Jahren hat das Zusetzen von günstigen anorganischen Produkten zum Faserstoff den Zweck, teurere Fasermaterial einzusparen. Darüber hinaus kann durch die Verwendung von Füllstoffen eine erhebliche Qualitätssteigerung für die hergestellten Papiere erreicht werden. Dem Papier kann so z.B. ein besonderer Glanz verliehen werden, oder der Weißgrad verbessert werden.<sup>[43]</sup>

Heute werden Füllstoffe meist nur noch für Spezialpapiere verwendet. Füllstoffe übersteigen heutzutage Zunehmens die Kosten des Fasermaterials.<sup>[43]</sup>

Für die vorliegende Arbeit ist abgesehen von den erwähnten Eigenschaften, vor allem die Oberflächenenergie der Glasfaser, von großer Bedeutung. Eine Änderung der Oberflächenenergie auf der Faseroberfläche sollte einen (großen) Einfluss auf die Geschwindigkeit des Fluidtransport haben. In einer ersten Näherung wird die



---

*Lucas-Washburn* Gleichung für eine erste Analyse angewendet. (vgl. *Lucas-Washburn* Gleichung 3.7). Diese wird eigentlich für zylindrische Rohre angewendet. Für die Anwendung auf Papier müssen so einige Annahmen getroffen werden. Die Gleichung kann man in Papier nicht gut anwenden, bzw. hat dort auch seine Limitierungen. Die Faserlänge der eingesetzten Glasfasern ist aufgrund dessen Abmessung relativ gut mit den eingesetzten Naturfasern vergleichbar. Hierunter zählen auch die Kieferfasern. Eine Erhöhung der Oberflächenenergie sollte zu einer besseren Benetzbarkeit der Oberfläche mit Fluid führen. Jedes System hat das Bestreben in einem thermodynamischen stabilen Zustand überzugehen. Einen Zustand mit einer möglichst kleiner (freien) Energie einzunehmen. Eine Oberfläche mit einer hohen Oberflächenenergie sollte daher leicht von einem anderen Material, mit geringer Oberflächenenergie (z.B. Wasser) benetzt werden.<sup>[44]</sup>

Damit aus Glasfasern Papiere hergestellt werden können, werden diese in dem zuvor beschriebenen Blattbildungsprozess, als Suspension hinzugegeben. Im Anschluss werden wie zuvor beschrieben, die jeweiligen Laborpapiere hergestellt.

### **3.2 Papiercharakterisierung**

Um die Einflussfaktoren der Faserstoffe auf den Fluidtransport, sowie Retentionsverhalten besser verstehen zu können, ist es notwendig, die in der Arbeit eingesetzten Faserstoffe so genau wie möglich zu charakterisieren. Die Herkunft der Faser legt die chemische Zusammensetzung fest. In erster Linie sind aber die morphologischen Eigenschaften entscheidend. Dazu zählt die Zusammensetzung der Faserstoffe aus Langfasern und Kurzfasern. Die Poren der Papiere oder die Porosität, bestimmen im Wesentlichen die Fluidaufnahme.

Die hergestellten Papiere bestehen, abgesehen von den eingesetzten Glasfasern, aus Zellstoff. Die Zellstoffbasis stellen Eucalyptus- und Kiefer-Fasern dar. Die beiden Zellstoffe stellen ein Naturprodukt dar. Diese unterliegen, sowohl natürlichen, als auch ausgehend von dem Herstellungsprozess gewissen Schwankungen. Demnach können Literaturwerte für die Charakterisierung der eingesetzten Papiere, wenn nur als ersten Anhaltspunkt verstanden werden. Für mögliche Abweichungen können einige Ansätze für eine Erklärung angeführt werden. Hierunter fällt der individuelle Aufschlussprozess mit verschiedenen Nebenreaktionen. Die Verarbeitung der Fasern kann hier auch angeführt werden. Die Mahlung der Fasern könnte so auch eine Erklärung für eine Abweichung zu Literaturdaten sein.<sup>[45]</sup>

Für einen direkten Vergleich der Zellstoffe müssen grundlegende Eigenschaften der beiden Zellstoffe Eucalyptussulfat und Kiefer, als auch die daraus hergestellten Laborpapiere, untersucht werden. Dies wird in dem folgenden Unterkapitel und Abschnitten beschrieben. In den darauffolgenden Kapiteln sollen hieraus Rückschlüsse auf die Ergebnisse der Fluidynamikerggebnisse gezogen werden. Ein Fokus wird zunächst auf die Porosität der verwendeten Papiere und Faserquellung gelegt.

---

Der Begriff der Porosimetrie beschreibt zunächst eine analytische Methode, mit der Porositäts-Kenngrößen von Feststoffen bestimmt werden können. Diese Charakterisierung-Methode ist auch auf Papier anwendbar. Die Porengrößenverteilung, der mittlere Porenradius, das Volumen der Poren, als auch die spezifische Oberfläche kann so bestimmt werden.

Es können grundsätzlich zwischen drei verschiedenen Porenarten, entsprechend ihrem Porenradius, aufgeteilt werden:<sup>[46]</sup>

- I. Mikroporen:  $r < 1 \text{ nm}$
- II. Mesoporen:  $1 \text{ nm} < r < 25 \text{ nm}$
- III. Makroporen:  $r > 25 \text{ nm}$

Von der Vielzahl heute zur Verfügung stehenden Methoden zur Porenbestimmung, sind die meisten erst in den letzten Jahrzehnten entwickelt worden. Für einen ersten Überblick wird in dieser Arbeit, die Gurley-Porosität eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit favorisierten Papiere, werden zusätzlich mit der klassischen Methode der Quecksilberporosimetrie, näher charakterisiert.<sup>[47]</sup>

### **Porosität (Gurley-Porosität/Luftdurchlässigkeit) statisch und Quecksilberporosimetrie (dynamisch)**

Für die Beschreibung der Porosität von Papier, stehen eine Vielzahl an Messverfahren zur Verfügung. Eingesetzt wird neben dem klassischen Verfahren der Quecksilberporosimetrie, die Gurley-Porosität. Diese soll für einen direkten Vergleich der unterschiedlichen Papiere dienen. Anhand einer Gurley-Apparatur lässt sich auf einfachem Weg der Widerstand, welcher dem Durchströmen von Luft, durch einen Papierquerschnitt entgegengebracht wird, messen. Der Widerstand kann durch eine Gurley-Zahl dargestellt werden. Mit Hilfe der nachstehenden beschriebenen Gurley-Zahl, können so indirekt sogar Rückschlüsse auf die Porosität gezogen werden. Je geringer die Gurley-Zahl, desto geringer der Widerstand, desto höher die Porosität.<sup>[48]</sup>

Die Gurley-Porositäts- oder auch als Luftdurchlässigkeits-Messung beschrieben, stellt eine statische Messung nach *ISO Norm 5636/5* dar. In Abbildung 9 ist das dazu eingesetzte Gurley-Porosimeter, exemplarisch während einer Messung eines Kiefer-Papiers dargestellt.<sup>[48]</sup>



Abbildung 9: Fotografie des Versuchsaufbaus für die Porositätsbestimmung nach Gurley. Das Papiersubstrat befindet sich dabei zwischen zwei zylindrischen Pressbacken. Der Aufbau erfolgt unter Normklimabedingungen (23°C, 50 % Luftfeuchtigkeit).

Diese Methode ermöglicht es sehr einfach, einen Überblick über das Verhältnis von Hohlraum zwischen den Fasern zum gesamten Volumen der verschiedenen Papiere zu erhalten. Zusätzlich können diese direkt miteinander verglichen werden. Wohingegen jedoch die Porosität als 1 minus dem Quotienten aus der Rohdichte und der Reindichte, wie folgt definiert ist:<sup>[49]</sup>

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Die Rohdichte bezeichnet dabei die Dichte eines porösen Festkörpers, basierend auf dem Volumen samt den Porenräumen. Wohingegen die Reindichte das Volumen vorhandener Hohlräume nicht berücksichtigt.<sup>[49]</sup> Meistens wird die Porosität als prozentuale Größe angegeben und errechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$\Phi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 \% \quad \text{Gleichung 3.2}$$

Diese Methode ist gerade für den direkten Vergleich, unterschiedlicher Papiere sehr geeignet. Zudem wird die Probe bei der Messung nicht zerstört und kann weiterführend untersucht werden. Als Messwert der einzelnen Messungen wird dabei die Gurley-Zeit in Sekunden ausgegeben. Die Gurley-Zeit gibt dabei die Zeit an, die 100 cm<sup>3</sup> Luft benötigen, bei einer Druckdifferenz von 0,0121 bar, durch eine 2,54 cm<sup>2</sup> große Papierfläche zu strömen.<sup>[50]</sup> In der Abbildung 10 ist schematisch der zugrundeliegende Messaufbau abstrakt dargestellt.

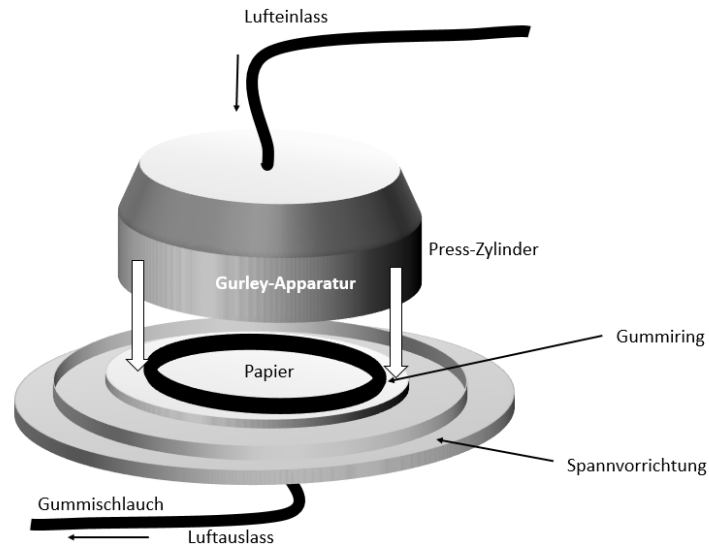


Abbildung 10: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung des Messaufbaus und der relevanten Vorgänge für Papier mittels Gurley-Methode.

Mit der Durchflusswiderstandsbestimmung erhält man zunächst nur eine Gurley-Zeit. Diese wird jedoch meist nicht in der Literatur angegeben. In diesem Zusammenhang wird in der Literatur die Permeabilität von Papier angegeben. Hierzu müssen die Gurley-Zeiten in die Permeabilität umgerechnet werden. Die Permeabilität kann aus dem *Darcy*-Gesetz abgeleitet werden und stellt sich wie folgt dar:<sup>[51]</sup>

$$K = \frac{Q\eta l}{A\Delta p} \quad \text{Gleichung 3.3}$$

K: Permeabilität	( $\mu\text{m}^2$ )
Q: Volumenstrom	(ml/s)
$\eta$ : dyn. Viskosität der Luft	(kg/ms)
l: Querschnitt der Papiere	(mm)
A: durchströmte Querschnittsfläche der Papiere	( $\text{mm}^2$ )
$\Delta p$ : Druckdifferenz	(Pa)

Die folgenden Parameter sind für die Messungen bereits bekannt. Dabei beträgt die dynamische Viskosität ( $\eta$ ) von Luft  $17,16 \cdot 10^{-6} \text{ kg/ms}$ . Die durchströmte Fläche beträgt  $6,45 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ . Ausgehend aus der Definition für die Gurley-Zahl beträgt die Druckdifferenz ( $\Delta p = 1213 \text{ Pa}$ ) Pascal. Der Volumenstrom (Q) wird im Rahmen der Gurley-Methode mit  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$  Luft, während der gemessenen Gurley-Zeit angegeben, (l) ist der jeweilige Querschnitt der eingesetzten Papiere. Demnach kann die Gurley-Zeit mit der nachstehenden Gleichung in eine Permeabilität umgerechnet werden.<sup>[52]</sup>

$$K = \frac{1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot 17,16 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{ms}} \cdot l}{\text{Gurley-Zeit} \cdot 6,45 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot 1213 \text{ Pa}} \quad \text{Gleichung 3.4}$$

$$K = 2,1985 \cdot 10^{-9} m s \cdot \frac{l}{Gurley-Zeit} \quad \text{Gleichung 3.5}$$

$$K = 2,1985 \cdot 10^{-3} \mu m s \cdot \frac{l}{Gurley-Zeit} \quad \text{Gleichung 3.6}$$

Anhand der Umrechnung in Permeabilität ist es zudem möglich die ermittelten Gurley-Zeiten mit anderen literaturbekannten Werten vergleichen zu können.<sup>[53]</sup>

### Quecksilberporosimetrie

Anhand von mikrofluidischen Untersuchungen verschiedenen ILs soll in Kapitel 5 untersucht werden, wie sich die IL im Papier verhält. Der mikrofluidische Fluss wird u.a. vom Porenradius des Papiersubstrates beeinflusst. Demnach ist es gerade von Bedeutung eine Methode zu verwenden, die Aufschluss über die Porosität und der Porenradien liefert. In Kapitel 6 soll der Stofftransport anhand von Retentionsversuchen mit Schwermetallen in ionischer Flüssigkeit im Papiergefüge näher betrachtet werden. Da der mikrofluidische Fluss von den Papierparametern abhängt, wird möglicherweise die Retention auch von diesen Parametern maßgeblich beeinflusst. Dabei beeinflusst die Oberfläche der Substrate die IL, welche wiederum mit den transportierten Schwermetallionen in Kontakt kommen könnte. Da eine größere Substratoberfläche mehr Potential für Wechselwirkungen bietet, könnte daraus auch eine stärkere Retention resultieren.

Damit der Zusammenhang zwischen der Porengröße und des Fluidfluss, sowie der Einfluss der Größe auf die Retention der Schwermetallionen beurteilt werden kann, sind die Kenntnisse aus der Porosimetrie nötig. Dabei werden ausgewählte Papierproben mit der Quecksilberporosimetriemessung für die spätere Beurteilung untersucht. Die Quecksilberporosimetrie stellt eine geeignete Methode zur Bestimmung von Porengrößen und dessen Verteilung dar. Es kann zusätzlich noch das spezifischen Porenvolumen bestimmt werden. Diese Methode kann auch dazu eingesetzt werden, um die eigentlichen Porosität von Papierproben mit Poren im Bereich von 0,5 mm bis wenige Nanometer zu bestimmen. Deshalb wird diese Methode auch häufig für die Analyse von Papiersubstraten eingesetzt.<sup>[54-55]</sup>

Die Methode beruht auf der Tatsache, dass Quecksilber als nicht-benetzende Flüssigkeit fungiert. Es kann nur dann in Kapillarräume (im Folgenden auch als Poren bezeichnet) eindringen, sofern es von außen einem hydrostatischen Druck ausgesetzt wird. Die Porosimetriemessungen erfolgen dabei nach dem Verfahren von *Drake* und *Ritter* und unterliegen der (*DIN 66133*).<sup>[56]</sup>

Die Proben werden in ein spezielles Probengefäß, dem Penetrometer gegeben und eingewogen. Bei dieser Methode muss das Probengefäß evakuiert werden. Dadurch soll die vorhandene Luft in den Poren aus dem

System entfernt werden. Dabei besitzt das Messgerät zwei unterschiedliche Druckstufen. Die Niederdruckstation in der das Porosimeter mit Quecksilber befüllt wird. Hierdurch wird sichergestellt, dass die Probe vollständig von Quecksilber umgeben ist.

Die nächste Druckstufe ist eine Hochdruckstation des Porosimeters. Der Druck wird schrittweise von Normaldruck auf höhere Drücke mittels Hydrauliksystem erhöht. Es soll bewirkt werden, dass Quecksilber in die vorhandenen Papierporen gedrückt wird. Bei der eigentlichen Messung wird das von der Probe aufgenommene Volumen an Quecksilber in Abhängigkeit des Drucks verfolgt. Der Porenradius ( $r$ ) ist indirekt proportional zum angelegten Druck. Bei diesem Verfahren wird das sich im Messgefäß befindliche Quecksilber, in die zu untersuchenden Poren gepresst. Es besteht ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen angelegtem Druck und entsprechender Porengröße. Für diese Methode wird die Annahme getroffen, dass die Poren zylindrisch ausgebildet sind. Die Porengröße ( $r$ ) kann mittels der *Washburn*-Gleichung errechnet werden. Dabei ist der Benetzungswinkel ( $\vartheta$ ) für Quecksilber ( $140^\circ$ ). Der Druck  $p_{\text{Quecksilber}}$  stellt den Eindringdruck dar und die Oberflächenspannung ist für Quecksilber ( $\sigma$ , meist  $484 \text{ N/m}$ ).<sup>[57-58]</sup>

Der aufzuwendende Druck ist dabei umso höher, je kleiner der Porenradius ist. Unter der für die Methode vereinfachten Annahme, zylindrischer Poren besteht zwischen der auf das Quecksilber im Porenquerschnitt wirkende Kraft  $r^2\pi p$  und der in entgegengesetzter Richtung durch die Oberflächenspannung verursachte Kraft  $-2r\pi\gamma\cos\theta$ , die von *Washburn* (1921) angegebene Gleichgewichtsbeziehung wie folgt:<sup>[57-59]</sup>

$$r^2\pi p = -2r\pi\gamma\cos\theta \quad \text{Gleichung 3.8}$$

Diese Beziehung kann auch in der nachstehenden Gleichung, nach dem zu ermittelten Porenradius, umgestellt werden, unter der Hilfe der beschriebenen Parameter der *Washburn*-Gleichung.<sup>[59]</sup>

$$r = \frac{2\sigma\cos\vartheta}{p_{\text{Quecksilber}}} \quad \text{Gleichung 3.9}$$

Mit den Beiträgen der Oberflächenspannung ( $\gamma=580 \text{ mN/m}$ ) und ( $\Theta=140^\circ$ ) kann der Porenradius ( $r$ ) und dem Einpressdruck ( $p$ ) bestehende einfache Beziehung, wie folgt erhalten werden:<sup>[57-58]</sup>

$$r = \frac{7,35}{p} \quad \text{Gleichung 3.10}$$

Es wird zunächst eine druckabhängige Volumenkurve, die auch als Quecksilberintrusionskurve bezeichnet wird, in Abbildung 11, anhand eines in der Arbeit eingesetztes Eucalyptuspapier (mittlere Faserlänge  $1 \text{ mm}$ ,  $60 \text{ g/m}^2$ ) erhalten wird, dargestellt.

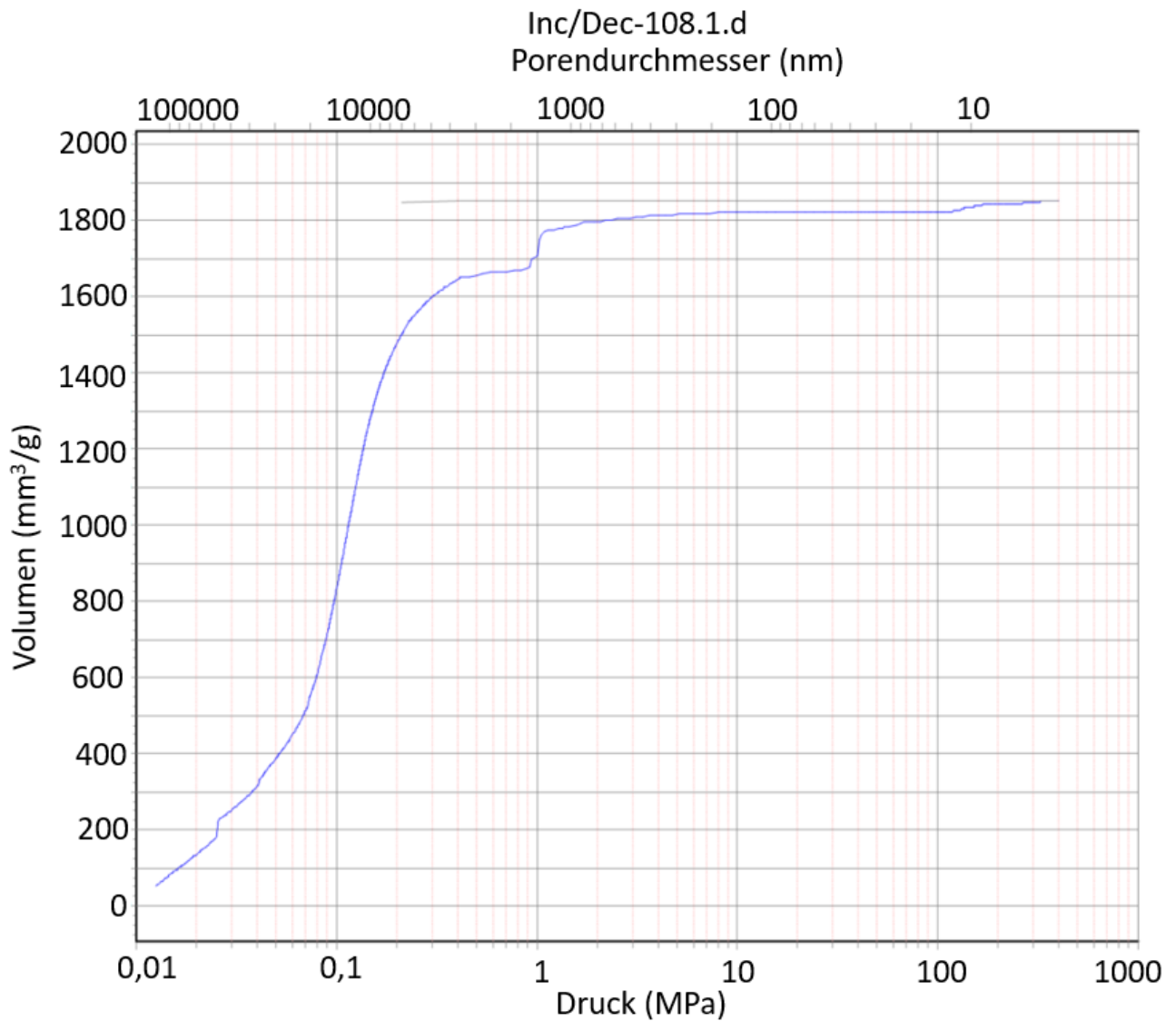


Abbildung 11: Graphische Darstellung des Quecksilbervolumens, welches mit der Änderung des äußeren Druckes in das Porensystem des eingesetzten Eucalyptuspapiers entsprechend eindringt.

Die Daten der Drücke können gemäß der voranstehenden Gleichung in Porenradius ( $r$ ) transformiert werden. Die sogenannte kumulative Porenvolumenverteilung kann dadurch erzeugt werden. Dessen Ableitung wiederum die differenzielle Porengrößenverteilung ergibt, welche in (Abbildung 12) in Rot dargestellt ist.

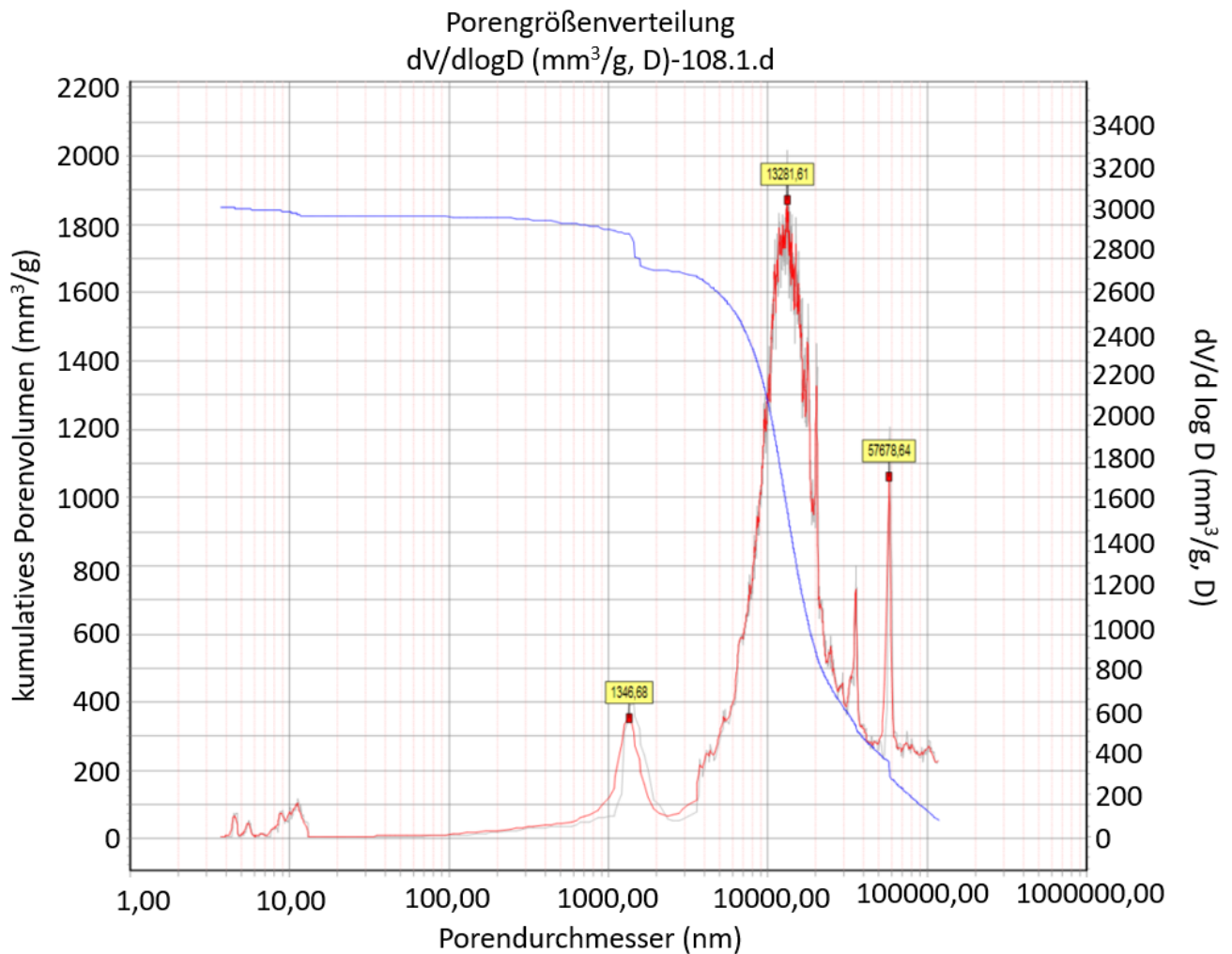


Abbildung 12: Quecksilber-Intrusionskurve mit der daraus abgeleiteten Porengrößenverteilung. Dies für eine Papierprobe mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 14  $\mu\text{m}$ .

Die Quecksilberporosimetrie ist nach wie vor aufgrund der beschriebenen Vorzüge, als konkurrenzlos anzusehen. Mittels dieser Methode können Porengrößen über mehrere Größenordnungen hinweg, bestimmt werden. Diese Methode erfasst Poren, von wenigen Nanometer bis hin zu etwa 100-500  $\mu\text{m}$ . Dies ermöglicht, die unterschiedlichen für die Mikrofluidik interessanten Poren, in Papier zu analysieren. Diese Methode weist jedoch auch ein Nachteil auf, es kann relativ weiche Materialien bei höheren Drücken deformieren. Papier kann durchaus als relativ weiches Material angesehen werden. Bei höheren Drücken können so Deformationen entstehen, und falsche Ergebnisse erhalten werden.

### Faserlänge: Fraktionierung der Faserstoffe und Charakterisierung

Fasern, unterschiedlicher Länge sind durch eine bestimmte Faserlängenverteilung charakterisiert.<sup>[43]</sup>

Aus technologischer Sicht ist es möglich, Fasern in einer Faserstoffsuspension hinsichtlich ihrer Länge aufzutrennen.<sup>[43]</sup>



Die Gewinnung der einzelnen Faserstofffraktionen erfolgt mit Hilfe mechanischer Trennelemente. Dazu werden mehrere Siebe eingesetzt, welche über unterschiedliche Maschenweiten verfügen. Dafür wird in der vorliegenden Arbeit ein Haindl-Fraktionator mit einem *McNett*-Gerät kombiniert. Der Haindl-Fraktionator kann zusätzlich für die Abtrennung von Splittern verwendet werden. In der vorliegenden Arbeit dient der Haindl-Fraktionator lediglich zum Umwälzen der Suspensionslösung, da dieser eine integrierte Membranpumpe besitzt. Das *McNett*-Gerät, bestückt mit verschiedenen Sieben, wird zur Gewinnung der in der Arbeit interessanten Faserstofffraktionen verwendet. Hieraus können unterschiedliche mittlere Faserlängen, mit zudem engen Faserlängenverteilungen, erhalten werden. Der Aufbau des verwendeten Gerätes ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt.<sup>[43]</sup>

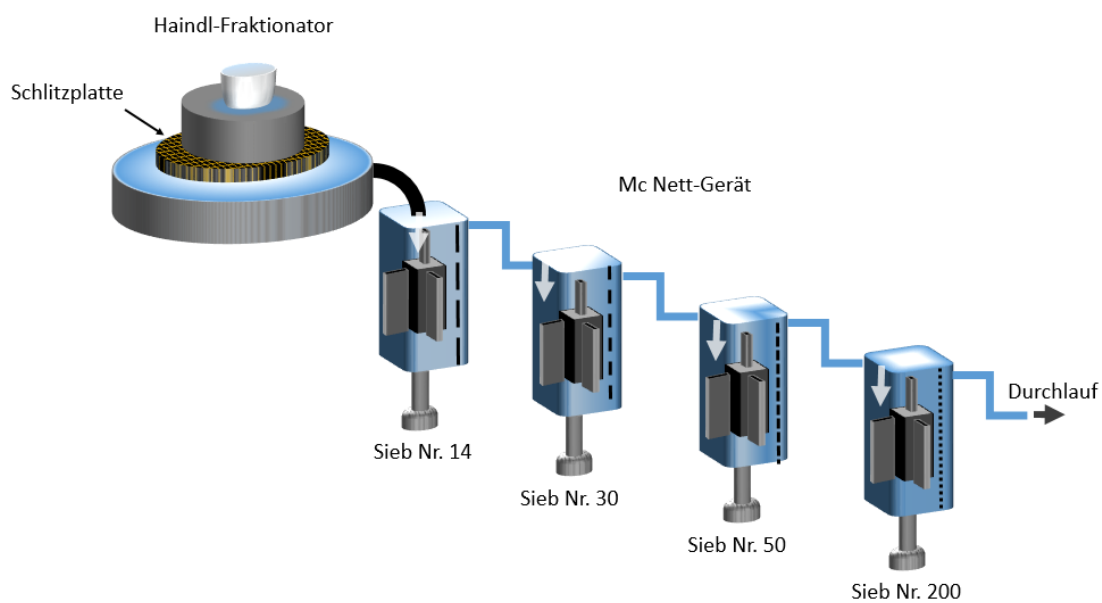


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Fraktionierung von Faserstoff mit Hilfe eines Haindl-Fraktionators und *McNett*-Geräts. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[43]</sup>

Auf eine genaue Beschreibung der Funktionsweise des Haindl-Fraktionators wird hier verzichtet und auf Fachliteratur verwiesen. Da die Funktionsweise für die vorliegende Fraktionierung nicht von Bedeutung ist. (Quellenverweis: Buch Prüfung von Papier, Zellstoff und Holzstoff Band 1).<sup>[43]</sup>

Für die Separation von Faserstoff in einzelne Fraktionen wird die Fasersuspension in den ersten von vier Behältern gegeben. Von dort aus wird die Suspension in den nachfolgenden Behältern des *McNett*-Gerätes geleitet. Jede Fraktionseinheit besitzt einen eigenen Behälter, welcher sowohl einen Zu- als auch Ablauf besitzt. Zusätzlich ein vorgeschaltetes Sieb der jeweilig wählbaren Größe. Die eingesetzten Siebe bestehen aus quadratischen Maschen mit den in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Dimensionen.<sup>[43]</sup>

Tabelle 1: Auflistung aller vorhandenen Siebe des *McNett*-Gerätes.

Lichte Maschenweite (Sollwert) mm	Drahtdurchmesser (empfohlene Wert) mm	Sieb-Nummer
1,18	0,63	14
0,6	0,4	30
0,3	0,2	50
0,075	0,05	200

Das bestimmende Maß für die zu erhaltenen Faserlängen der jeweiligen Fraktionen ist die durchschnittliche diagonale Maschenweite. Die Dauer für eine Fraktionierung beträgt etwa 20 Minuten. Nach dem Abfließen des Wassers im Haindl-Fraktionator und dem Absaugen der Fraktionsbehälter des *McNett*-Gerätes können die einzelnen Fraktionen in den Absaugtassen der vier Zellen erhalten werden. Im Anschluss können die Faserstoffe für die Herstellung von Laborblättern, unterschiedlicher mittlerer Faserlänge verwendet werden.<sup>[60]</sup>

### Faserquellung (FSP) (IL/Wasser)

Werden Zellstofffasern in Wasser eingeweicht, nehmen diese eine hohe Volumina an Wasser auf. Die Wasseraufnahme findet in den amorphen Bereichen der Cellulose, im Polyose-Lignin-Gel, als auch in den Poren der Zellwand statt. Mit zunehmender Wasseraufnahme, kommt es zur Aufweitung der amorphen Strukturen. Hierdurch wird die Faserflexibilität erhöht. Bei der Faserquellung spielt der Baustein Lignin eine entscheidende Rolle. Das Lignin in den Faserwänden behindert die Faserquellung. Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Faserstoffe durchlaufen jeweils einen Aufschluss-Prozess. Beziehungsweise vor der Blattbildung vorgeschalteten Bleichungsprozess. Die Faserflexibilität wird durch Entfernung des Lignins erhöht. Dies begünstigt eine weitere Wasseraufnahme und ermöglicht eine stärkere Quellung. Aufgrund des strukturellen Aufbaus bewirkt die Volumenzunahme hauptsächlich eine Ausdehnung in Richtung des Faserquerschnittes. Die Faserlänge wird dabei nahezu nicht verändert.<sup>[42]</sup>

Hauptsächlich quillt bei der Wasseraufnahme die  $S_2$ -Sekundärwand (Abbildung 14). Die Quellung der Cellulosefasern wird eigentlich nach außen durch die  $S_1$ -Sekundärwand behindert. Da die Faser durch einen mechanischen Prozess der Mahlung behandelt wird, kommt es teilweise zur Zerstörung dieser Sekundärwand. Eine weitere Quellung bzw. eine Expansion kann dadurch nach außen ermöglicht werden. Hierzu wird von *Milichovsky et al.* ein Modell beschrieben, dass die Mahlung von Zellstoffen vor allem als eine Veränderung der Hydratationsphäre der Cellulose verursacht.<sup>[61]</sup> Die strukturellen Änderungen des Zellstoffs spielen bei dieser Theorie der so genannten *SCHL*-Theorie (*structural changes in hydration layer*) eine geringe Rolle. Begründet

---

wird diese Theorie mit der dipolaren Struktur des Wassermoleküls. Danach gibt es für die Wassermoleküle zwei mögliche Orientierungen, sich in der Hydratationssphäre anzuordnen. Es entstehen entweder positive oder negative Potentiale an der Hydratationssphäre. Dadurch entstehen attraktive oder repulsive Kräfte zwischen den hydratisierten Cellulosestrukturen. Anhand der beschriebenen Mahlung wird so an einigen Faseroberflächen eine Gleichrichtung der Wassermoleküle bewirkt. Die Oberflächen stoßen sich dadurch ab und es kommt zu einer Quellung des Papiers.<sup>[61]</sup>

Aufgrund verschiedener Modelle, die die Quellung beschreiben, wird das Wasser in mehrere Abstufungen unterteilt. So wird von *Goring et al.* z.B. ein Modell beschrieben, bei dem die Oberfläche von Cellulosefasern die entscheidende Rolle spielt. Demnach können sich an der direkten Oberfläche der Cellulose keine Wassercluster bilden. Dies wird dadurch begründet, dass durch die Symmetrie der Cell-OH-Gruppen, keine tetraedrische Koordinationen bilden können. Demnach können diese auch nicht in die tridymitähnlichen Cluster eingebunden werden. Dieser wiederum dünnen Schicht, folgt einer weiteren Schicht, die zwar Cluster ausbilden kann, aber dies nur in gewissem Maße. Die letzte Schicht ist Wasser mit einer normalen Clusterbildung.<sup>[62-63]</sup>

Gemeinsam haben alle Definitionen, dass es einen gewissen Anteil an Wasser gibt, welcher andere Eigenschaften, als reines freies Wasser aufweist. Aus diesem Grund wird es als gebundenes Wasser bezeichnet. Das Wasser, welches eine normale Clusterbildung bewirkt, wird als freies Wasser bezeichnet. Dabei werden diese beiden Arten noch in mehrere Stufen unterteilt:<sup>[62-63]</sup>

- |  |
|--|
| <ol style="list-style-type: none"><li>I. Non freezing bound water (<math>W_{nf}</math>): (Primär gebunden/ Sekundär gebunden)</li><li>II. Freezing bound water (<math>W_f</math>)</li><li>III. Freies Wasser</li></ol> |
|--|

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Faserquellung wird von *Froix und Nelson et al.* beschrieben. Für die Aufnahme von Wasser durch Cellulose wird davon ausgegangen, dass die trockene Cellulose, die Feuchtigkeit ausgesetzt wird, sich zunächst starke H-Brücken zu den nicht abgesättigten OH-Gruppen der Cellulosestränge mit den Wassermolekülen ausbilden.<sup>[63]</sup> Im Zuge dieser Phase ist keine Quellung der Faser zu beobachten. Dabei setzt sich die Wasseraufnahme solange fort, bis alle nicht an intercellulosischen H-Brücken beteiligten OH-Gruppen mit Wassermoleküle angelagert haben.<sup>[63]</sup> Das Wasser, das sich in diesem Verlauf an die Faser adsorbiert, wird als primär gebundenes Wasser bezeichnet. Bei weiterer Feuchtigkeitsaufnahme, beginnt die Faser dann zu quellen. In diesem Schritt wird so viel Wasser aufgenommen, bis die amorphen Bereiche der Fasern abgesättigt sind. Die Faser quillt dabei immer weiter auf. Hierdurch entstehen weitere Hohlräume. Das Wasser, das so an die innere Oberfläche der amorphen Phase gebunden wird, stellt sekundäres Wasser dar.<sup>[63]</sup> Der Aufbau der Faserwand und deren Bezeichnung sind der nachstehenden Abbildung 14 zu entnehmen.<sup>[42]</sup>

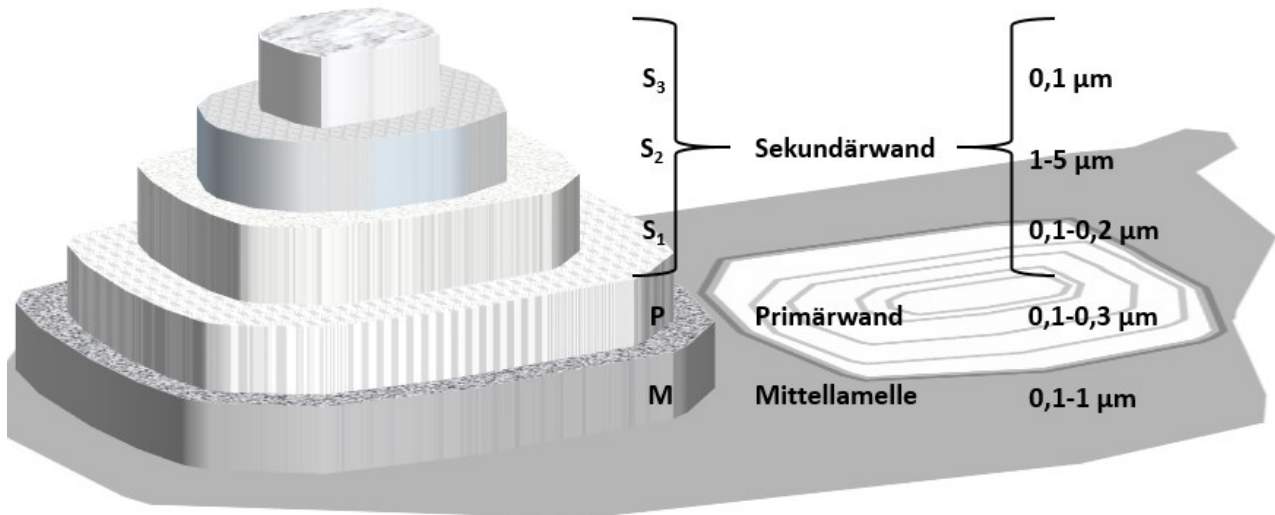


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der Faserwand aus Mittellamelle, Primärwand und den Sekundärwänden. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[42,64]</sup>

Werden die Fasern weiteren Mengen Wasser ausgesetzt, füllt das zusätzliche Wasser die Poren und Hohlräume, bis der sogenannte Fasersättigungspunkt (FSP) erreicht ist.

Der Quellzustand der Cellulosefasern kann so auch durch den FSP oder auch als Sättigungspunkt bezeichnet, beschrieben werden. Dieser beschreibt die maximal mögliche Wasser-Assoziation der Cellulosefasern. Dieses Wasser und das Wasser, das nach Erreichen des Sättigungspunktes in das Lumen eindringt, wird als freies Wasser bezeichnet. Der Fasersättigungspunkt setzt sich aus dem Gewicht des von der Faser aufgenommenen Wassers im Verhältnis zur trockenen Faser zusammen. In Gleichung 3.11 wird der Zusammenhang dargestellt.<sup>[65]</sup>

$$FSP = \frac{m_{H_2O(g)}}{m_{\text{trockene gequollene Faser}(g)}} \quad \text{Gleichung 3.11}$$

Das Wasser in Gleichung 3.11 wird als gebundenes Wasser bezeichnet und besitzt interessante Eigenschaften. Es gefriert nicht und ist nicht für gelöste Salze zugänglich.<sup>[66]</sup>

Eine weitere Größe zur Beurteilung des Quellzustandes ist das Wasserrückhaltevermögen (WRV). Die dazugehörige Gleichung ist wie folgt dargestellt.<sup>[66]</sup>

$$WRV(\%) = \frac{m_{\text{feuchte Fasermaterial}} - m_{\text{trockene Fasermaterial}}}{m_{\text{trockene Fasermaterial}}} \quad \text{Gleichung 3.12}^{[66]}$$

In dieser Arbeit wird diese Methode in nachfolgenden Kapiteln auf ionische Flüssigkeiten angewandt. Das Quellverhalten von Papier mit ILs soll so näher untersucht werden. Dabei unterteilt man Wasser in unterschiedliche Bereiche.<sup>[66]</sup>

- **innerhalb der Zellwand**
- **zwischen den Fasern**
- **im Lumen**
- **Fibrillenoberfläche**

Physikalisch gesehen, unterliegt Wasser in der Fasernähe einer Vielzahl an unterschiedlichen Mechanismen. Dazu zählt die Oberflächenadsorption, als auch die Kapillarkondensation. Das Wasser kondensiert an den konkav gekrümmten Oberflächen. Außerdem ist der physikalische Mechanismus der Quellung der Cellulosefaser mit einzubeziehen. Dieser beruht auf dem Osmose-Effekt. Das Wasser, dass sich innerhalb der Zellwand, dem Lumen oder auf der Fibrillenoberfläche befindet, wird als gebundenes Wasser angesehen.<sup>[67-68]</sup>

Die Quellung der Faser wird insbesondere durch die Carboxylgruppen, der Hemicellulose ausgelöst. Diese interagieren mit den im Wasser befindlichen Ionen. In dieser Arbeit wird auch eine ionische Flüssigkeit eingesetzt, die in gewissen Anteilen mit Wasser versetzbar ist. Dieses Phänomen ist geradezu interessant und wird dementsprechend näher betrachtet. Die IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>], mit den vorliegenden Ionen [HBET]<sup>+</sup>, [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, ist zu (15-Gew.) % mit Wasser angereichert. Diese liegt bei Raumtemperatur flüssig vor. Die vorliegenden Ionen der IL können so einen Ladungsgradienten in der Faserumgebung bewirken. Dieser Gradient fördert den beschriebenen Osmose-Effekt. Dies kann wiederum eine Quellung der Fasern bewirken.<sup>[69]</sup>

Die Abbildung 15 zeigt schematisch, welche Auswirkungen die unterschiedlichen Faserquellungen auf die Dimension der Faser bewirken. Dabei lagern stark gequollene Fasern das Wasser innerhalb, als auch außerhalb der Fasern an. Hierdurch wird dessen Dimension signifikant geändert. Der Faserdurchmesser kann sich in der Größenordnung von etwa 40-45 % ändern. Hingegen findet in Längsrichtung der Faser etwa nur 1 % Änderung der Größenordnung statt.<sup>[70]</sup>



starke Faserquellung



geringe Faserquellung

Abbildung 15: Schematische Darstellung von (links) stark gequollener Faser, (rechts) Faser die nur gering gequollen ist. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[70]</sup>

Zudem bewirkt die Quellung der Faser eine Flexibilisierung der Fasern im Papier, wodurch die Papierfestigkeit beeinflusst werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird auf den Zusammenhang zwischen dem Quellzustand der Faser und der Festigkeit von Papier nicht näher eingegangen.<sup>[71]</sup>

### 3.3 Ionische Flüssigkeiten

Per Definition sind ionische Flüssigkeiten geschmolzene organische oder anorganische Salze. Diese besitzen einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C. Der niedrige Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeiten ist auf ihre niedrige Gitterenergie zurückzuführen. Dies ist eine Folge davon, dass Ionen so schlecht koordiniert sind. Dadurch können sie unter 100 °C, zum Teil bei Raumtemperatur (Raumtemperatur ionische Flüssigkeiten, RTILs), flüssig vorliegen. Dazu sind delokalisierte Ladungen nötig und mindestens ein Ion. Basierend auf einem organischen Molekül, damit die Bildung eines stabilen Kristallgitters verhindert wird. Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Flüssigkeiten, die diese Merkmale veranschaulichen.<sup>[35]</sup>

In der nachstehenden Abbildung 16 sind einige gängigen Kationen, sowie Anionen, welche eine schwache Koordinierung des Kristallgitters bewirken, dargestellt. Dabei kommen als Kationen meistens große, asymmetrische Ammonium-, Phosphonium-, oder auch N-heterozyklische Kationen in Frage. Als entsprechendes Gegenion werden typischerweise anorganische Anionen eingesetzt. Hierunter zählt das in der vorliegenden Arbeit primär eingesetzte Anion  $\text{NTf}_2^-$ , das in der Abbildung 16 gezeigt wird.<sup>[36-37]</sup>

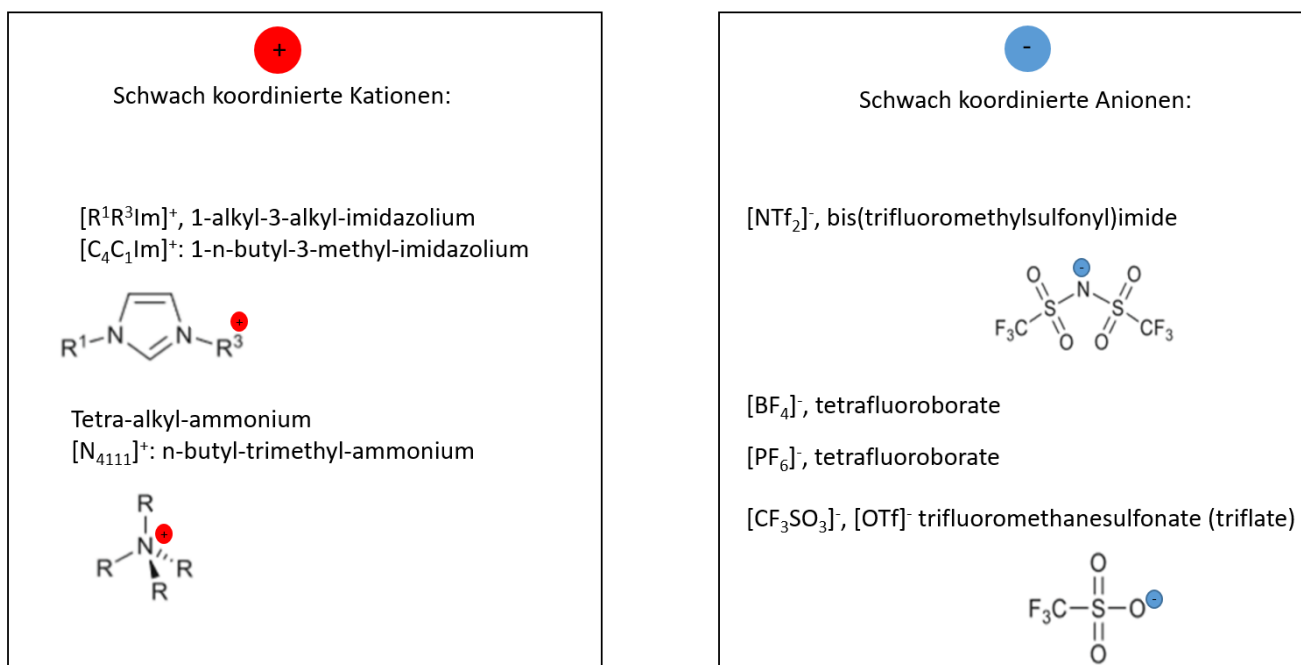


Abbildung 16: Typische Kationen und Anionen, die für ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[36-37]</sup>

---

Zudem werden ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids), als Salze bezeichnet. Diese stellen eine neue, außergewöhnliche Klasse an Lösungsmittel dar. Bereits im Jahre 1914 wird von *Walden et al.* von einer Flüssigkeit, eine ionische Flüssigkeit, welche bei Raumtemperatur flüssig ist (*room temperature ionic liquid*, RTIL) erwähnt, Ethylammoniumnitrat.<sup>[72]</sup> Dieses Salz hat die besondere Eigenschaft, dass es bei Raumtemperatur flüssig vorliegt. Einen Schmelzpunkt von gerade nur 12 °C besitzt. Dabei entdeckt *Walden et al.* die neue Stoffklasse unbewusst. Später wird sie als ionische Flüssigkeit bezeichnet.<sup>[72]</sup> Bis zu diesem Zeitpunkt konnte noch nicht davon ausgegangen werden, dass Ionen bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit bilden können, sofern diese nicht in einem molekularen Lösungsmittel verdünnt werden. Eine hinreichende Definition der Stoffklasse liefert *Peter Wasserscheid*.<sup>[73-74]</sup>

Dabei werden ionische Flüssigkeiten durch drei grundlegenden Kriterien charakterisiert:<sup>[73]</sup>

- |      |  |
|------|--|
| I.   | Sie sind nur aus Ionen aufgebaut.  |
| II.  | Sie besitzen ein Schmelzpunkt unter 100 °C.  |
| III. | Besitzen einen niedrigen Dampfdruck unterhalb ihrer thermischen Zersetzungstemperatur. |

Jedoch ist dies eine sehr offene Definition und auch eine nicht fest vorgeschriebene Definition. Zum Teil können so auch Substanzen mit einem höheren Schmelzpunkt von 100 °C als IL bezeichnet werden. Beispielsweise werden in Japan nur Salze, als ILs bezeichnet, die einen tatsächlichen Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur besitzen.<sup>[73-75]</sup>

### **Aufbau und Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten**

Generell setzen sich ionische Flüssigkeiten aus einem Kationen und Anionen zusammen. Dabei nehmen *Plechova* und *Seddon et al.* an, dass etwa eine Million einfache ILs synthetisiert werden können. Es besteht dabei eine nahezu unbegrenzte Möglichkeit, diese Ionen zu kombinieren.<sup>[74-76]</sup>

Abhängig von den jeweils eingesetzten Kationen und Anionen, können die physikalisch- und chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten variieren. Auf der Seite der Kationen kommen eine Vielzahl an unterschiedlichen organischen Ionen in Frage. Dabei werden meist große, asymmetrische Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, oder N-heterozyklische Kationen eingesetzt. Diese Kationen weisen schwache intermolekulare Wechselwirkungen, bei geringen Ladungsdichten auf. Als Anionen werden dahingegen meist anorganische Anionen eingesetzt. Das in der vorliegenden Arbeit primär eingesetzte  $\text{NTf}_2^-$ , aber auch  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{OTf}_2^-$  werden meist in Arbeiten eingesetzt. Es können auch größere organische Anionen in Frage kommen.<sup>[74-76]</sup> Dabei reichen die Wechselwirkungen von schwachen, unspezifischen und isotropen Kräften, wie zum Beispiel Van-der-Waals, bis hin zu starken Colomb-Kräften, aber auch Wasserstoffbrückenbindung und auch

Halogenbrückenbindung, Dipol-Dipol, Elektronenpaar-Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen. Durch diese Variation gibt es theoretisch, eine Vielzahl an Möglichkeit für ionische Flüssigkeiten. Diese Vielfalt an verschiedenen Kräften, ermöglicht eine gezielte Feinabstimmung von ionischen Flüssigkeiten nach entsprechender Anforderung und Einsatzgebiet.<sup>[72,75,77-79]</sup>

Damit eine ionische Flüssigkeit einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C besitzt, sollte diese nach den nachstehenden Kriterien möglichst designt werden:<sup>[80]</sup>

- Kationen und Anionen einfach geladen für eine möglichst geringe Coulomb-Wechselwirkung
- Ladung gleichmäßig über die Ionen delokalisiert zur zusätzlichen Verringerung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen der ILs
- Ionengröße, dabei führen zu kleine Ionen zu geringem Abstand, wohingegen zu große zu einer Schmelzpunkterhöhung durch van-der-Waals-Kräfte führen
- Einsatz von sterisch anspruchsvollen Ionen, höherer Ionenabstand dadurch Verringerung der Coulomb-Wechselwirkung
- Vermeidung von symmetrischen Ionen, möglichst keine dichten und regelmäßigen Kristallstrukturen
- Gerichtete Wechselwirkungen verhindern, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kationen und Anionen

Abgesehen vom geringen Schmelzpunkt, weisen ionische Flüssigkeiten einen sehr geringen Dampfdruck auf.

So hat das Interesse an ionischen Flüssigkeiten mit der Vielzahl an Eigenschaften und Möglichkeiten, Ende des letzten Jahrhunderts sprunghaft zugenommen.<sup>[81-82]</sup>

Diesbezüglich sind einige Übersichtsartikel veröffentlicht, die die physikalischen-chemischen Eigenschaften, wie beispielsweise die Schmelz- als auch Zersetzungspunkte, Dichte, Oberflächenspannung aber auch Viskosität, Leitfähigkeit, Löslichkeitseigenschaften, Polarität näher betrachten.<sup>[83]</sup> Diese können insbesondere in Anwendungen, wie Katalyse- und Extraktions- aber auch Separationsprozessen eingesetzt werden. Das große Interesse an ionischen Flüssigkeiten begründet sich aus ihren Möglichkeiten. Diese beispielsweise als umweltfreundlichen Ersatz für organische Flüssigkeiten einzusetzen, aufgrund des vernachlässigbaren Dampfdrucks. Sie sind nicht entflammbar, bei zudem interessanten Eigenschaften. So erzeugen im Gegensatz zu konventionellen Lösungsmittel ILs, keine Luftverschmutzung durch Verdunstung.<sup>[83]</sup>

Hieraus ergeben sich auch Probleme. Eine einfache Aufreinigung der ionischen Flüssigkeit über Destillation ist so nicht möglich. Die Synthese einer IL stellt meist einen aufwendigen Prozess dar. Dennoch lassen sich leicht flüchtige Verunreinigungen, wie Wasser aber auch Isopropanol durch Evaporierung leicht entfernen.<sup>[84-85]</sup>

Ein Übersichtsartikel von *Ranke et al.* aus dem Jahre 2007, betrachtet die Vorteile der ILs aus einem anderem Blickwinkel aber auch kritisch. Ionische Flüssigkeiten werden meist als „grüne Lösungsmittel“ bezeichnet, jedoch



---

weisen sie eine nicht unerhebliche Giftigkeit auf. Diese können aufgenommen werden und neigen zur Bioakkumulation in der natürlichen Umgebung.<sup>[86-90]</sup>

In neueren Veröffentlichungen wird der Umweltaspekt differenzierter und fokussierter betrachtet. Es wird vielfach darauf hingewiesen, dass ILs keineswegs nur grüne Lösungsmittel sind. Für einen differenzierten Blick auf die Einflüsse der Substanz auf die Umwelt, bedarf es dafür genauere Untersuchungen.<sup>[75,89-90]</sup>

Erste Erkenntnisse ergeben sich aus der Bestimmung einzelner Parameter, wie beispielsweise der akuten Zelltoxizität.

In den 1980er-Jahren werden ionische Flüssigkeiten von *Osteryoung* und *Wilkes et al.*, als nicht- wässrige, polare Solventen, sowohl für die Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen verwendet. In denen werden auch elektrochemische Studien, als auch spektroskopische und komplexchemische Experimente durchgeführt.<sup>[78,91]</sup>

Ionische Flüssigkeiten, die schon bei Raumtemperatur flüssig sind (*room temperature ionic liquid*, RTILs), wie z.B. Alkylpyridinium-Chloroaluminate sind schon seit den 50er-Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt. Der Durchbruch ist jedoch erst durch die Entdeckung von Chloraluminat-basiertes RTILs mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumkationen [EMIM]<sup>+</sup> in den 1980er-Jahren durch *Wilkes et al.* in der Forschungsaktivität in diesem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten gekommen.<sup>[81]</sup> Ionische Flüssigkeiten des zuletzt genannten Typs, weisen interessante Eigenschaften auf. Diese besitzen einen größeren Liquidusbereich, als auch ein größeres elektrochemisches Fenster von >3.0 V und sind deshalb aus elektrochemischer Sicht von großem Interesse.<sup>[92-93]</sup>

### **Aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten (TSILs)**

Eine besondere Untergruppe der ionischen Flüssigkeiten, stellen die aufgabenspezifischen Flüssigkeiten (*task-specific-ionic liquids*) dar. Diese werden auch als „*designer solvents*“ bezeichnet. Die Gruppe von *Davis* führte diese bedeutende Untergruppe der ILs ein.<sup>[94]</sup>

Definitionsgemäß enthalten die von *Davis et al.* beschriebenen TSIL's eine funktionelle Gruppe. Diese sind an den Kationen oder Anionen oder auch an beiden kovalent gebunden. Ansonsten sind sie mit konventionellen ILs vergleichbar. Dies führt dazu, dass diese Salze mit in Lösung anwesenden Substraten, auf eine spezifische Art und Weise eine Wechselwirkung eingehen können. Für diese spezifische ILs besteht bereits eine Vielzahl an Anwendungen. In Separationsprozessen, als auch Katalyse und in der Elektrochemie, sowie Synthese finden diese Anwendung. Dazu zählt z.B. auch der Einsatz dieser ILs, als löslicher Träger. In dieser Dissertation werden diese auch als lösliche Träger für Schwermetallionen in Mehrphasenreaktionen und für erste elektrochemische Detektionen verwendet. Zweck dieser Anwendung in diesem Bereich besteht darin, eine hohe Aktivität, sowie eine leichte Rückgewinnung des geträgerten Agens zu realisieren.<sup>[35,95-96]</sup>

---

## **Ionische Flüssigkeit [HBET]- und [BMIM]-[NTf<sub>2</sub>] im Vergleich**

In dieser Arbeit werden zwei, für die spätere Anwendung vielversprechenden ionische Flüssigkeiten, eingehend untersucht. Einerseits das kommerziell erhältliche [BMIM] [NTf<sub>2</sub>]. Andererseits, das aufgrund seiner besonderen thermischen Eigenschaft (UCST) ausgewählte [HBET] [NTf<sub>2</sub>]. Die chemische Bezeichnung der Salze findet anhand der offiziellen IUPAC-Nomenklatur statt. Diese Namen sind meist sehr lang und werden, wie in der vorliegenden Arbeit entsprechend abgekürzt. Dies wird anhand der ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] verdeutlicht. Die dazugehörige vollständige Bezeichnung lautet 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid. Dabei steht das B für den Butylrest und das MIM für den Methylimidazoliumgrundkörper.

Im Folgenden werden die für diese Arbeit besonders interessanten und relevanten Eigenschaften der Fluide beschrieben. Es wird auf das Phasenverhalten der beiden ionischen Flüssigkeiten bei Raumtemperatur, als auch bei höherer Temperatur [HBET] [NTf<sub>2</sub>] eingegangen. Die Parameter, die für das übergeordnete Ziel entscheidend sind und die Wahl der ILs begründet.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist das Fluidverhalten von ionischen Flüssigkeiten im Papiergefüge, sowie das Retentionsverhalten von Schwermetallionen, in Papier besser zu verstehen.

Dies soll auch als Grundlage für eine spätere elektrochemische Analyse in der IL-Phase dienen.

Grundlage ist die selektive Anreicherung von Schwermetallen aus der wässrigen Lösung in die IL. Dieses Verhalten wird bereits im bulk anhand von Extraktionsversuchen verschiedener Metalle näher untersucht.<sup>[97]</sup>

Die (Flüssig-Flüssig)-Extraktion wird mit dem Lösungsmittelsystem [HBET][NTf<sub>2</sub>]-H<sub>2</sub>O auf das Extraktionsverhalten hin betrachtet (Abbildung 17). Dazu wird das Gemisch aufgrund des zuvor beschriebenen thermischen Phasenverhaltens (UCST) bei 55 °C auf 65 °C erhitzt. Hierdurch wird eine homogene Vermischung gewährleistet. Nach einer Abkühlung auf Raumtemperatur wird die wässrige Phase auf den Metallionengehalt hinsichtlich untersucht. In Abbildung 17 sind die Ergebnisse der Extraktionsversuche mit verschiedenen Metallionen gezeigt. Am Beispiel von In<sup>3+</sup> ist eine fast vollständige Extraktion aus der wässrigen Phase zu erkennen. Ein nur sehr kleiner Anteil an Metallionen verbleibt in der wässrigen Phase.<sup>[97]</sup>

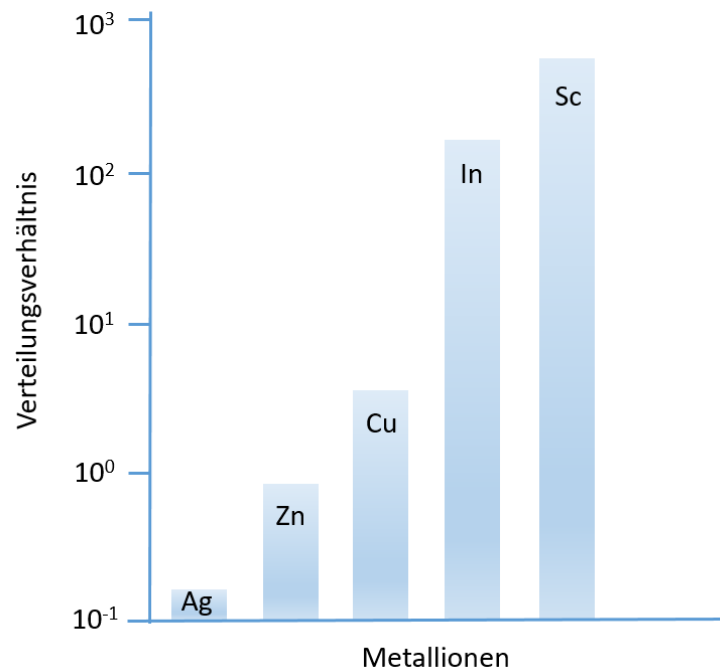


Abbildung 17: Grafische Darstellung des Verteilungsverhältnisses für die Extraktion verschiedener Metallionen. Bis(trifluormethylsulfonyl)imidazoliumsalz mit Betain als Grundstruktur als Extraktionsmittel, für das [HBET][NTf<sub>2</sub>]-Wassersystem unter homogenen (Flüssig-Flüssig)-Extraktionsbedingungen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[97]</sup>

Als geeignetes IL wird u.a. protoniertes Betain-Bis(trifluormethan)sulfonimid [HBET] [NTf<sub>2</sub>] gewählt. Es vereint zwei entscheidende Eigenschaften:<sup>[97]</sup>

- I. Es extrahiert Metallionen aus wässriger Phase mit unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten, was eine diskriminierende Anreicherung ermöglicht (Abbildung 18)
- II. Es ist ein direkter elektrochemischer Nachweis von Metalloxiden im sub-ppb-Bereich möglich
- III. Darüber hinaus ermöglicht diese IL für den ersten Extraktionsschritt ein leichtes und intensives Durchmischen, sowie eine Phasentrennung, da oberhalb der oberen kritischen Lösungstemperatur (USCT) von 55 °C eine homogene Mischung auftritt und unterhalb eine Phasentrennung induziert wird.<sup>[97]</sup>

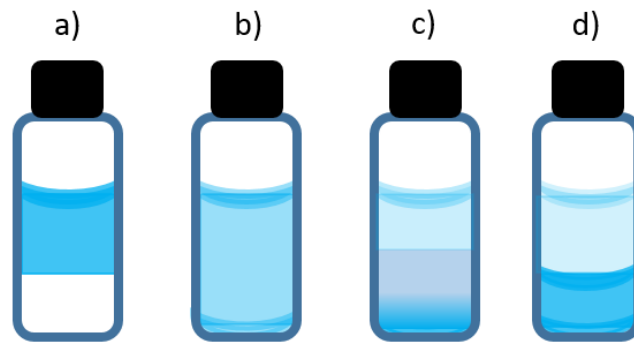


Abbildung 18: Schematische Darstellung zur Verfolgung eines thermischen Extraktionsversuches von (a-d). Homogene (Flüssig-Flüssig)-Extraktion von Cu<sup>2+</sup>-Ionen (blau) aus einer wässrigen Lösung mit dem Extraktionsmittel [HBET][NTf<sub>2</sub>]. (a) Vor der Extraktion Cu<sup>2+</sup> in der wässrigen Phase blau (oben), (b) oberhalb der (USCT) 60°C einphasig, (c) Abkühlung es bildet sich erneut die Phasen-Separation aus, (d) Raumtemperatur nach Absetzzeit. Die wässrige Phase ist die obere Schicht und die IL die untere Schicht. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[97]</sup>

Eine weitere in der Arbeit näher untersuchte ionische Flüssigkeit ist [BMIM][NTf<sub>2</sub>]. Diese ist kommerziell erhältlich. Die Struktur von [BMIM][NTf<sub>2</sub>] ist in Abbildung 19 unterteilt in dessen Ionen dargestellt.

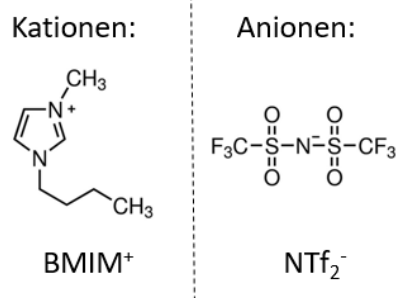


Abbildung 19: Darstellung der Struktur von der ionischen Flüssigkeit [BMIM][NTf<sub>2</sub>], mit dem Kationen [BMIM]<sup>+</sup> und dem Anionen (1-methyl-4-cyanopyridinium)[NTf<sub>2</sub>].

Diese ionische Flüssigkeit ist bei Raumtemperatur flüssig (RTIL). Die IL besitzt zudem einzigartige Eigenschaften, abgesehen vom dem vernachlässigbaren Dampfdruck. Der Vorteil dieser imidazolbasierten ionischen Flüssigkeit liegt in ihrer Hydrophobizität und Nichtmischbarkeit mit Wasser. Dies ermöglicht eine Extraktion von Schwermetallionen bei Raumtemperatur. Gleichzeitig ist die wässrige-, von der IL-Phase getrennt. Zudem weist [BMIM][NTf<sub>2</sub>] eine im Vergleich zu anderen untersuchten ionischen Flüssigkeiten eine geringe Viskosität und Dichte auf. Dabei begrenzt eine hohe Viskosität der ILs, die damit einhergehende Verlangsamung des Transportes von Metallionen in der Flüssigkeit.<sup>[98-99]</sup>

---

## IL-Oberflächen Interaktion

Es gibt Möglichkeiten die Struktur der IL bulk-Phase zu beeinflussen und Einfluss auf die Selbstorganisation der Ionen zu nehmen. Die Wechselwirkung zwischen der IL und einer festen Oberfläche, wie es bei Papier der Fall ist, ist geradezu interessant, näher zu betrachten. Hierbei kann durch die Selbstorganisation der Ionen der vorliegenden ILs in unmittelbarer Nähe zur Feststoff-Grenzfläche, durch die IL-Oberflächenwechselwirkung beeinflusst werden. Im Allgemeinen organisieren sich die Ionen in lamellenförmigen Schichten an der Festkörper-IL-Grenzfläche. Dies wird dadurch verursacht, dass sich die Grenzfläche an der bereits vorhandenen Morphologie in der IL-Phase ausrichtet. Vergleichbar ist dies mit wässrigen Tensiddispersionen. Die Ionen-Anordnung ist hier eng verwandt. Diese ist jedoch geordneter als die reine bulk-Phase, da die Wechselwirkungen zwischen der ionischen Flüssigkeit mit der Oberfläche einen organisierenden Effekt haben. Die Hauptmerkmale, die die Selbstorganisation beeinflussen sind auf der Seite der Oberfläche, dessen Ladung (positiv/negativ/neutral), die Polarisierbarkeit. Die Topologie spielt seitens der Oberfläche auch eine entscheidende Rolle. Ob diese eher glatt oder rau, gekrümmt oder flach ist oder Oberflächendefekte aufweist. Dies ist gerade mit Bezug zu Papier ein ubiquitärer Punkt. Dabei kann schon das Aufschlussverfahren des Fasermaterial, die Behandlung des Faserstoffes eine entscheidende Rolle spielen. Die Mahlung kann auch dazu führen, dass Fasern stärker gekrümmt oder gestaucht, wie auch gekürzt werden. So können Papiere unterschiedlicher Fasern entstehen. Außerdem wird die Selbstorganisation von der Kristallinität und Porosität beeinflusst. Ein weiterer Faktor ist die Reaktivität. Inwieweit Ionen austauschbar sind bzw. auch ganze Gruppen. Diese Oberflächeneigenschaften können mehr oder weniger stark berücksichtigt werden, auch sogar bei Papiersubstraten.<sup>[100-101]</sup>

### 3.4 Grundlagen der Papiermikrofluidik

Wenn ein Flüssigkeitstropfen mit Papier in Kontakt gebracht wird, treten vier Hauptphänomene auf. Diese können den Transport und dessen Verteilung in Richtung eines Gleichgewichtszustands bewirken. Demnach ist der Transport eines Fluids im Papiergefüge ein komplexer Prozess. Nicht nur der Transport, sondern auch in erster Instanz das Phänomen der Benetzung der Fasern spielt eine Rolle. Zweitens absorbiert das Papier das Tröpfchen und saugt es durch Kapillarwirkung auf, sowie die Verdampfung des Fluids als auch Diffusionsvorgänge. Der Zeitrahmen dieser Phänomene weist eine breite Variation auf. Mit der Benetzung in Sekunden, Absorption von Sekunden bis Minuten und die Verdunstung und Flüssigkeitsdiffusion im zeitlichen Rahmen von Minuten bis Stunden.<sup>[102]</sup>

Sobald das Fluid mit der Oberfläche des Papiers in Kontakt kommt, benetzt im ersten Schritt das Fluid die Oberfläche. Inwieweit das Fluid die Oberfläche der Faser benetzt kann physikalisch mittels Kontaktwinkel bestimmt werden. Ein Modell, welches die dynamische Benetzung von Papieren mit wässrigen Fluiden beschreibt, ist das von *Hofmann-Tanner*. Die in diesem Modell beschriebene Gleichung, stellt eine Proportionalität zwischen der Kapillarzahl ( $Ca$ ) und des Kontaktwinkels für die Benetzung her und stellt sich wie folgt dar:<sup>[102]</sup>

$$\theta_E^3 - \theta_{(t)}^3 \propto Ca \quad \text{Gleichung 3.13}$$

Dabei ist  $\theta_{(t)}$  der momentane Kontaktwinkel, der von einem Fluid der Viskosität  $\mu$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$  gebildet wird und mit der Geschwindigkeit  $u$  sich bewegt,  $\theta_E$  stellt dabei den Gleichgewichtskontaktwinkel dar.<sup>[102-103]</sup>

Der Kontaktwinkel  $\theta_E$  ist der durch die *Young*-Gleichung beschriebene statische Kontaktwinkel. Im Gleichgewicht mit der Oberflächenspannung, der Faser und Dampf  $\gamma_{sv}$ , als auch noch die Oberflächenspannung zwischen der Faser und des Fluids  $\gamma_{sl}$ . Die Oberflächenspannung zwischen der Fluiden und der Gasphase wird durch  $\gamma_{lv}$  definiert.<sup>[103]</sup>

$$\gamma_{sv} = \gamma_{lv} \cos \theta_E + \gamma_{sl} \quad \text{Gleichung 3.14}$$

Die Kapillarzahl ( $Ca$ ) wird durch den Quotienten aus der Viskosität und der Benetzungsgeschwindigkeit mit der Oberflächenspannung, wie in der nachstehenden Gleichung dargestellt wird, definiert.<sup>[103]</sup>

$$Ca = \frac{\mu * u}{\gamma} \quad \text{Gleichung 3.15}$$

So führt eine hohe Viskosität  $\mu$ , wie es bei ionischen Flüssigkeiten wie [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] mit einer Viskosität von (48,8 mPa•s) im direkten Vergleich zu Wasser (0,891 mPa•s) bei Raumtemperatur der Fall ist, oder auch andere

ionische Flüssigkeiten, die zum Teil hoch Viskos sind, wie das [BmPyr] [NTf<sub>2</sub>], im Vergleich zu reinen wässrigen Systemen zu hohen Kapillarzahlen. Eine niedrige Oberflächenspannung zwischen dem Fluid und der Gasphase  $\gamma$  sorgen für eine niedrigere Benetzungsgeschwindigkeit u.<sup>[103]</sup>

Nach der Benetzung des Papiers mit dem Fluid, ist der nächste Schritt der kapillargetriebene Fluidtransport der Flüssigkeit innerhalb des Papiergefüges. Dieser kann zwischen einigen Sekunden bis hin zu mehreren Minuten dauern. Unter dem Transport der Kapillar getrieben ist, wird ein Vorgang beschrieben, welcher aus den kohäsiven Fluidkräften bspw. der Oberflächenspannung und auf der anderen Seite adhäsiven Kräften zwischen den Fasern und des Fluids resultieren.<sup>[104]</sup>

Die eigentliche Kraft, die den Transport der Flüssigkeit beschreibt, wird Kapillardruck  $p_k$  genannt. Dieser entsteht an der Phasengrenze zwischen (Fest-Flüssig), da die Flüssigkeit und das Papier verschiedene Oberflächenenergien aufweisen. So kann ein Fluidfluss beobachtet werden, sobald die Adhäsion der Fluid-Moleküle mit der Feststoffphase höher ist als die Anziehungskräfte der Fluidmoleküle miteinander. Die *Young-Laplace*-Gleichung drückt den Kapillardruck wie folgt aus:<sup>[105]</sup>

$$p_k = p_{nb} - p_b = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad \text{Gleichung 3.16}$$

Beim Fluidtransport durch die Papierzwischenräume des Radius ( $r$ ) kann das Fluid als benetzend angesehen werden ( $b$ ), und die Gasphase als nicht benetzendes Fluid ( $nb$ ) angesehen werden (Abbildung 20).<sup>[105]</sup>

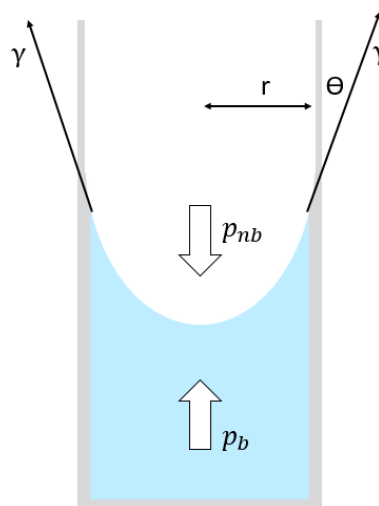


Abbildung 20: Darstellung des Meniskus bei Kräftegleichgewicht an der Flüssigkeitsfront in einer Kapillaren. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[105]</sup>

Dabei wird der Flüssigkeitstransport auch meist vereinfacht mit der *Lucas-Washburn*-Gleichung beschrieben, da dazugehörige Model wird im nachstehenden Absatz beschrieben.

## Lucas-Washburn-Modell

Die *Lucas-Washburn*-Gleichung wird zur Beschreibung des Zeitgesetzes für das Eindringen eines Fluids in ein poröses Material angewendet. Das Modell beschreibt das poröse Material als Bündel von parallel angeordneten Kapillaren, die entsprechend der Benetzungsverhältnisse und der Viskosität von einer Flüssigkeit befüllt werden können.<sup>[105-107]</sup>

Die *Washburn*-Gleichung gründet auf einer Zusammenführung des *Hagen-Poiseuille'schen* Gesetzes mit der *Young-Laplace*-Gleichung.<sup>[105-107]</sup>

Das Volumen einer Flüssigkeit, dass durch eine Röhre der Länge ( $h$ ) fließt, ist direkt proportional zum Druckunterschied ( $\Delta p$ ) und zum Radius der Röhre, ( $r$ ), in vierter Potenz und umgekehrt proportional zur Viskosität ( $\eta$ ) der Flüssigkeit und der Röhrenlänge ( $h$ ).<sup>[105-107]</sup>

$$\dot{V} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta h} \quad \text{Gleichung 3.17}$$

Dabei kann der Volumenstrom auch als  $dh/dt$  formuliert werden (Gleichung 3.18):<sup>[105-107]</sup>

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2 \Delta p}{8 \eta h(t)} \quad \text{Gleichung 3.18}$$

Dabei folgt die Steiggeschwindigkeit  $dh/dt$  in einer Röhre dem antreibenden Druck ( $\Delta p$ ), die von der Viskosität ( $\eta$ ) sowie dem zurückgelegten Weg  $h(t)$  gehemmt wird.

Die entstehende Druckdifferenz ( $\Delta p$ ), die in einer Röhre entsteht, resultiert aus der Benetzung der Rohrwände. Die Benetzung sorgt für eine Verformung der Flüssigkeitsoberfläche, sowie des Entstehens eines Druckes durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.<sup>[105]</sup>

Nun kann in die *Young-Laplace* Gleichung (Gleichung 3.19) die Gleichung 3.18 eingesetzt werden, woraus sich die Steiggeschwindigkeit in einer Röhre ergibt (Gleichung 3.20). Durch Integration von Gleichung 3.20 erhält man die *Lucas-Washburn*-Gleichung in ihrer bekannten Form (Gleichung 3.22).<sup>[105-107]</sup>

$$\Delta p_c = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad \text{Gleichung 3.19}^{[105-107]}$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r\gamma \cos\theta}{4\eta h(t)} \quad \text{Gleichung 3.20}^{[105-107]}$$

$$\int_{h(t_0)}^h h(t) \cdot dh = \int_{t_0}^t \frac{r\gamma \cos\theta}{4\eta} \cdot dt \Rightarrow \frac{h(t)^2}{2} = \frac{r\gamma \cos\theta}{4\eta} \cdot t + C \quad \text{Gleichung 3.21}^{[105-107]}$$



$$\frac{h(t)^2}{t} = \frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta} \text{ bzw. } h(t) = \sqrt{\frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta} \cdot t}$$

Gleichung 3.22<sup>[105-107]</sup>

Dabei kann der Volumenstrom auch für ein Rohr über die differentielle Strömungs- bzw. Steiggeschwindigkeit  $dh/dt$  pro durchströmter Fläche ( $\pi r^2$ ) der Röhre oder Kapillare dargestellt werden. Die Steiggeschwindigkeit ändert sich dabei in Abhängigkeit der schon durchströmten Länge der Kapillare bedingt durch die Viskosität.<sup>[105]</sup>

Die entstehende Druckdifferenz, die in einer Röhre entsteht, resultiert aus der Benetzung der Rohrwände. Die Benetzung sorgt für eine Verformung der Flüssigkeitsoberfläche, sowie des Entstehens eines Druckes durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit.<sup>[105]</sup>

Das beschriebene Modell wird zur Beobachtung der kapillaren Strömung innerhalb poröser Materialien verwendet, wie es im vorliegenden Fall auf Papier Anwendung findet.

Das Modell wird durch die folgende Gleichung nun dargestellt.<sup>[108]</sup>

$$x(t) = \sqrt{\frac{\sigma r \cos\theta}{2\eta}}$$

Gleichung 3.23<sup>[108]</sup>

Hierbei beschreibt ( $t$ ) die Zeit, ( $\eta$ ) die Viskosität des Fluids, ( $\sigma$ ) die Oberflächenspannung, ( $\theta$ ) den Kontaktwinkel und ( $r$ ) den mittleren Porenradius, während ( $x$ ) die zurückgelegte Wegstrecke des Fluid zu einem bestimmten Zeitpunkt ( $t$ ) (in Abhängigkeit der oben angegebenen Parameter) beschreibt.<sup>[105-107]</sup>

Es können die im Modell vorhandenen Parameter, sowohl papierseitig als auch fluidseitig verändert werden. Als intrinsische Parameter lässt sich die chemische Oberfläche modifizieren, wodurch der Kontaktwinkel des Papiers beeinflusst wird. Ebenso ist es auch möglich, den Porenradius des Papiers anzupassen.<sup>[108]</sup>

Fluidseitig kann die Viskosität bei Verwendung verschiedener Flüssigkeiten oder Veränderung der Temperatur variiert werden oder z.B. mittels Tensiden auch dessen Oberflächenspannung variiert werden.<sup>[105,108]</sup>

Dabei vernachlässigt die *Lucas-Washburn*-Gleichung Verdampfungsprozesse. Da bei längeren Laufzeiten der Fluidfluss über Kapillarkräfte nicht gegen einen unendlichen Wert strebt. Zudem weisen ionische Flüssigkeiten einen vernachlässigbaren Dampfdruck auf, so ist eine Anwendung dieses Modells für eine erste Betrachtung sehr gut geeignet. Ist die Verdampfungsrate gleich der kapillargetriebenen Flussrate, so bleibt die mit Flüssigkeit benetzte Strecke konstant. Demnach läuft sie gegen einen Grenzwert. Bis dieser Effekt eintritt, sorgt die Verdampfung auch als Antriebskraft und sorgt für eine Erhöhung der Kapillarkraft. Dabei hängt die Verdampfungsrate von der benetzten Oberfläche, dem Dampfdruck der Flüssigkeit, sowie der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung ab.<sup>[109]</sup>

---

## Separation von Lösungen in Papier

Papier kann nicht nur wie beschrieben Flüssigkeiten transportieren. Im Papiergefüge ist es zudem möglich, Komponente einer Analytmischung zu trennen. Die Papierchromatographie wird erstmal von Runge et al. im Jahre 1850 beschrieben.

Einige Separationmechanismen sind in diesem Zusammenhang zu nennen, die Filtration als auch Größenausschluss-, Verteilungs-, sowie selektive Adsorptionchromatographie, Ionenaustausch und Elektrophorese. Bezüglich der Separation sind bereits in den 50er und 60er des letzten Jahrhunderts viele Untersuchungen und Entwicklungen veröffentlicht.<sup>[110-111]</sup>

Der dafür zugrundeliegende Prozess stellt die Chromatographie dar. Das Stoffgemisch wird aufgrund verschiedener möglicher Prozesse in Papier aufgetrennt. Die Flüssigkeit wird durch das Papiergefüge zunächst kapillargetrieben geführt. Die gelösten Stoffe können spezifisch mit den Cellulosefasern des Papiers wechselwirken und so auch eine Auftrennung der Komponenten bewirken. Demnach liegt es nahe die Wechselwirkung von gelösten Stoffen, wie beispielsweise Schwermetallionen mit den Cellulosefasern unter chromatographischer Sicht näher zu betrachten. Dabei bewirkt die unterschiedliche Wechselwirkung der Analyten zu einer substanzspezifischen Verzögerung innerhalb des Flusses und so zu unterschiedlichen Verweilzeiten in der stationären Phase. Die Retention beschreibt den Prozess der chromatographischen Auftrennung. Dies abhängig von der Wechselwirkung der enthaltenen Komponenten mit der stationären Phase.<sup>[112]</sup>

Mögliche Anwendung findet diesbezüglich Papier in Wasserfiltern. Filterpapiere werden auch standardmäßig in Laboren eingesetzt, wie das *Whatman 1* Filterpapier, welches auch standardmäßig als Substrat für Mikrofluidik oder Biosensor-Prototypen eingesetzt wird. Dabei gibt es nur wenige Arbeiten, die den eigentlichen Papierrohstoff fokussieren. Es werden Filterpapier hinsichtlich Porengröße quantifiziert, welche bei der Filtration und Probenabtrennung ein entscheidender Faktor darstellt. Su et al. beschreibt die Auswirkung der Porengröße des Papierfilters, des Flächengewichts und des Fasertyp auf die Effizienz der Trennung von Blutaggregaten von stabilen roten Blutkörperchen im Zuge der Blutgruppenbestimmung als Papiersensor. Die Filtration und Größenausschluss ist Grundlage der zugrundeliegenden Trennung der Erythrozyten, die durch ein spezifisches Antigen agglutiniert werden.<sup>[113]</sup>

Dabei definiert *Tamimi* und *Garnier et al.* den für die Auftrennung verschiedener Analyten in Papier relevanten Parameter des Größenausschlusses wie folgt. Die Auftrennung erfolgt in der Größenausschlusschromatographie nach der jeweiligen Größe des hydrodynamischen Radius der einzelnen zu trennenden Analytbestandteilen. Das Papiergefüge ist als poröse Material anzusehen und stellt die stationäre Phase dar, mit Poren in der Größenordnung der hydrodynamischen Radien, der zu trennenden Analyten. In der mobilen Phase befindlichen kleineren Moleküle oder Bestandteile können in diese Poren eindringen und müssen dementsprechend statistisch eine längere Wegstrecke zurücklegen um die gleiche Position, wie größere Moleküle oder

---

Bestandteile zu erreichen. Daraus folgt, dass größere Moleküle eine signifikant geringere Verweilzeit für das Überwinden der stationären Phase bis zum Endpunkt benötigt und so das Gemisch aus verschiedenen Größen, anhand dieses Vorgangs aufgetrennt werden kann.<sup>[114]</sup>

Die Verteilungschromatographie beruht im Grunde wie alle chromatographischen Trennungen, auf der unterschiedlichen Verteilung eines Stoffes zwischen zwei sich berührenden, jedoch nicht mischbaren Phasen. Dies ist auch bei der eingesetzten ionischen Flüssigkeit wie [BMIM][NTf<sub>2</sub>]/Wasser der Fall. Wird einem solches System ein löslicher Stoff wie Schwermetallionen, wie (Pb<sup>2+</sup>) zugesetzt, so verteilt sich dieser entsprechend seiner unterschiedlichen Affinität in beiden Phasen. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen des gelösten Stoffes in beiden Phasen ein. Dieses Gleichgewicht wird als Phasengleichgewicht bezeichnet. Beschrieben wird dieses Gleichgewicht durch den *Nernstschen* Verteilungssatz, wie nachfolgend in der Gleichung dargestellt wird.<sup>[114]</sup>

$$\frac{C_M}{C_S} = K_{P,T} = \text{konst.} \quad \text{Gleichung 3.26}^{[114]}$$

Hierbei beschreibt ( $C_M$ ) die Gleichgewichtskonzentration des zu verteilenden Stoffes in der mobilen Phase, ( $C_S$ ) die der stationären Phase und ( $K_{P,T}$ ) stellt den Verteilungskoeffizienten bei konstanten Parametern des Drucks und Temperatur dar.<sup>[114]</sup>

In den chromatographischen Systemen sorgt gerade die Bewegung der mobilen Phase, die die Analyten des zu trennenden Gemisches an der stationären Phase, wie die Cellulosefasern vorbeiführt, zu einer sehr großen Zahl von Gleichgewichtseinstellungen der Komponenten zwischen den beiden Phasen. Es lassen sich chromatographisch auch Komponenten mit wenig unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten trennen. Hinsichtlich der Wechselwirkung unterschiedlicher Komponenten mit den Cellulosefasern als stationäre Phase ist seitens der Verteilungschromatographie explizit die Papierchromatographie zu nennen. Dabei dient die mit Fluid benetzte Cellulosefaser als stationäre Phase. Dem gegenüber steht beispielsweise eine ionische Flüssigkeit, wie [HBET][NTf<sub>2</sub>], versetzt mit Schwermetallionen u.a. (Cu<sup>2+</sup>) als mobile Phase. Wird beispielsweise solch eine Lösung von unterschiedlichen Schwermetallionen in IL aufgetragen, wandern diese horizontal auf der planaren Papierfläche abhängig von ihrem Verteilungskoeffizienten unterschiedlich weit. Die von den auch in der Arbeit eingesetzten Cu<sup>2+</sup>-Ionen zurückgelegten Strecke kann dann in Relation zu der von der mobilen Phase zurückgelegten Strecke, der sogenannten Fluidfront gesetzt werden. Dieser wird als Retentionsfaktor ( $R_f$ ) bezeichnet.<sup>[115-116]</sup>

$$R_f = \frac{\text{Strecke der Cu}^{2+}\text{ Ionen vom Startpunkt}}{\text{Entfernung der Fluidfront vom Startpunkt}} \quad \text{Gleichung 3.27}^{[115-116]}$$

---

Dabei ist ein absoluter Vergleich von  $R_f$ -Werten kritisch anzusehen, jedoch als relativer Vergleich, gleicher Komponenten, gleicher Messbedingungen bei unterschiedlichen Papierparametern oder Fluiden als Vergleich gut geeignet.<sup>[115-116]</sup>

Bezogen auf der Adsorptionschromatographie sind hierbei bevorzugt physikalische Wechselwirkungen mit geringer Adsorptionenthalpien zwischen den in der mobilen Phase gelösten Analyten und der aktiven stationären Phase entscheidend. Die in der mobilen Phase gelösten Komponenten strömen entlang der stationären Phase. Wodurch es an der Oberfläche der stationären Phase zu ständigen Prozessen der Adsorption, sowie Desorption kommt. Das Gleichgewicht das dabei jeweils entsteht, ist spezifisch für die jeweiligen Komponenten. Es sorgt für eine unterschiedliche Geschwindigkeit der jeweiligen Komponenten im System. Besteht das System aus vielen Adsorptionsplätzen, so kann bereits ein geringer Unterschied im Verhalten der Adsorption der Komponenten zu einem signifikanten Unterschied der Gesamtadsorptionszeiten sorgen und so Gemische besser auftrennen.<sup>[117-118]</sup>

Die Ionenchromatographie stellt eine spezielle Adsorptionschromatographie dar und ist gerade unter Einsatz von Papier zu nennen. Die in Papier vorhandenen Cellulosefasern, besitzen funktionelle Gruppen, die eine, abhängig vom pH-Wert, Ladung besitzen. So ist diese spezielle Chromatographie besonders relevant für den Stofftransport in Papier. Dabei besitzt in der Ionenaustauschchromatographie die stationäre Phase geladene, funktionelle Gruppen, wie beispielsweise, Hydroxylgruppen. Diese können über elektrostatische Wechselwirkungen direkt mit den geladenen Schwermetallionen interagieren, wodurch ein ungehinderter Weitertransport durch das Papiergefüge verhindert wird. Abhängig von der jeweiligen Ladungsstärke der Schwermetallionen, können diese nacheinander mit der mobilen Phase eluiert werden und so eine Auftrennung der einzelnen Komponenten bewirken.<sup>[119]</sup>

### 3.5 Mikrostrukturierung für wässrige und ionische Fluid-Systeme

Eine einfaches Verfahren um definierte Strukturen, wie auch Kanäle oder andere Barrieren innerhalb von Papieren zu erzeugen, stellt das Wachsdruckverfahren dar. Hierdurch lassen sich sowohl für wässrige als auch ionische Flüssigkeitssysteme in Papier Barrieren erzeugen. Dafür kann ein handelsüblicher Wachsdrucker verwendet werden. Im Gegensatz zu anderen Druckverfahren verwendet dieser feste Wachsböcke, die im Zuge des Druckvorgangs kontinuierlich geschmolzen werden. In einem ersten Schritt wird zunächst auf der Papieroberfläche in Bereichen, die hydrophobiert werden sollen, eine dünne Wachsschicht aufgebracht. Mit einer Heizplatte kann das auf der Oberfläche vorhandene Wachs aufgeschmolzen und in das Papier einpenetrieren. Dieser Vorgang des Bedruckens und Schmelzens des Wachses wird meist wiederholt, damit dieses über die gesamte Dicke des Papiers einpenetrieren kann. Dadurch entsteht innerhalb des Papiers ein Kanal. Dieser Vorgang wird anhand der nachstehend Abbildung 21 verdeutlicht.

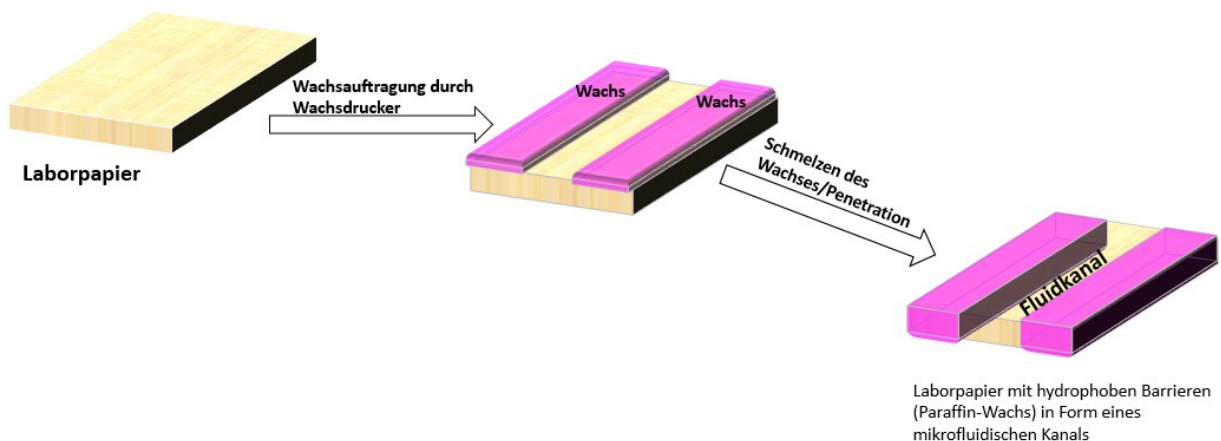


Abbildung 21: Herstellung von Kanälen innerhalb eines Papiers durch ein Wachsdruckverfahren. Zunächst wird mit einem handelsüblichen Festtintendrucker eine dünne Paraffin-Wachsschicht aufgetragen. Im nächsten Schritt wird das Papier auf einer Heizplatte erhitzt, damit das Wachs schmilzt und in das Papier einpenetriert. Dieser Vorgang des Bedruckens und Schmelzens wird wiederholt. Diese Nachbehandlung bewirkt, dass durchgehend eine hydrophobe Barriere im Papier entstehen können.

Dieses Verfahren kann sowohl für wässrige, als auch für eine Vielzahl an ionischen Flüssigkeiten eingesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit wird das Verfahren für  $[BMIM][NTf_2]$  als auch  $[HBET][NTf_2]$  eingesetzt. Für ionische Flüssigkeiten müssen die verwendeten Papiere zweimalig bedruckt werden, um sicherzustellen, dass sich eine vollständige Barriere ausgebildet. Es kann sowohl kommerziell verfügbares Filterpapier, als auch eigens produzierte Laborpapiere für dieses Verfahren eingesetzt werden. Diese müssen für den eigentlichen Druckvorgang auf ein Trägermaterial, wie zum Beispiel Kopierpapier fixiert und im Bereich der Bedruckung ausgeschnitten werden.

## Herstellung von chemisch modifizierten Papieren basierend aus Faser-gebundenen Polymeren

### Photochemie von Benzophenon

Der Einsatz von Benzophenon für eine kovalente Anbindung von Polymeren auf feste Oberflächen wird erstmals von *Prucker et al.* eingeführt.<sup>[120]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wird ein Benzophenonderivat eingesetzt, das über Chlorsilangruppen verfügt, die eine kovalente Anbindung des Benzophenons an die OH-Gruppen auf der Oberfläche des Substrats ermöglicht. In einem zweiten Schritt wird ein Polymerfilm (mittels „*dip-coating*“) auf das Substrat aufgebracht. Das Polymer wird mittels UV-Belichtung kovalent an die Oberfläche gebunden. Es können dabei jedoch nur solche Polymerketten chemisorbiert werden, die eine räumliche Nähe zur oberflächengebundenen Benzophenongruppe besitzen. Nicht gebundenes Polymer kann mit Hilfe einer Lösungsmittelextraktion entfernt werden, wodurch auf dem Substrat eine Polymer-Monolage zurückbleibt.<sup>[2,8,121-122]</sup>

Vorteil dieser Methode besteht in ihrer hohen Flexibilität. Eine Vielzahl an verschiedenen Polymeren können eingebracht werden, sofern diese Polymere über aliphatische CH-Gruppen verfügen. Mit dieser Methode lassen sich in Kombination mit UV-Lithographie, sehr gut chemische Mikrostrukturen auf verschiedensten Oberflächen wie beispielsweise Glas, Kunststoff aber auch biologischen Gewebe einsetzen, da die Anbindung der Polymere auf einer photochemischen Reaktion basiert.<sup>[2,8]</sup>

Dabei ist der zentrale Schritt bei dieser photochemischen Reaktion die Anregung der Benzophenongruppen mittels Belichtung in Form von UV-A oder UV-C Licht ( $\lambda = 365 \text{ nm}$  bzw.  $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). Hierbei bewirkt die Belichtung durch UV-A oder UV-C Strahlung für ein ( $n, \pi^*$ ) oder ( $\pi, \pi^*$ )-Übergang in der Carbonylgruppe von Benzophenon. Hierdurch entsteht eine biradikalische (Triplet) Spezies, welche in der nachstehenden Abbildung 22 und 23 dargestellt wird.<sup>[2,8]</sup>

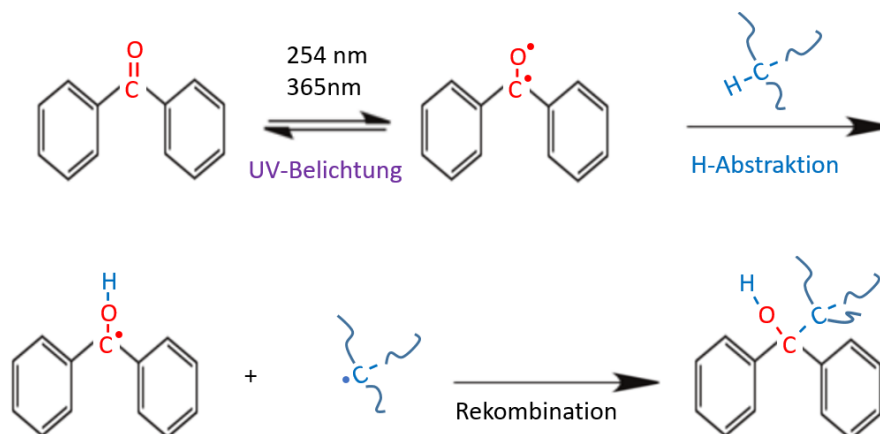


Abbildung 22: Schematische Darstellung der ablaufenden photochemischen Reaktion von Benzophenon. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[8]</sup>

Da im vorliegenden Fall die Carbonylgruppe von zwei Benzolringen flankiert wird, besitzt der Triplett-Zustand eine (auf photochemischer Skala) sehr lange Lebensdauer. In Abbildung 23 ist das vereinfachte *Jablonski*-Diagramm von Benzophenon dargestellt.<sup>[8,123-124]</sup>

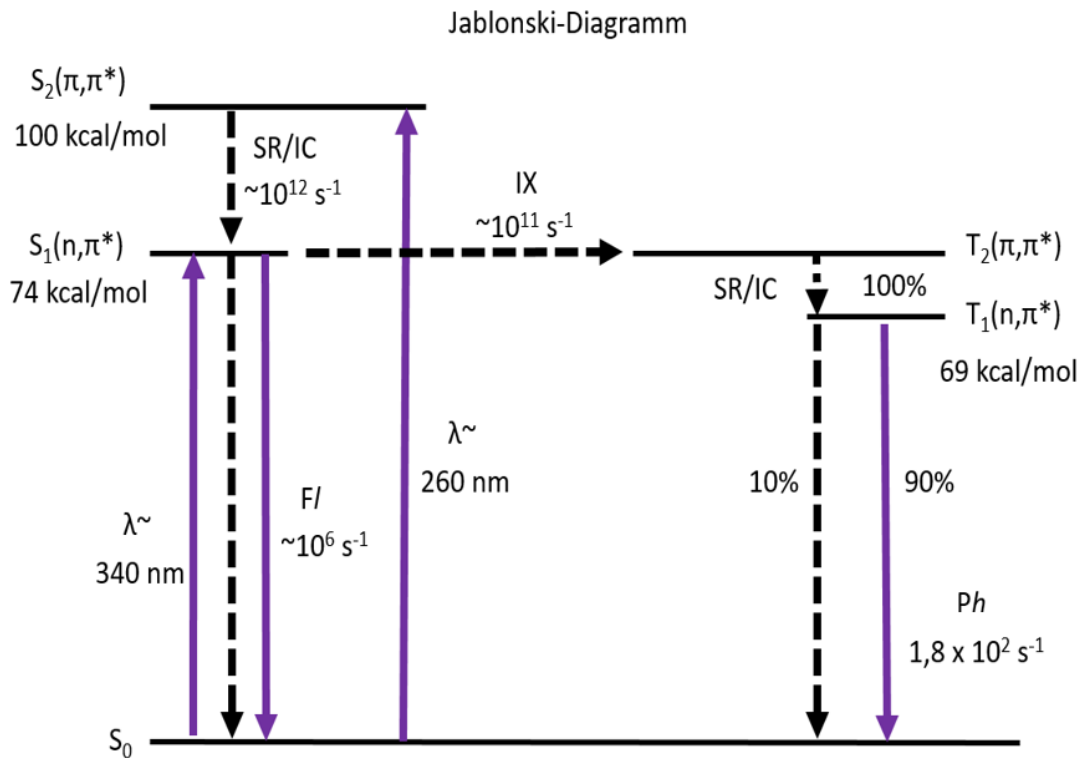


Abbildung 23: Darstellung des vereinfachten Jablonski-Diagrammes von Benzophenon mit dessen Energiezuständen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[8,123-125]</sup>

Wie in Abbildung 23 dargestellt, führt die Absorption eines Photons bei einer Wellenlänge von etwa 350 nm dazu, dass mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit die reaktive Einheit des Benzophenonmolekül vom elektronischen Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ) in den ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_2(n, \pi^*)$  übergeht. Dieser Zustand strebt dann den energetisch günstigeren Singulett-Grundzustand  $S_0(n, \pi^*)$  an.<sup>[2,8]</sup>

Vom Zustand  $S_1(n, \pi^*)$  kann das Benzophenon mittels *intersystem crossing* (IX) in den angeregten Triplett-Zustand  $T_2(\pi, \pi^*)$  übergehen. Anhand von Schwingungsrelaxation (SR) oder innere Umwandlung (IC) entsteht der energetisch tieferliegenden Triplett-Zustand  $T_1(n, \pi^*)$  (Abbildung 23). Die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand (Singulett-Zustand) ist, aufgrund einer dann notwendigen Spinumkehr, mit einer vergleichsweise geringen Übergangsrate verknüpft. Bei konstanter Bestrahlung bildet sich eine stationäre Konzentration an Benzophenonmolekülen im Triplett-Zustand  $T_2$ .<sup>[2,8]</sup>

Die vorliegenden Bi-Radikale können wiederum mit aliphatischen CH-Gruppen reagieren oder in den Grundzustand zurückkehren, sofern kein H-Atom abstrahierbar ist. Das Benzophenon kann hierbei auch mehrere Anregungs-/Entregungszyklen durchlaufen, bis es einen passenden Reaktionspartner findet. Sobald

---

sich ein entsprechender Reaktionspartner in der Nähe befindet, kommt es zur Abstraktion eines H-Radikals unter Ausbildung einer neuen OH-Gruppe und eines Ketylradikals. Im letzten Schritt kommt es zu einer Rekombination der beiden erzeugten Radikale in Form einer neuen C-C-Einfachbindung (Abbildung 22). Sofern Polymere eingesetzt werden, die in den Seitenketten über Benzophenongruppen verfügen, ist es möglich ein oberflächengebundenes Netzwerk mittels UV-Belichtung zu erzeugen. Die Benzophenongruppe kann sowohl mit einer CH-Gruppe an der eingesetzten Oberfläche, als auch mit einer CH-Gruppe einer anderen Polymerkette reagieren, was zu einer Vernetzung der oberflächengebundenen Polymerketten führt. Um eine effiziente Anbindung der Polymere an die Oberfläche zu gewährleisten, werden die polymermodifizierten Substrate typischerweise mit einer Energiedosis von  $E = 400 \text{ mJ/cm}^{-2}$  bei einer Wellenlänge von 254 nm oder mit einer Energiedosis von  $E = 16 \text{ J/cm}^{-2}$  bei einer Wellenlänge von 365 nm belichtet, wobei ca. 94 % der vorhandenen Benzophenongruppen angeregt werden.<sup>[2,8,126]</sup>

### 3.6 Papierbasierte elektrochemische Schwermetallsensoren

Mit Hilfe der Potentiometrie und Voltametrie wird zunehmend die Schwermetallbestimmung auf Papierbasis erforscht.<sup>[23]</sup> Die Wechselwirkung von Papiersubstraten mit Schwermetallen, der Einfluss auf die Sensorreaktion und die Modifikationsmethoden stehen im Mittelpunkt der Untersuchungen. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen können auf Papiersubstrate angewendet werden, um die Leistungsfähigkeit bereits entwickelter elektrochemischer Sensoren zu verbessern. Vielversprechende Aspekte des Einsatzes dieser Sensoren für Schwermetallproben und die erhöhte Vielseitigkeit des Einsatzes von Papier in der Analytik bieten eine erhöhte Akzeptanz in *Low-Cost-Anwendungen*.

Einige Studien befassen sich bereits mit dem reinen Trägerpapier für den Sensor, wie in Abbildung 24 dargestellt.<sup>[22]</sup>



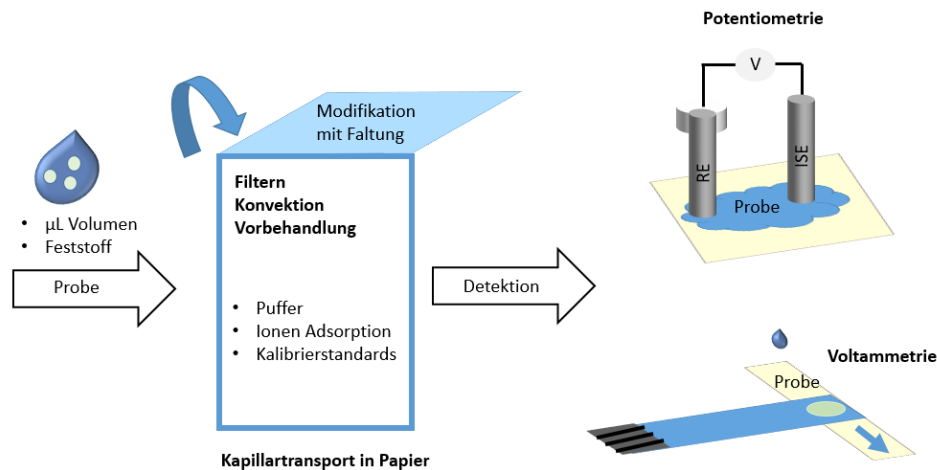


Illustration 24. Schematischer Ablauf von Potentiometrie- und Voltameterexperimenten mit dem Substrat Papier. Sie zeigt eine erhöhte Funktionalität der Elektroden bei Verwendung von Papier. Die Abbildung basiert auf der Literatur.<sup>[22]</sup>

Papier bietet die Möglichkeit, Proben mit sehr kleinen Volumina von wenigen Mikrolitern zu untersuchen. Der Vorteil liegt hier nicht nur in den geringen Probenvolumina, sondern auch im geringeren Verbrauch von z.B. Pufferlösung, Elektrodenmodifikation oder Kalibrierlösungen. Mit dieser Methode kann auch die Nutzungsdauer von wichtigen Reagenzien verlängert werden. Eine Veranschaulichung des möglichen Aufbaus der Potentiometrie in Verbindung mit dem Papiersubstrat ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Kapillarkräfte der Poren in der Papierstruktur bewirken, dass die Lösung durch die poröse Struktur des Papiers fließt. Diese Lösung stellt ein Interdiffusionsgemisch dar und ist somit eine mechanische Dispersion, die durch molekulare Diffusion verteilt wird.<sup>[24]</sup>

Die Größe der Zwischenräume zwischen den Poren hat dazu geführt, dass Papier als mikrofluidisches Device untersucht wird. Sie unterscheiden sich grundlegend von herkömmlichen mikrofluidischen Devices. Der Fluss wird durch hydrodynamischen Druck oder elektroosmotischen Fluss gewährleistet.<sup>[5,15]</sup>

Papier hat nicht nur wegen seiner Eigenschaften als kostengünstiges Nachweismaterial Aufmerksamkeit erregt, sondern auch wegen der Realisierung von Versuchsanordnungen mit Filterpapierstreifen. Diese Aufbauten basieren auf kommerziellen siebgedruckten Elektroden (SPCE) für den elektrochemischen Nachweis von  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  in wässrigen Lösungen. Die poröse Struktur des Papiers erleichtert auch die chromatographische Trennung und Filtration. Durch die Kapillarströmung fließt die Lösung kontinuierlich entlang des Papiers und über die SPCE-Oberfläche. Die Detektion ist daher in der Lösung möglich.<sup>[5]</sup>

Diese Methode kann jedoch nur für den Nachweis von Blei und Cadmium verwendet werden. Viele andere Schwermetalle können mit dieser Methode aufgrund von Interferenzen zwischen ihnen nicht nachgewiesen werden. Der kolorimetrische Nachweis wird als standardisierte Methode mit vielen Vorteilen eingesetzt. Im

Vergleich zum elektrochemischen Nachweis bietet der kolorimetrische Nachweis viele Vorteile. Die Methode ist einfach zu handhaben und wird für den Nachweis einiger Schwermetalle wie Nickel verwendet. *Rattanarat et al.* kombinierten die beiden Nachweismethoden in einem papierbasierten Device und nutzten die Vorteile sowohl der kolorimetrischen als auch der elektrochemischen Detektion. Dadurch können sechs verschiedene Metallionen auf einem Chip nachgewiesen werden.<sup>[26]</sup> Dieses Device verfügt über zwei getrennte Nachweisschichten. Fe, Ni, Cr und Cu werden kolorimetrisch nachgewiesen. Im Gegensatz dazu wird für den Nachweis von Pb und Cd die elektrochemische Nachweismethode verwendet. Für den Nachweis von Cadmium muss die Cu-Interferenz minimiert werden, ohne den kolorimetrischen Nachweis zu stören. Die Nachweisgrenzen für die gleichzeitige Anwendung beider Methoden liegen bei 1 ppb für Pb und Cd.<sup>[26]</sup>

Darüber hinaus kann das Papier die Probe durch das Device transportieren, so dass gleichzeitig weitere Tests durchgeführt werden können. Beispielsweise können Devices auf Papierbasis mit Origami-Techniken gefaltet werden, um eine Elektrodenmodifikation zu erreichen. Es kann auch zur Lagerung von Reagenzien verwendet werden (Abbildung 25).<sup>[27-30]</sup>

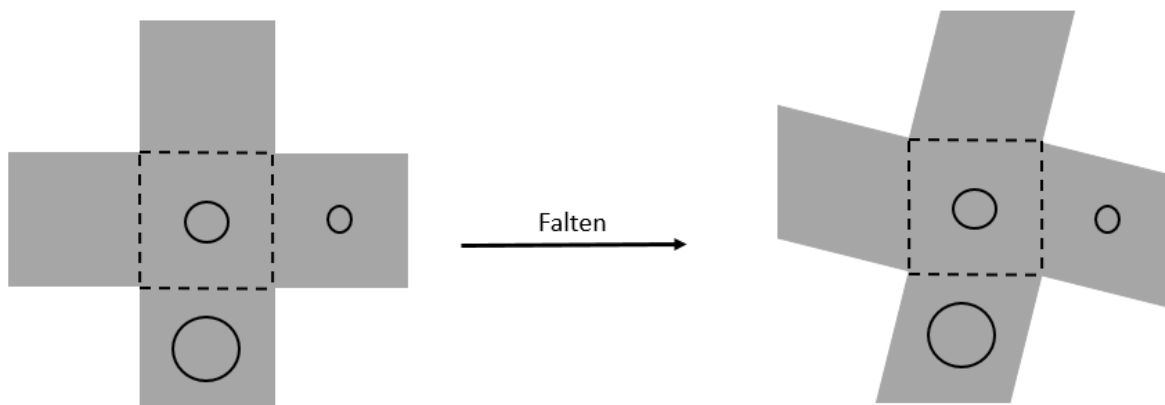


Abbildung 25. Beispiel für eine Origami-Diagnose aus mikrofluidischem Papier für mehrere Analyseschritte. Die Illustration basiert auf der Literatur.<sup>[27-30]</sup>

In den letzten Jahren haben sich vor allem elektrochemische Devices zu einem etablierten Instrument im Bereich der Sensorentwicklung entwickelt. Erst in jüngster Zeit (2020) hat man sich mit dem Entwurf neuer Devices und den Anforderungen für das Drucken von Elektroden auf Papiersubstrate in verschiedenen Formen und Varianten befasst. In jüngster Zeit wird auch versucht, Papier als Basissubstrat für die Verwendung in Sensoren zu etablieren.<sup>[31]</sup>

Für die Entwicklung solcher neuartiger Sensoren auf Papierbasis ist, wie oben beschrieben, eine genauere Betrachtung des Trägermaterials Papier entscheidend. Die nähere Betrachtung rückt zunächst in den Hintergrund. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Entwicklung des elektrochemischen Teils des Sensors. Die meisten der bisherigen Arbeiten basieren ausschließlich auf handelsüblichen Filterpapieren. Ein interessantes

---

Forschungsfeld ist dabei die Wechselwirkung der am Analyseprozess beteiligten Flüssigkeiten mit dem Analyten, d.h. auch die Wechselwirkung in der Papierstruktur.

Das Retentionsverhalten kann eine wichtige Rolle bei der Entwicklung eines solchen Sensors spielen. Um Erkenntnisse über das Verhalten der Analyten in der Papierstruktur zu gewinnen, ist eine detaillierte Untersuchung erforderlich. Retentionstests von wässrigen Analyten wurden bereits in einigen Studien eingehend untersucht. Inwieweit es eine Wechselwirkung zwischen Analyten und Papier sowie Flüssigkeit gibt. Die Rolle, die die Konzentration des Analyten spielt, wurde bereits in Experimenten mit unterschiedlichen Konzentrationen in Kanälen gezeigt. Anhand eines Modellanalyten wie  $\text{Cu}^{2+}$  wird die Länge der gelb gefärbten Banden während eines Flüssigkeitsstroms genauer untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Bande mit zunehmender  $\text{Cu}^{2+}$  Konzentration ebenfalls zunimmt.<sup>[32-34]</sup>

Die Kolorimetrie ist eine einfache, aber effektive Methode zur Verfolgung des Retentionsverhaltens in der Papierstruktur. Sie kann verwendet werden, um eine  $\text{Cu}^{2+}$  Konzentration in der Papierstruktur reproduzierbar zu verfolgen. Die Verfolgung des Analyten in der Papierstruktur während eines Flüssigkeitsstroms ist von enormer Bedeutung.<sup>[32-34]</sup>

Zur Analyse und Bewertung der verschiedenen Konzentrationen wird in der Regel ein Bildverarbeitungsprogramm wie *ImageJ* verwendet. Der Graustufenwert nimmt mit zunehmender Ionenkonzentration ab. Ein Grauwert von 255 steht für Weiß oder keine Farbe, ein Grauwert von 0 für Schwarz oder eine dunkle Farbe. Die Grauwerte zeigen an, dass die Farbe des Komplexes tiefer wird. Mit dieser einfachen und bewährten Methode ist es möglich, erste Erkenntnisse über das Retentionsverhalten von Analyten in der Papierstruktur zu gewinnen. Es ist nicht immer notwendig, eine wässrige Lösung zu verwenden. Prinzipiell kann diese Methode auch auf andere Flüssigkeiten, wie z. B. ionische Flüssigkeiten, angewendet werden, wie es in dieser Studie der Fall ist.

Im Vergleich zu anderen Methoden stellen solche neuen papierbasierten Verfahren zum Schwermetallnachweis eine kostengünstige und einfache Methode mit großem Potenzial für eine einfache Anwendung dar. Erste Studien haben bereits gezeigt, dass es möglich ist, einen Schwermetallanalyten in wässrigen Lösungen innerhalb der Papierstruktur mit einfachen kolorimetrischen Methoden zu verfolgen. Die papierbasierte Methode stellt auch einen einfachen Ansatz für andere Flüssigkeiten von Interesse dar, wie oben beschrieben. Dazu gehören ionische Flüssigkeiten, die die Analyse verbessern können. Die Verfolgung der Schwermetallkonzentrationen in der Papierstruktur kann verbessert werden oder sogar auf der Grundlage der Entfernung verfolgt werden.

---

## 4 Charakterisierung des eingesetzten Substrats: Papier

---

### 4.1 Charakterisierung der verwendeten Papiere (Eucalyptus und Kiefer)

Eine Untersuchung von grundlegenden Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Zellstoffe, Eucalyptussulfat und Kiefer sind essentiell. Die daraus gebildeten Papiere näher zu charakterisieren ist zudem wichtig. In anschließenden Kapiteln soll dies für Rückschlüsse auf die Ergebnisse der Fluidexperimente dienen. Diese werden im folgenden Kapitel beschrieben. Ein besonderer Fokus wird auf die Ermittlung typischer Kennzahlen wie Porosität, Faserlänge und Papierdicke gelegt. Die Papierstruktur ist eine zentrale Einflussgröße für den mikrofluidischen Fluidflusses. Deshalb wird diese zusätzlich mittels Quecksilberporosimetrie genauer betrachtet.<sup>[127]</sup>

Papiere werden aus Eucalyptussulfat-, sowie Kiefer-zellstoff mit Flächengewichten von 40, 60, 80, 100 g/m<sup>2</sup> hergestellt und charakterisiert. Zunächst wird die Papierdicke der jeweiligen Papiere bestimmt. Für nachfolgende Retentionsexperimente ist die Papierdicke, abgesehen von der Bestimmung des Flächengewichts, für eine spätere Argumentation fundamental. Die Papierdicke spiegelt den dreidimensionalen Aufbau von Papier wider. Hierdurch kann ein besserer Überblick über die zu transportierende Fluidmenge erzeugt werden, die das Papier für eine definierte Strecke benötigt.<sup>[128]</sup>

Dazu müssen die Zusammenhänge der Papier-Parameter erläutert werden. Neben dem Flächengewicht ist ein weiterer wichtiger Parameter, die Papierdicke. Diese wird bei der Charakterisierung miteinbezogen. Das Flächengewicht ist lediglich definiert als die Masse an Faserstoff pro Fläche. Ein weiterer zu ermittelnde wichtige Parameter ist die Papierdicke ( $s$ ). Die Papierdicke wird durch das Flächengewicht und Papierdicke wie folgt definiert (Gl.4.1).<sup>[129-130]</sup>

$$\rho \left[ \frac{kg}{m^3} \right] = \frac{A \left[ \frac{g}{m^2} \right]}{s [\mu m]} \cdot 1000 \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Mittels Papier-Mikrometerschraube wird nach *DIN EN ISO 12 625-3:05*, die jeweilige Papierdicke der Papiere bestimmt. Die zentrale Frage dabei ist es, ob der eingesetzte Faserstoff Eucalyptus (Kurzfaser) und Kiefer (Langfaser) einen signifikanten Einfluss auf die Papierdimension haben könnte, als auch der Einfluss des Flächengewichts. Inwieweit sich die geometrische Dimension (Papierdicke) mit zunehmendem Flächengewicht ändert, wird in (Abbildung 26) ersichtlich.<sup>[129-130]</sup>

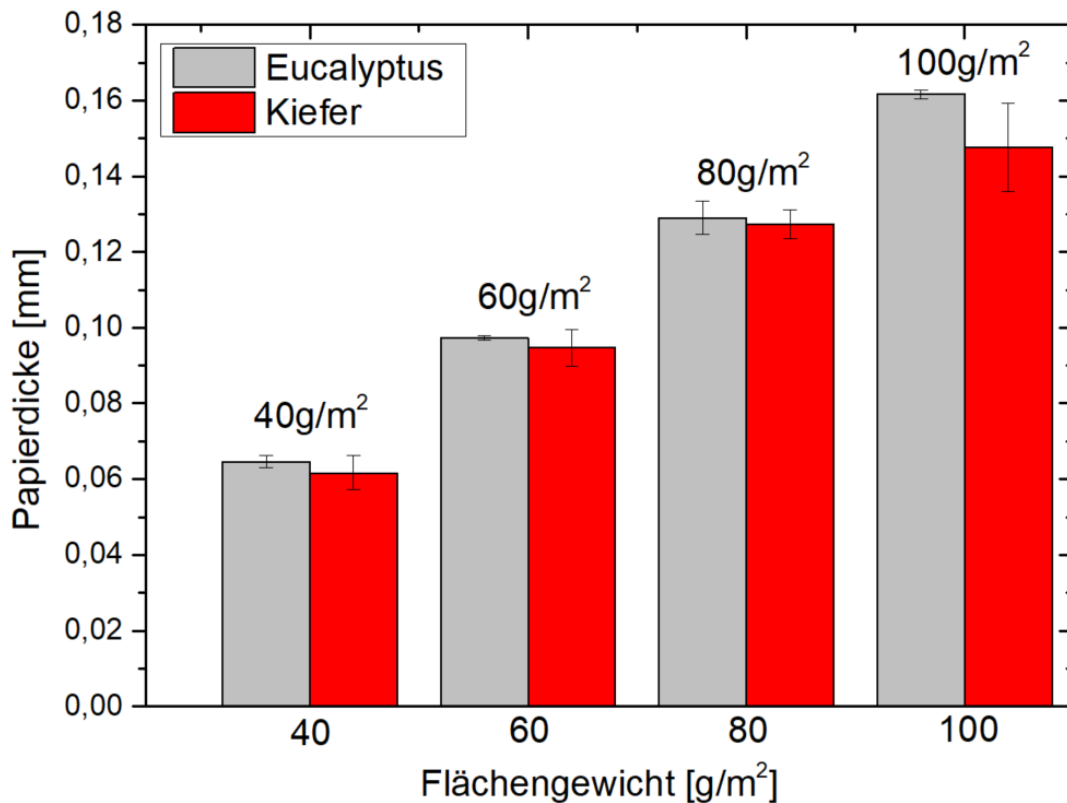


Abbildung 26: Graphische Darstellung der Messergebnisse der Papierdickebestimmung mittels Papier-Mikrometerschraube, nach *DIN EN ISO 12 625-3:05*. Eucalyptus- und Kiefer-Papieren (40-100 g/m<sup>2</sup>)

Im Vergleich der beiden unterschiedlichen Ausgangsfaserstoffe Eucalyptus und Kiefer ist bei jeweils vergleichbarer Grammat, kein signifikanter Unterschied der Papierdicke zu beobachten. Es fällt jedoch auf, dass Papiere aus Kieferzellstoff, mit zunehmendem Flächengewicht stärkeren Schwankungen der Papierdicke ausgesetzt sind. Begründet werden kann es damit, dass das Basissubstrat Kiefer grundsätzlich eine breitere Faserlängenverteilung aufweist. Zusätzlich ein größeres Spektrum an Faserlänge besitzt. Dieser Zellstoff kann wie nachfolgend ermittelt, eine mittlere Faserlänge zwischen 650 µm bis zu 2,5 mm aufweisen. Dementsprechend können unterschiedliche Hohlräume im Papiergefüge ausgebildet werden. Eucalyptuspapiere weisen dagegen eine engere Faserlängenverteilung auf. Anhand der Fehlerbalken ist daraus auch zu schließen, dass mit dem kurzfasrigen Eucalyptus-Zellstoff, homogene, reproduzierbare Laborblätter gebildet werden können. Dabei ist die zentrale Fragestellung, ob sich mit zunehmender Grammat die Papierdicke linear im Zuwachs verhält. Dies kann anhand Abbildung 26, im Rahmen des Fehlers zunächst bestätigt werden. Jedoch kann widererwartens auch beobachtet werden, dass Eucalyptuspapiere bei ähnlichem Flächengewicht keine dichtere Struktur als die Kieferpapiere bilden. Darauf wird im nächsten Abschnitt bezüglich der Bestimmung der Papierdichte noch näher eingegangen.

Dazu werden Papiere aus Eucalyptussulfat- und Kiefer-Zellstoff hergestellt, welche zuvor mit einem Laborrefiner behandelten werden. Damit ein direkter Vergleich ermöglicht werden kann, werden möglichst Papiere gleicher

Grammatur hergestellt. Es werden Laborblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> gebildet (mit und ohne Vorbehandlung) und miteinander verglichen. Zunächst werden die von Natur aus kürzeren Fasern des Eucalyptussubstrats näher betrachtet. Die vorbehandelten Fasern weisen einen Schopper-Riegler Wert von 27 auf. Der Schopper-Riegler-Wert stellt ein Maß für die Entwässerungsgeschwindigkeit einer verdünnten Fasersuspensionslösung dar. Hohe Schopper-Riegler-Werte zeigen eine schlechte Entwässerung auf. Wohingegen niedrige Werte eine gute Entwässerung darstellen. Dieser wird im Anschluss einer Mahlung jeweils bestimmt und dient zur ersten Beschreibung eines Mahlgrades. Im Vergleich zu den Eucalyptusfasern werden die Kiefernfasern noch intensiver gemahlen. Der weitere Mahlvorgang führt zu einem signifikant höheren Schopper-Riegler Wert von 55. Dieser deutet auf eine schlechtere Entwässerung hin und kann zusätzlich für einen Vergleich zum Basispapier von unbehandelten Eucalyptusfasern mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> dienen. In Abbildung 27 ist der Zusammenhang zwischen Flächengewicht und Papierdicke wie zuvor in Abbildung 26 ersichtlich. Es wird auch die Auswirkung der zusätzlichen Behandlung der Fasern bei einer Grammatur von 80 g/m<sup>2</sup> gezeigt.

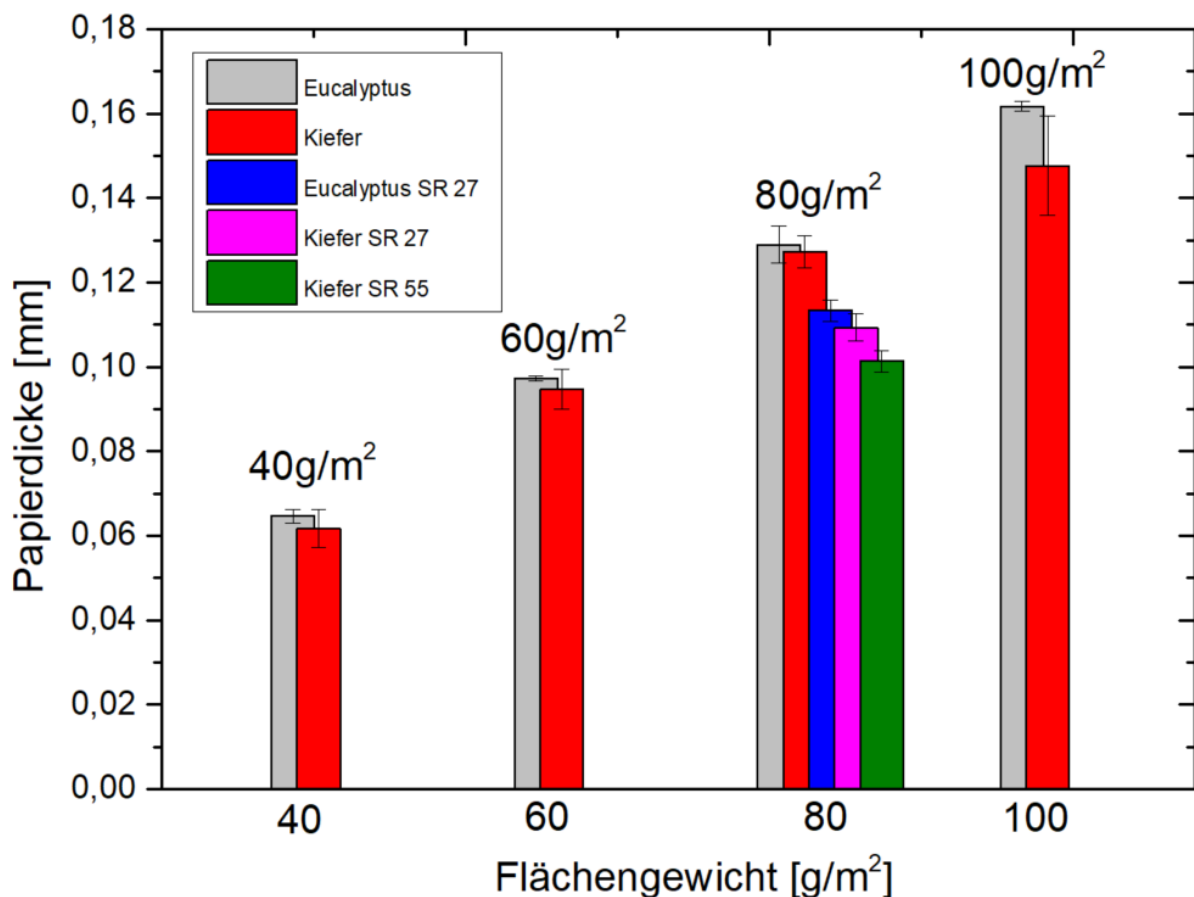


Abbildung 27: Graphische Darstellung der Messergebnisse der Papierdickebestimmung mittels Papier-Mikrometerschraube, nach *DIN EN ISO 12 625-3:05*. Eucalyptus- und Kiefersulfat-Papieren (40-100 g/m<sup>2</sup>), sowie für gemahlene Fasern (SR 27) aus Eucalyptus und Kieferzellstoff (SR 27, SR55) bei einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup>.

---

Im direkten Vergleich von Eucalyptuspapieren ( $80 \text{ g/m}^2$ ), kann beobachtet werden, dass diese ohne weitere Vorbehandlung, eine Papierdicke von etwa  $130 \mu\text{m}$  aufweisen. Papiere, die einer zusätzlich Fasermahlung ausgesetzt werden und einen Schopper Riegler Wert von 27 aufweisen, zeigen jedoch eine Papierdicke von etwa  $115 \mu\text{m}$ . Aufgrund des Mahlvorgangs ergibt sich eine Reduzierung der Papierdicke von etwa 12 %. Hieraus folgt, dass durch den beschriebenen Mahlvorgang, dichtere Papiere entstehen und so die gemahlten Fasern und Feinstoffe, die bei der Mahlung entstehen können, die Leerräume im Papiergefüge besser ausfüllen können. Für eine fundierte Aussage wird dieser Vorgang auch auf Kiefersulfatzellstoff angewendet. Zusätzlich durch einen weiteren, intensiveren Mahlvorgang auch noch näher betrachtet. Beim Vergleich des Kiefersulfatzellstoffs bei unterschiedlicher Mahlung, kann bei zunehmendem Mahlgrad erneut eine Abnahme der Papierdicke beobachtet werden. Das Kiefersulfatzellstoff-Basispapier weist zunächst eine Papierdicke von etwa  $130 \mu\text{m}$  auf, ähnlich dem des Eucalyptusbasispapiers. Eine Mahlung der Fasern führt jedoch zu einer Verringerung der Papierdicke auf  $\sim 110 \mu\text{m}$ . Für den Kiefersulfatzellstoff ergibt sich aufgrund des Mahlvorgangs so eine Reduzierung der Papierdicke von etwa 15 %. Zusätzlich werden die Fasern einer intensiveren Mahlung ausgesetzt. Dies wird auch im Anschluss der Mahlung, durch einen höheren Schopper-Riegler Wert von 55 verdeutlicht. Die Papierdicke kann hierdurch um etwa 23 % reduziert werden. Die Erwartung, dass kürzere Fasern ein dicht gepacktes Papiervlies bilden und so bestehende Leerräume besser ausgefüllt werden, kann so in einem ersten Schritt bestätigt werden. Die Faserlänge nimmt somit nicht nur direkten Einfluss auf die Papierdicke. Die Papierdicke nimmt indirekt Einfluss auf die Geschwindigkeit eines möglichen Fluidflusses. Diese ist eine relevante Größe für die Geschwindigkeit des Fluidtransports. Hierdurch kann wiederum Einfluss auf die Porenradien genommen werden.

Durch Bestimmung der Papierdicke entsprechend *DIN EN ISO 12 625-3:05*, kann nach Gleichung 4.1 die Papierdicke bestimmt werden. In Abbildung 28 ist der Zusammenhang zwischen Flächengewicht und Papierdicke graphisch ausgewertet, dargestellt.<sup>[129-130]</sup>

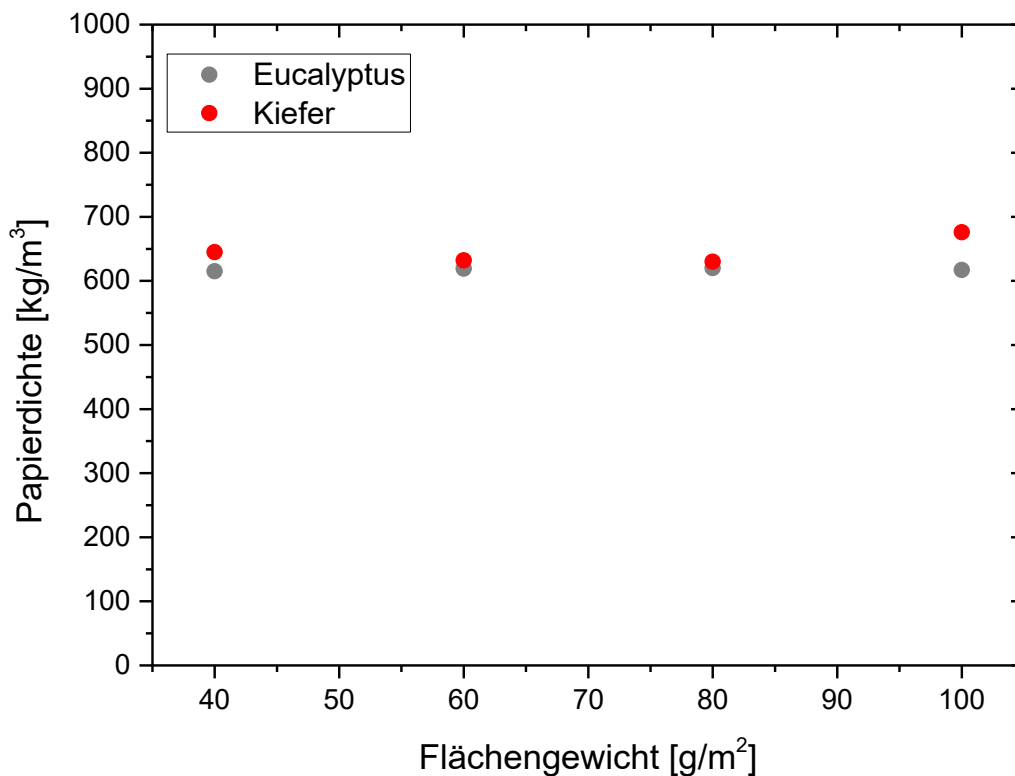


Abbildung 28: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Papierdichte und Flächengewicht laborgebildeter Papiere aus Eucalyptus- und Kiefersulfat-Zellstoff.

Die Papierdichte kann im Rahmen der Messungenauigkeit, mit Erhöhung des Flächengewichts, als nahezu gleichbleibend beschrieben werden. Beim Vergleich der beiden Papiersorten fällt jedoch auf, dass Eucalyptuspapiere, verglichen mit Papieren aus Kiefersulfatzellstoff von 40-100 g/m<sup>2</sup> stets eine geringere Papierdichte aufweisen. Es scheint somit, dass die Länge der Fasern einen Einfluss auf die Papierdichte haben. Eucalyptuspapiere besitzen nach Erkenntnissen der Faserlängenmessung (Abbildung 28) eine enge Faserlängenverteilung, wobei Papieren aus Kiefersulfatzellstoff Faserlängen zwischen 0,65-2,5 mm besitzen. Die Erwartung ist demnach, dass der Anteil der kürzeren Fasern in Papieren aus Kiefersulfatzellstoff, den Leerraum besser ausfüllen können. Hieraus folgt, dass so Papieren mit geringfügig höheren Dichten, bei gleicher Grammaturn erzeugt werden können. Zudem bewirkt die Erhöhung der Papierdichte eine einhergehende Änderung der Porendimensionen. Eine Beeinflussung der Geschwindigkeit des Fluidtransports in späteren mikrofluidischer Untersuchungen ist so möglich.



---

## 4.2 Fasergeometrie (Länge, Querschnitt)

Jeder Faserstoff besitzt charakteristische morphologische Eigenschaften. So beeinflusst die Art des Holzes, aber auch der Standort, sowie dessen Alter diese beschriebenen Eigenschaften. Nadelholz weist eine durchschnittliche Faserlänge von bis zu 3-4 mm auf. Wohingegen Laubholz eine durchschnittliche Faserlänge von 1 mm aufweist. Saisonale Veränderungen, wie die Wahl des Erntezeitpunkt hauptsächlich bei Nadelholz, wie Früh- oder Spätholzeinschlag kann auch die Faserlänge beeinflussen.<sup>[43]</sup> Ausgehend von der so erhaltenen ursprünglichen Faserlänge, verändern zudem mechanische Prozesse, wie Hacken, Schleifen oder Mahlen die Fasergeometrie.<sup>[64]</sup> Abgesehen von der Faserlänge werden aber auch andere morphologische Eigenschaften, wie Faserbreite, Faserwanddicke, Krümmung, Fibrillierung und Feinstoffanteil beeinflusst.<sup>[131]</sup>

Eine Methode, welche zur Untersuchung der Fasergeometrie genutzt werden kann, ist die optische Faseranalyse. Diese basiert auf der Kombination einer (*flow-cell*) mit Bildanalyse. Hierzu wird eine hochverdünnte Fasersuspension benötigt, wie sie in Abbildung 29 in Analyse-Bechern ersichtlich ist. Die Suspension wird durch eine dünne transparente Kapillare (*flow-cell*) hindurchgepumpt. Simultan dazu von einer Kamera visuell verfolgt. Die Auswertung der Bilder erfolgt anhand einer bildanalytischen Methode.

Anhand einer Analyse des verwendeten Faserstoffes, kann die Faserlänge als eine der zentralen Eigenschaften der Faser näher betrachtet werden. Es können so die Unterschiede verschiedener Zellstoffquellen beleuchtet werden.

Die zwei verwendeten Papiersorten, Eucalyptus und Kiefer werden dazu mittels des Instruments *Metso FS5* untersucht.

Werden vergleichbar lange Fasern vermessen. Kann es zu ungenauen Ergebnissen für die Faserlänge kommen, da die Fasern aus den Kapillaren in der Messzelle des Gerätes ausgeschlossen und somit nicht erfasst werden können. Es können abgesehen von der Faserlänge des Zellstoffs in der kapillaren Messzelle, weitere charakteristische Eigenschaften der Fasern erhalten werden. Darunter zählt die Faserwanddicke, Faserdicke als auch die Krümmung der Fasern, welche unabhängig von der Faserlänge sind. In Abbildung 29 ist das verwendete Messgerät *Metso FS5*, während einer Fasersuspensions-Analysemessung dargestellt.

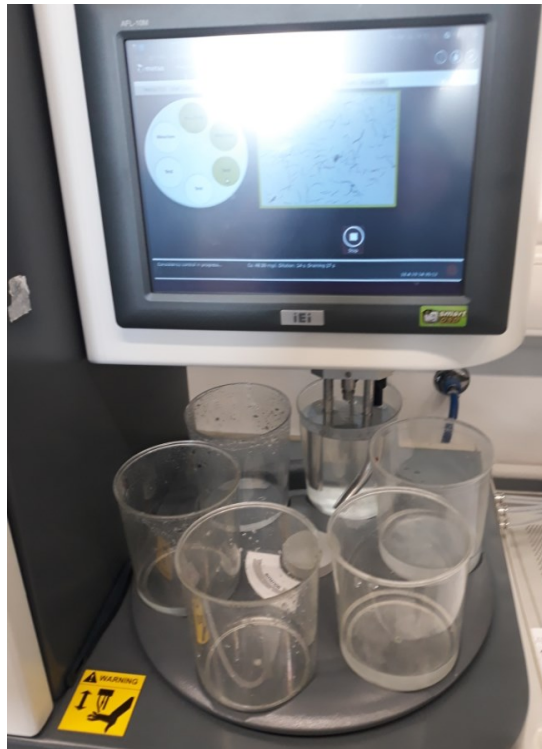


Abbildung 29: Metso FS5 Messgerät (AK Schabel-TU Darmstadt) für die Analyse unterschiedlicher Fasersuspensionen in den einzelnen Versuchsbechern.

Wie in Abbildung 29 gezeigt, sind die mittleren Faserlängen der Eucalyptusfasern kürzer als die der Kiefernfasern. Dies wird bereits aufgrund der Holzart und dem vorliegenden Literaturverständnis erwartet. Untersuchungen aufgearbeiteter Eucalyptusfasern zeigen, dass diese eine durchschnittliche Faserlänge von 1,1 mm bei einem Durchmesser von etwa 20  $\mu\text{m}$  besitzen.<sup>[132]</sup>

Hieraus resultiert auch eine geringere Kontaktfläche der Fasern im Papiergefüge. Diese weisen dadurch eine geringere Stabilität auf. Die Faserlänge nimmt auch Einfluss auf die Papierdichte beziehungsweise Porosität, welche wiederum relevant für die Fluidtransportgeschwindigkeit ist. Daher ist es für spätere, weiterführende Untersuchungen äußerst wichtig diese Kenngröße der Faserlänge zu kennen. Im nächsten Schritt diese Kenngrößen mit den Ergebnissen des Fluidtransports gleichzusetzen und detailliert zu analysieren. Außerdem zeigt die Faseranalyse mittels *Mesto FS5*, dass die Faserlängen des Eucalyptussulfat-Zellstoffs eine Faserlänge von etwa 1 mm nicht überschreiten. Im Gegenzug zeigt die Faserlänge der Kiefernfasern deutlich längere Faserlängen auf. Fasern werden von > 1 mm bis zu 2,5 mm mittels dieser Methode erfasst.

In Abbildung 30 wird die Faserlänge der einzelnen Faserstoff Eucalyptus- und Kiefernulfatzellstoff graphisch in Abhängigkeit der Siebmaschenweite der einzelnen Fraktionen des *Haindl*-Fraktionators dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass der eingesetzte Eucalyptusfaserstoff nicht nur durchweg eine kürzere Faserlänge von unter 1 mm aufweist. Es wird auch eine enge Faserlängen-Verteilung im Vergleich zum Kiefernulfatzellstoff beobachtet. Dies wird auch anhand von optischen Aufnahmen der Eucalyptusfasern in Abbildung 31 ersichtlich. Dabei besitzt Kiefernulfatzellstoff im Vergleich eine mittlere Faserlänge von 0,65 mm bis zu 2,5 mm.

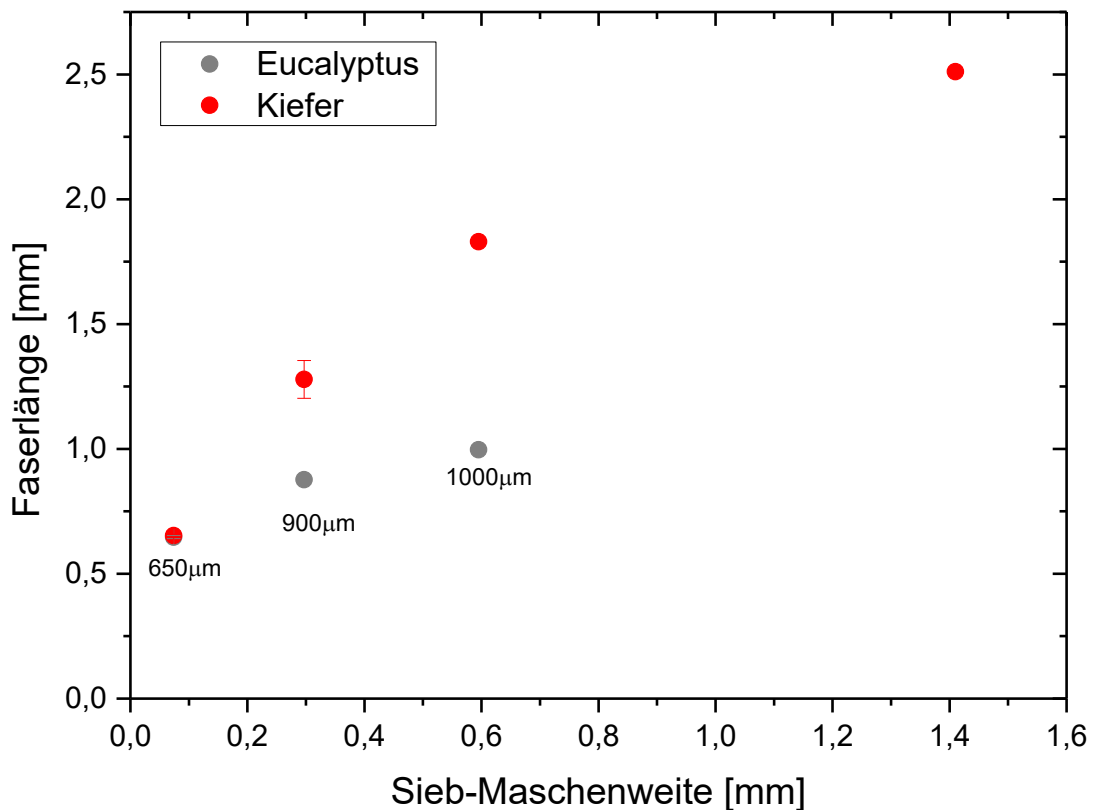


Abbildung 30: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Faserlänge und Sieb-Maschenweite laborgebildeter Papiere aus Eucalyptus und Kiefernulfatzellstoff.



Faserlänge	650 µm	900 µm	1000 µm
Maschenweite/ Fraktion	74 µm (F200)	297 µm (F50)	595 µm (F30)

Abbildung 31: Fotografien von Eucalyptusfaser-Suspensionen während eines Vermessungsexperiments in einem *Metso FS5*. (links): Fotografische Aufnahme einer Eucalyptusfasersuspension mit einer mittleren Faserlänge von 0,65 mm. Mitte: Fotografische Aufnahme einer Eucalyptusfasersuspension mit einer mittleren Faserlänge von 0,90 mm. (rechts): Fotografische Aufnahme einer Eucalyptusfasersuspension mit einer mittleren Faserlänge von 1,00 mm.

---

Für ein besseres Verständnis des Einflusses der Faserdimension im Fluidtransport können eingehende Untersuchung der Porosität herangezogen werden. Es wird auch vermutet, dass die Faserlänge einen Einfluss auf die Papierdicke bzw. Dichte hat. Diese Faktoren beeinflussen wiederum die Porosität, wodurch Einfluss auf die Fluidynamik genommen wird. Es ist gerade in der Mikrofluidik und Separation wichtig und kann für den Einsatz von Schwermetallen genutzt werden. Die Retention von Schwermetallionen könnte, aufgrund der u.a. veränderten Faseroberfläche beziehungsweise damit einhergehend einer höheren spezifischen Oberfläche beeinflusst werden. So bewirkt auch ein höherer Anteil an Feinstoffen eine erhöhte Wechselwirkung der Fasern untereinander, wie auch die Wechselwirkung von Schwermetallionen aufgrund einer höheren spezifischen Oberfläche der Fasern.<sup>[64]</sup>

### 4.3 Porosität und Porengeometrie

Die Papierstruktur ist für den mikrofluidischen Fluidtransports eine zentrale Einflussgröße. Im folgenden Kapitel soll mittels verschiedener Porosimetrie-Messmethoden, diese Einflussgröße näher charakterisiert werden. Die Quecksilberporosimetrie stellt dazu die zentrale Methode dar. In Kapitel 6 soll auch die Retention von Schwermetallionen in einem mikrofluidischen System, bestehend aus Papier näher untersucht und verstanden werden. Dabei wird der mikrofluidische Fluss, aber auch möglicherweise die Retention der Schwermetallionen von der porösen Struktur der jeweiligen Papiersubstrate maßgeblich beeinflusst. Die Oberfläche der Fasern tritt in Kontakt mit dem zu transportierendem Fluid und kann so auch mit den Schwermetallionen in Kontakt treten. Eine größere Oberfläche der Papiere bietet so ein höheres Potential für Wechselwirkungen. Dies könnte eine stärkere Retention der Ionen bewirken.

In den nachfolgenden Kapiteln 5 und 6 soll anhand der Porosimetrie-Messungen, eine physikalische Beurteilung ermöglicht werden kann. Inwiefern die Schwermetallretention und der Fluidfluss von den Größen, wie Porenradius und Porosität der eingesetzten Papieren abhängen. Dazu werden in diesem Abschnitt zunächst Porositätsmessungen nach *Gurley-Hill* durchgeführt. Anschließend sollen im nachfolgenden Unterkapitel anhand von ausgewählten Quecksilberporosimetriemessungen diese Ergebnisse untermauert werden.

---

### 4.3.1 Porosität von Papier-(Luftdurchlässigkeit) verschiedener Faserlängen

Für die Ermittlung der Porosität von Papier ist die Fasermorphologie ein entscheidender Baustein. Die Fasermorphologie wird in erster Linie durch die Holzart, die Aufarbeitung und Mahlung der Faser bestimmt. Die Oberflächenrauigkeit der Fasern ist ein weiterer wichtiger Aspekt.<sup>[133]</sup>

Diese Untersuchungen dienen als ersten Überblick. Damit verbundenen erste Erkenntnisse der Papiere, gebildet aus unterschiedlichen Faserstoff Eucalyptus und Kiefer, mit jeweils unterschiedlicher Faserlängen zu erhalten. Dabei soll dessen Einfluss auf die Porosität betrachtet werden. Hierzu werden Luftdurchlässigkeitsmessungen nach *Gurley-Hill* durchgeführt.<sup>[48]</sup>

Zu Beginn der Untersuchungen wird erwartet, dass durch Einsatz kürzerer Fasern und Feinstoffe eine höhere Papierdichte erhalten wird. Dies wiederum sollte Auswirkung auf die Porosität haben. Durch den Einsatz einer zusätzlichen Mahlung der Fasern wird zudem erwartet, dass die Fasern gekürzt werden. Ziel dieses Prozesses ist es eine höhere Papierdichte zu bewirken. Dies würde bedeuten, dass mehr Fasermaterial im gleichen Volumen vorhanden ist und so kleinere Poren im Papiergefüge gebildet werden. Dies wird anhand der nachstehenden Luftdurchlässigkeitsuntersuchungen überprüft. In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der Gurley-Hill Porositätsmessung in Abhängigkeit der eingesetzten Faserlänge der Papiere dargestellt.

Weiterhin werden die Luftpermeabilitäten nach der Mahlung der Fasern gezeigt. Hierdurch soll der Einfluss der Mahlung und der damit verbundenen Generierung von Faserbruchstücken und anhängenden Fibrillen, betrachtet werden. Dabei bewirkt eine Fasermahlung eine Veränderung der Faserrauigkeit. So kann durch die Änderung der Rauigkeit der Einzelfaser die Adhäsion der Fasern untereinander verändert werden.<sup>[133]</sup> Es soll so auch Einfluss auf die Porengrößen genommen werden. Dies beeinflusst wiederum die Kapillarkräfte der so entstehenden Papiere. Genauer soll dies anhand eines zusätzlich gemahlten Zellstoffs vor der Blattbildung mit einem *Schopper-Riegler* Wert von 27 betrachtet werden.<sup>[134]</sup>

Zunächst ist anhand der Grafik in Abbildung 32 zu erkennen, dass mit zunehmender Faserlänge der Eucalyptus-Papiere, die Gurley-Luftdurchlässigkeit abnimmt. Dabei stellt die Gurley-Luftdurchlässigkeit die Zeit in Sekunden (s) dar, die ein bestimmtes Volumen Luft benötigt, durch das Papiergefüge zu gelangen. Eucalyptus Papiere mit einem *Schopper-Riegler* Wert von SR 27 benötigen etwa 7,5 Sekunden im Mittel. Papiere gleichen Fasertyps mit einer mittleren Faserlänge von 1 mm benötigen nur etwa 1 Sekunde. Dieses erste Ergebnis zeigt, dass Faserstoff, welches vor dem Blattbildungsprozess einem Mahlvorgang ausgesetzt wird, einen direkten Einfluss auf die Luftdurchlässigkeit bzw. auch wie zuvor beschrieben Einfluss auf die Porosität bewirken kann. So muss davon ausgegangen werden, dass die Papierdichte signifikant zunimmt. Einhergehend der mittlere Porenradius abnehmen sollte. Es wird somit mehr Zeit benötigt, damit die Luft durch das Papier gelangt und so eine hohe *Gurley*-Porosität aufweist. Dies bestätigt auch die Erwartung, dass durch eine Mahlung höhere Papierdichten, und so kleinere Poren erzeugt werden.<sup>[135,136]</sup>

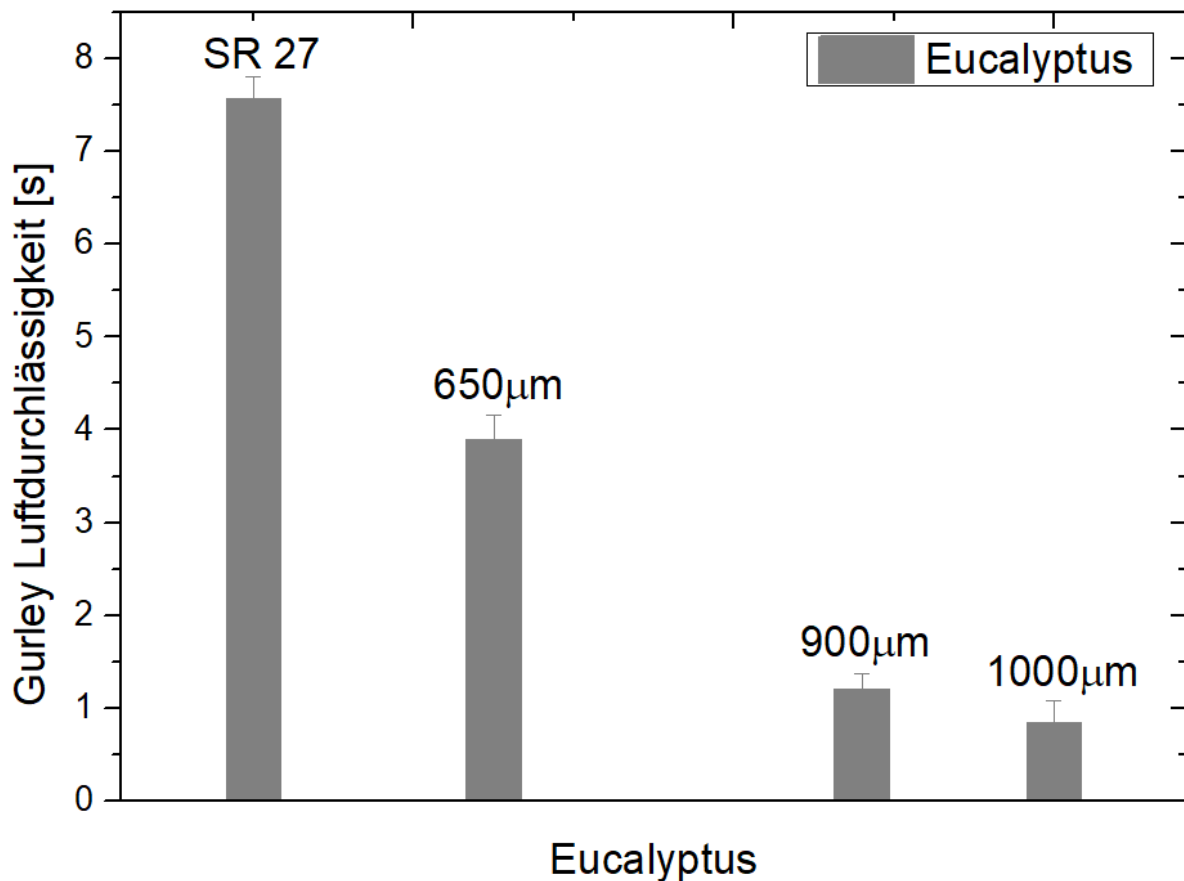


Abbildung 32: Darstellung der *Gurley-Hill* Luftdurchlässigkeit für Eucalyptuspapiere. Graphisch als *Gurley*-Luftdurchlässigkeit [s] als Funktion von Papieren gleicher Grammatur, unterschiedlicher mittleren Faserlänge von 0,65-1 mm. Zudem ist die Porosität für einen zuvor gemahlene Zellstoff mit einem erhaltenen *Schopper-Riegler*-Wert von 27, als Papier gleicher Grammatur vermessen und graphisch dargestellt. Hierbei wird eine *Gurley*-Luftdurchlässigkeit von 7,5 s erhalten. Alle Ergebnisse der unterschiedlichen Faserlängen weisen eine *Gurley*-Luftdurchlässigkeit im Bereich von 1-4 s auf.

Aus den Ergebnissen der Luftdurchlässigkeitsmessungen kann beobachtet werden. Papiere, die ansonsten unter gleichen Bedingungen hergestellt werden, sich unter Einsatz verschiedener Faserlängen bezüglich ihrer Porosität unterscheiden. Eine signifikante, sprunghafte Änderung der gemessenen Papiere ist bei einem direkten Vergleich, basierend aus Fasern einer mittleren Faserlänge von 0,65 mm und 0,9 mm zu erkennen. Die Luftdurchlässigkeit wird hierbei um etwa 60 % reduziert. Anhand des größeren Unterschieds der eingesetzten Faserlänge ( $\Delta l=0,25$  mm) ist nun auch ein eindeutigerer Trend abzuleiten. Die Papierdichte nimmt durch den Einsatz von kürzeren Fasern zu und es wird eine niedrigere Porosität erhalten. Abgebildet wird dies durch einen höheren Zeitbedarf bei der Luftdurchlässigkeitsmessung. Dabei benötigt das definierte Volumen Luft bei einer mittleren Faserlänge von 0,9 mm lediglich etwa 1,5 Sekunden. Wohingegen bei einer mittleren Faserlänge von 0,65 mm etwa 4 Sekunden benötigt werden, um das Papier hindurch zu passieren. Wird der Faserstoff gemahlen, so ist eine weitere Erniedrigung der Porosität zu erkennen (Abbildung 32, bei einem Schopper Riegler Wert von 27 des Eucalyptuszellstoffs.) Dabei weist die Luftdurchlässigkeit etwa die Hälfte, der zuvor kürzesten

---

Faserlänge nun nur noch auf. Mit einem zusätzlichen Mahlprozess können so die Fasern gekürzt werden und Feinstoffe entstehen, die die höhere Papierdichte erklären und die Porosität senkt.

Im Vergleich dazu soll auch der Kiefersulfat-Zellstoff näher untersucht werden. Dabei wird der Zusammenhang von Faserlänge und Porosität, aufgrund von einer größeren Bandbreite an Faserlänge tiefgehend analysiert. Die getroffene Erwartung soll so auch bei einem anderen Zellstoff bestätigt werden. Im Rahmen eines gewissen Fehlers der beiden Fasertypen, sollen diese auch partiell bei vergleichbarer mittleren Faserlängen miteinander verglichen werden. Basierend auf Kiefersulfatzellstoff, können aufgrund der vergrößerten Bandbreite an Faserlängen, vier Papiere mit jeweils unterschiedlichen mittleren Faserlängen hergestellt werden. In Abbildung 33 sind die entsprechenden Ergebnisse der *Gurley-Hill* Porositätsmessung in Abhängigkeit der eingesetzten Faserlänge dargestellt.

Zunächst einmal ist der gleiche Trend wie zuvor, mit Eucalyptusfasern unterschiedlicher Faserlängen zu erkennen. Bei Abnahme der mittleren Faserlänge der Papiere, wird auch bei diesem Faserstoff eine Abnahme der Porosität beobachtet. Dies wird durch die Zunahme der *Gurley*-Luftdurchlässigkeit aufgezeigt. Die Erwartung kann hierdurch bei dem weiteren Zellstoff bestätigt werden. Es werden dabei Papiere gebildet aus mittleren Faserlängen von ca. 2,5 mm bis 650  $\mu\text{m}$ . Bei der zu Letzt genannten Faserlänge ist ein direkter Vergleich der beiden Faserstoffe möglich. Papiere aus Kiefersulfatzellstoff dieser mittleren Faserlänge weisen eine *Gurley*-Luftdurchlässigkeit von etwa 7,5 Sekunden auf. Im Vergleich dazu wird bei Eucalyptus-basierten Zellstoff, lediglich eine *Gurley*-Luftdurchlässigkeit von 4 Sekunden beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Eucalyptusfasern im Vergleich zu Kiefersulfatfasern einen geringeren Faserquerschnitt besitzen.<sup>[43]</sup> Zudem wird eine vergleichbare Beobachtung bei beiden gemahlten Fasern und den daraus gebildeten Laborblättern gemacht. Der Schopper-Riegler Wert ist bei beiden Untersuchungen im Rahmen des Fehlers vergleichbar anzusehen. Wohingegen sich die Porosität im Rahmen der *Gurley*-Luftdurchlässigkeitsuntersuchungen um das vier fache unterscheiden.

Es wird aber auch gerade bei den zuvor behandelten Fasern, die einem Mahlvorgang ausgesetzt werden, befürchtet, dass die ermittelten Porositäten der Papiere mit signifikanteren Fehlern behaftet sind. Besonders bei der Ermittlung des Durchflusses von Luft in einem definierten Bereich bei niedriger Porosität. Demnach ist wenig freies Volumen vorhanden und es kann zur Ausbildung von künstlichen Zwischenräumen zwischen der Probe und der Apparatur kommen. Wodurch das Volumen schneller oder langsamer entweichen könnte.<sup>[50,52]</sup> Aus diesem Grund sollten weitere mögliche Analysen für gemahlene Laborblätter, der Analyse mittels Quecksilberporosimetrie präferiert werden.

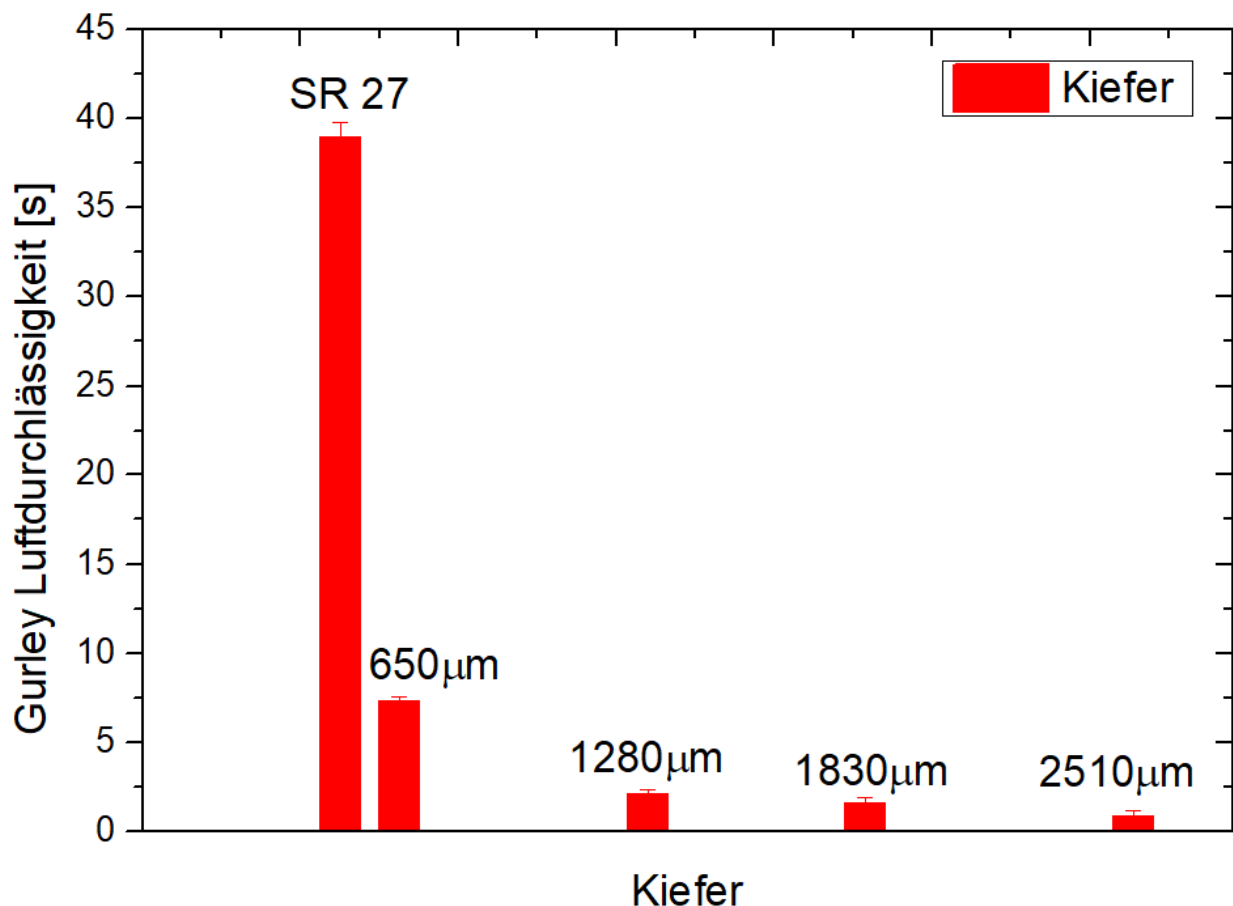


Abbildung 33: Darstellung der *Gurley-Hill* Luftdurchlässigkeit von Papier aus Kiefersulfatzellstoff. Graphisch als *Gurley*-Luftdurchlässigkeit [s] als Funktion von Papieren gleicher Grammatur. Jedoch unterschiedlicher mittleren Faserlänge von ~0,65-2,5 mm dargestellt. Weiterhin wird ein gemahlener Zellstoff mit einem *Schopper-Riegler* Wert von 27, vermessen und graphisch dargestellt. Es wird eine *Gurley*-Luftdurchlässigkeit von etwa 37 s erhalten. Alle Ergebnisse der unterschiedlichen Faserlängen weisen eine *Gurley*-Luftdurchlässigkeit im Bereich von 1-7,5 s auf.

Dieser erste Abschnitt der sich mit der Charakterisierung der eingesetzten Papiere beschäftigt, beleuchtet typische Kenngrößen und Eigenschaften von Eucalyptus und Kiefersulfatfasern, sowie deren unterschiedlichen Auswirkungen auf die Porosität. Es kann in einem ersten Schritt die Abhängigkeit des Substrates von der Porengröße, sowie die Auswirkung auf die Porosität analysiert werden. Im Fokus steht die Porosität im Verhältnis zur Faserlänge, da diese Kenngröße für spätere Fluidikuntersuchungen, sowie Retentionsexperimenten relevant sein könnten. Für weiterführende Untersuchungen, wird die Quecksilberporosimetrie für unterschiedliche Flächengewichte der eingesetzten Papiere verwendet. Die Quecksilberporosimetrie besitzt die zuvor beschriebenen Vorteile im Vergleich zur Gurley-Methode. Die Kenngrößen wie Porenradien, soll dadurch näher betrachtet werden. Diese Methode stellt im Vergleich zur Luftdurchlässigkeitsmessung nach Gurley-Hill, eine im Verhältnis weniger fehlerbehaftete Methode zur Bestimmung der Porosität dar. Dieser Bedarf jedoch einer langen Probenvorbereitung, sowie längere Messzeiten. Der Parameter Flächengewicht (Grammatur) und Dichte ist für die dreidimensionale Betrachtung,



---

so auch für die Fluidik ein bedeutsamer Beeinflussungsfaktor. Schließlich könnte sich die Porosität mit unterschiedlichen Flächengewichten signifikant unterscheiden.

### 4.3.2 Quecksilberporosimetrie-Messungen von Eucalyptus-basierten Papieren und Papieren aus Kiefernulfatzellstoff verschiedener Grammat

Im nachfolgenden Kapitel 5 soll der Fluidfluss verschiedener ionischer Flüssigkeiten (ILs) in einem mikrofluidischen Aufbau realisiert werden. Basierend auf Papiersubstraten, die in diesem Kapitel näher charakterisiert werden. Der mikrofluidische Fluss der verwendeten ionischen Flüssigkeiten, wird von dessen Viskosität beeinflusst. Möglicherweise ist dieser auch signifikant vom Porenradius der Papiersubstrate Eucalyptus und Kiefer abhängig. Dabei beeinflussen die Poren die Oberfläche der Papiersubstrate, welche mit den transportierten Fluiden in Kontakt kommen. Für eine spätere Beurteilung des Fluidflusses werden die folgenden Analysen durchgeführt. Es soll dabei überprüft werden, inwiefern die Fluidgeschwindigkeit von diesen Größen abhängen. Dazu werden die Porosität und Porenradien der eingesetzten Papierproben in Abhängigkeit des Flächengewichts anhand von Quecksilberporosimetriemessungen untersucht (Tabelle 2). Diese Analyse kann auch zur Begründung möglicher Retentionsunterschiede von Schwermetallionen im Papiergefüge später herangezogen werden.

Die Quecksilberporosimetrie bietet den entscheidenden Vorteil, dass sie zur Charakterisierung der Porosität von Materialien über einem großen erfassbaren Porengrößenbereich eingesetzt werden kann. Dies ist auch im Folgenden bei Papier nötig. Dieses Messverfahren kann einen breiten Bereich von Porengrößen im unteren Nanometerbereich, bis hin zu etwa 500 µm analysiert werden. Es können verschiedene Informationen einschließlich der Porengrößenverteilung, Gesamtporenvolumenporosität oder der spezifischen Oberfläche des Probenmaterials erhalten werden.

Diese Methode hat auch einige Nachteile. Es wird der größte Eingang zu einer Pore gemessen und nicht die tatsächliche Innengröße der Pore. Sie kann auch nicht für die Analyse geschlossener Poren verwendet werden, da das Quecksilber nicht in die Pore eindringen kann.<sup>[137]</sup>

Obwohl verschiedene Softwaretechniken eine Interpretation des Porennetzwerks ermöglichen, sollte beachtet werden, dass dabei mehrere entscheidende Annahmen getroffen werden. Die Schlüsselannahme ist, dass die Porenform meistens eine zylindrische Porengeometrie aufweist. Es können aber auch in den verschiedenen Porenmodellen auch Konus, Kugel und weitere Geometrien herangezogen werden. Dies unter der Verwendung einer modifizierten *Young-Laplace* Gleichung. Diese Annahme einer meist zylindrischen Porengeometrie, kann jedoch zu erheblichen Unterschieden zwischen dem experimentellen Ergebnis und der Realität führen. Die tatsächliche Form der Poren kann sich dabei von der eines Zylinder unterscheiden.

Die Gleichung auf der die Softwaretechniken beruhen ist die Folgende:<sup>[137-138]</sup>

$$\Delta P = x \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2\gamma \cos \theta_d}{R_k} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Die Gleichung 4.2 verwendet dabei die Druckdifferenz über die gekrümmte Quecksilbergrenzfläche, wobei die Radien  $r_1$  und  $r_2$  die Hauptkrümmung des Krümmungskreises sind. Diese beschreiben die Krümmung der Quecksilbergrenzfläche zum entsprechenden Kapillarradius  $R_k$ , indem die Gleichung sowohl die Oberflächenspannung von Quecksilber mit einbezieht, als auch den dynamischen Kontaktwinkel zwischen der Probe und des Quecksilbers berücksichtigt wird.<sup>[138]</sup>

Der ausgeübte Druck und das dabei eingedrungene Volumen von Quecksilber wird im Zuge des Eindringens verfolgt. Die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel müssen dabei bekannt sein. Wie aus der Gleichung 4.2 hervorgeht hängt der erforderliche Druck von der Porengröße ab. Die Bestimmung des jeweiligen Drucks ist entscheidend für die Messung. Ein verfälschter Druck würde zu einer falsch berechneten Porengröße führen. Neben dem Druck ist das Volumen der Poren ein weiterer wichtiger Parameter. Dies wird anhand von Kapazitätsmessungen, zwischen der Metallabschirmung, die sich außerhalb der Glaskapillare befindet und der Länge der Hg-Säule innerhalb der Kapillare erreicht.

Abbildung 34 zeigt eine gemessene Intrusionskurve. Hierbei wird für ein Eucalyptus basiertes Laborpapier das Intrusionsvolumen als Funktion des Porendurchmessers aufgetragen.

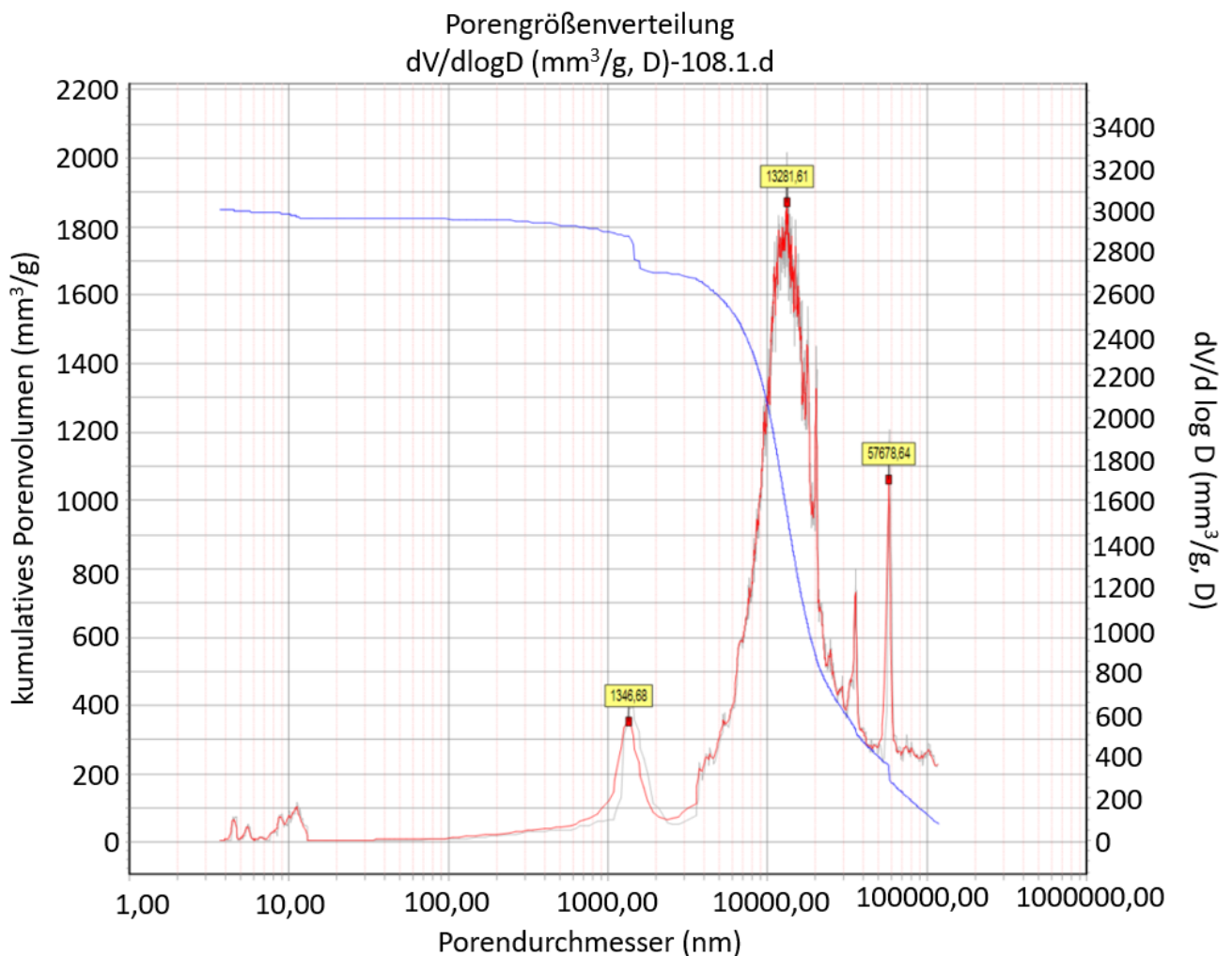


Abbildung 34: Darstellung des Quecksilbereindringenvolumens, welches mit sich änderndem äußerem Druck in das Porensystem von Eucalyptuspapier eindringt. Zusätzlich in der Grafik zu sehen die Quecksilber-Intrusionskurve

mit der daraus abgeleiteten Porengrößenverteilung für eine Papierprobe mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 14  $\mu\text{m}$ .

Abgesehen vom Intrusionsvolumen als Funktion des Porendurchmessers, wird die dazugehörige Porenverteilung und der durchschnittliche Porendurchmesser für ein Eucalyptus-basiertes Laborpapier in Abbildung 34 gezeigt. Als mögliche Fehlerquelle neben Druck und Kontaktwinkel können bei der Charakterisierung der Porengrößenverteilung auch die Probenvorbereitung aufgeführt werden. So können auch durch fehlerhafte Packung der Proben in das Probegefäß des Messgerätes Artefakte an Poren entstehen. Dies kann gerade bei Papierproben entstehen, wenn beispielsweise Hohlräume, zwischen den Papierproben innerhalb der Messzelle auftreten. Geringe Gesamtporositäten, beeinflussen die Gesamtporosität erheblich. So kann der Fehler der Gesamtporosität erheblich ausfallen. Porositäten in dieser Arbeit sind jedoch durchweg signifikant hoch, so dass diese Art von Fehlerquelle einen geringen Einfluss hat. Ein weiterer wichtiger Effekt betrifft die Kompressibilität der Probe. Wenn Proben mit großen Porenvolumina und geringer Kompressibilität untersucht werden, kann die Kompression der Probe das Porenvolumen nur geringfügig beeinflussen. In der Tabelle 2 sind die entsprechenden Ergebnisse der Quecksilberporosimetriemessung für Eucalyptus-basierte Papiere und Papiere aus Kiefersulfatzellstoff in Abhängigkeit des Flächengewichts aufgelistet.

Tabelle 2: Ergebnisse der Quecksilberporosimetriemessung: Mittlerer Porenradius ( $r$ ) und Porosität ( $P$ ) für Papiere verschiedener Flächengewichte aus Eucalyptus- und Kiefersulfat-Zellstoff. Alle Ergebnisse für einen Porenbereich von  $d=7,6-21,2 \mu\text{m}$ .

Probe	Flächengewicht [g/m <sup>2</sup> ]	P [%]	r [ $\mu\text{m}$ ]
Eucalyptus	40	65,3	5,50
	60	55,7	5,25
	80	64	4,60
	100	83,8	3,80
Kiefer	40	63,0	6,1
	60	78,0	6,7
	80	65,0	8,0
	100	79,3	10,6

Die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie zeigen, dass der mittlere Porenradius für Eucalyptuspapiere mit steigendem Flächengewicht von 40 zu 100 g/m<sup>2</sup> abnimmt (Tabelle 2). Bei einem Flächengewicht von 40 g/m<sup>2</sup> eines Eucalyptuspapiers, kann ein mittlerer Porenradius von 5,5  $\mu\text{m}$  beobachtet werden. Wohingegen der Porenradius bei doppeltem Flächengewicht (80 g/m<sup>2</sup>) von 4,6  $\mu\text{m}$  ermittelt wird. Demnach wird der Porenradius bei einer Verdopplung des Flächengewichts im vorliegenden Fall um etwa 18 % verringert. Die gemessene Porosität der beiden vorliegenden Papiere ist jedoch als konstant anzusehen. Bezüglich der papiere aus Kiefersulfatzellstoff, zeigt sich, dass der mittlere Porenradius mit steigendem Flächengewicht zunimmt (Tabelle

---

2). Wird in diesem Zusammenhang auch das Flächengewicht von  $40 \text{ g/m}^2$  eines nun Papiers aus Kiefersulfatzellstoff mit dem doppelten Flächengewicht von  $80 \text{ g/m}^2$  verglichen, wird der mittlere Porenradius hierbei von  $6,1 \text{ }\mu\text{m}$  auf  $8 \text{ }\mu\text{m}$  vergrößert und somit im Mittel um etwa 31 % erhöht. Die beiden hierzu gemessenen Porositäten sind wie zuvor bei Eucalyptuspapier, nahezu identisch. In beiden Holzarten und den verglichenen Flächengewichten ist die Porosität etwa bei 65 %. In diesem Rahmen wird neben dem Flächengewicht ein weiterer wichtiger Papierparameter einbezogen. Die Papierdichte wird wie zuvor bei der Analyse der Faserlänge für weitere Erkenntnisse herangezogen. Dabei wird die Papierdichte durch das Flächengewicht und die Papierdicke definiert (Gl.4.1)

Zunächst wird die Papierdicke (Abbildung 26) bestimmt, welche im Anschluss mit Flächengewichten der Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff-Papieren nach Gleichung 4.1 zur Berechnung der Papierdichten verwendet wird.

Abbildung 28 zeigt den Zusammenhang zwischen Flächengewicht und die dazugehörige Papierdichte graphisch für beide eingesetzten Faserstoffe.

Die Papierdichte kann im Rahmen der Messungenauigkeit, mit Erhöhung des Flächengewichts als gleichbleibend beschrieben werden. Bei erneutem direkten Vergleich der beiden zuvor schon in Vergleich gesetzten Flächengewichten von  $40$  und  $80 \text{ g/m}^2$  beider Faserstoffe ist eine Papierdichte im Bereich von  $600\text{-}650 \text{ kg/m}^3$  zu beobachten. Eine vergleichbare Beobachtung kann anhand der Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie gezeigt werden. Es wird eine Porosität von nahezu 65 % für beide Flächengewichten unterschiedlicher Faserstoffe ermittelt. In der nachstehenden Abbildung 35 wird der mittlere Porenradius für beide eingesetzten Faserstoffe in Abhängigkeit des Flächengewichts aufgetragen. Aus den erhaltenen Ergebnissen der Tabelle 2 (Porenbestimmung) in Abhängigkeit des Flächengewichts, ist bereits bei Eucalyptuspapieren mit zunehmenden Flächengewicht eine geringfügige Verringerung des mittleren Porenradius zu beobachten. Bei Papieren aus Kiefersulfatzellstoff ist dagegen eine stetige Erhöhung der mittleren Porenradien mit zunehmenden Flächengewicht zu verfolgen. Die Papierdichte und Porosität kann dabei als konstant angesehen werden. Erklärt werden könnte dies mit der im Vergleich zu Eucalyptus deutlich größeren Verteilung an Faserlängen. Sofern der Kiefersulfatzellstoff nicht nach der Faserlänge separiert wird, ist die vorhandene Faserlänge im Bereich von  $0,64\text{-}2,5 \text{ mm}$  anzusehen (Abbildung 30). Demnach ist die Faserlänge der Papiere aus Kiefersulfatzellstoff hinsichtlich ihrer Länge sehr inhomogen, von Feinstoffen, Bruchstücken an Fasern bis hin zu Fasern die über  $2 \text{ mm}$  Länge aufweisen. Die Porosität und Papierdichte ist eine geeignetere Größe für einen Vergleich, als der mittlere Porenradius (Abbildung 36). Es wird befürchtet, dass die ermittelten Porenradien, bei höheren Flächengewichten von Papieren aus Kiefersulfatzellstoff mit signifikanten Fehlern behaftet sind (Abbildung 35). Aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Faserlängen es bei zunehmenden Flächengewicht zu einer ungleichmäßigen Ausbildung von Poren kommt. Demnach sind die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie in Bezug zu Papieren aus Kiefersulfatzellstoff, mit einer großen Varianz an Faserlänge als kritisch zu betrachten.

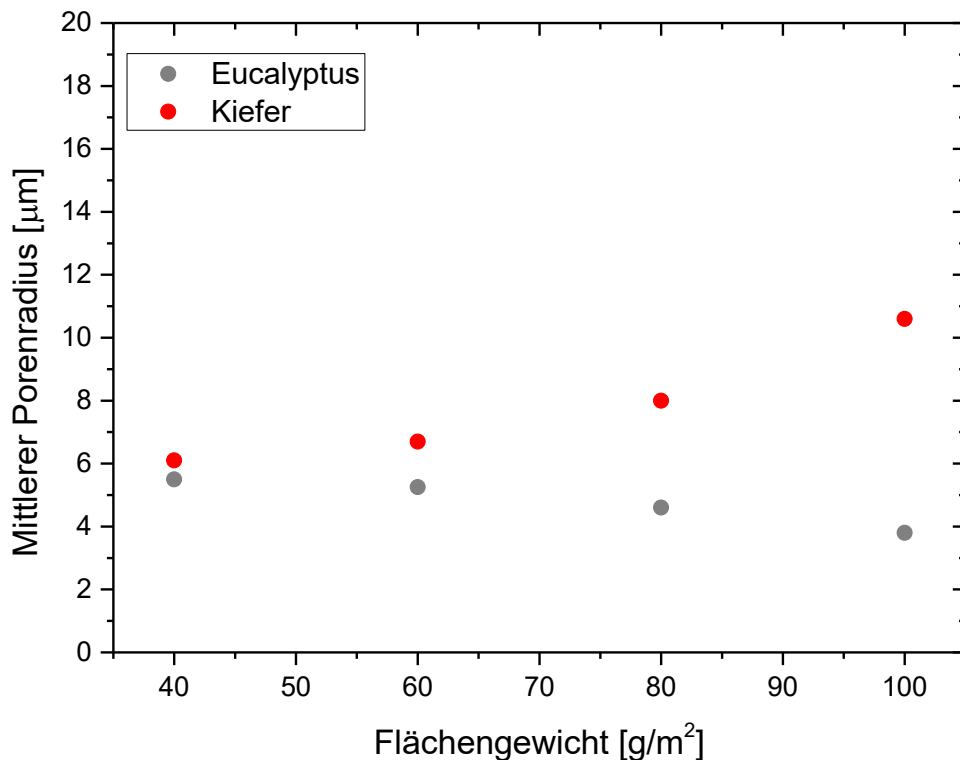


Abbildung 35: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen des mittleren Porenradius und Flächengewicht (40-100 g/m<sup>2</sup>) laborgebildeter Papiere aus Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff.

Bezogen auf die Papierdichte der beiden Papiersorten ist keine signifikante Änderung der Porenradien zu beobachten.

Es fällt bei der Betrachtung der mittleren Porenradien in Abbildung 35 auf, dass bei Eucalyptuspapieren, unterschiedlicher Flächengewichte, die Porenradien relativ konstant bleiben. Dieser Zusammenhang ist auch in Abbildung 35 bei Papieren aus Kiefersulfatzellstoff bis zu einer Papierdichte von 650 kg/m<sup>3</sup> zu erkennen. Da dieser Zusammenhang im Rahmen der Messungen für beide Fasertypen zu beobachten ist, scheint dieser Zusammenhang unabhängig vom Fasertyp zu sein.

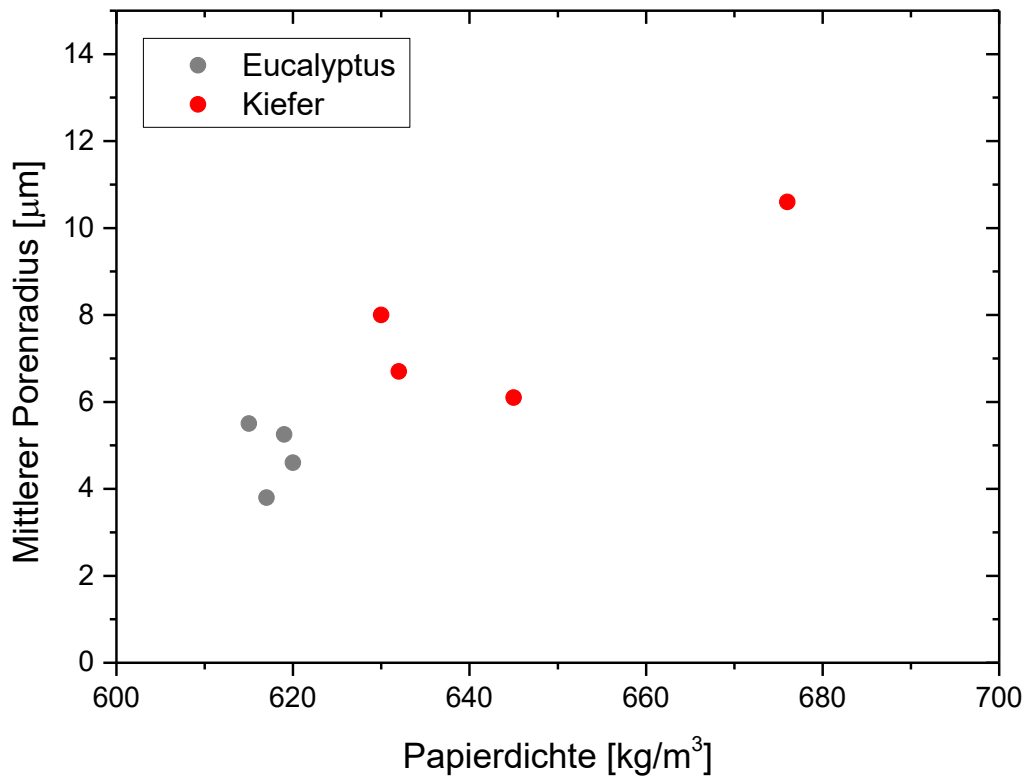


Abbildung 36: Mittlerer Porenradius als Funktion der Papierdichte für verschiedene Papiere aus Eucalyptus- sowie Kiefersulfatzellstoff. Alle Ergebnisse für einen Porenbereich von  $d=7,6-21,2\mu\text{m}$ .

Die Änderung der Porenradien bei Papieren aus Kiefersulfatzellstoff bei zunehmendem Flächengewicht kann vielmehr dadurch erklärt werden, dass diese aus unterschiedlich langen Fasern und Feinstoffen aufgebaut sind. Mit zunehmendem Flächengewicht ergeben sich daraus vielmehr Möglichkeiten, unterschiedliche Poren zu bilden. Daraus folgt aber auch, dass die Poren im Papiergefüge verkleinert werden müssten. Demnach hat die Papierdichte einen Einfluss auf den Porenradius, wobei der Fasertyp verglichen dazu einen größeren Einfluss hat.

---

## 4.4 Aufnahmefähigkeit Fluid

Die Wechselwirkung zwischen Fluid und Fasernetzwerk spielt bei der Fluidynamik innerhalb des Papiergefüges eine entscheidende Rolle.

Es bietet sich eine physikalische Betrachtung der dabei ablaufenden Mechanismen an. Wasser unterliegt in der Fasernähe einer Vielzahl an Möglichkeiten, wie der eingangs beschriebenen Oberflächenadsorption, als auch Kapillarkondensation. Das Wasser wird dabei an den konkav gekrümmten Oberflächen kondensiert. Bei der Aufnahmefähigkeit eines Fluid in Papier soll nun der physikalische Prozess der Quellung der Cellulosefaser näher betrachtet werden. Dieser nimmt für den Fluidtransport eine wichtige Rolle ein. Es kann dabei u.a. direkten Einfluss auf die Porengeometrie genommen werden. Da sich so die Faserquerschnitte aufweiten können, werden die Poren dementsprechend in ihren Dimensionen verringert. Ein wichtiger Parameter, der Porenradius kann so während des Fluidflusses beeinflusst werden. Dieser beruht auf dem Osmose-Effekt.<sup>[67-68]</sup>

Dies kann durch den Fasersättigungspunkt (FSP) ausgedrückt werden. Der FSP stellt jenen Punkt dar, bei dem das gesamte Mikrosystem der Cellulose-Zellwand, maximal mit Fluid gefüllt ist. Das über Sorption bis zur Fasersättigung aufgenommene Fluid wird als Gebunden bezeichnet. Es befindet sich in den Zwischenräumen und als Dampf bei Wasser in den größeren Zellhohlräumen. Oberhalb der Fasersättigung eingelagerte Fluid (Wasser) wird als freies Wasser bezeichnet und befindet sich in den größeren Zellhohlräumen und Kapillaren.<sup>[42,62-63]</sup>

Für die Bestimmung des FSP wird eine Faserprobe unter definierten Bedingungen gequollen. Bei Raumtemperatur für eine bestimmte Zeit (24 h) in ein Wasserbad getaucht und anschließend analysiert. Die beschriebene Bestimmung des Fasersättigungspunktes, wird in der vorliegenden Arbeit auf ionische Flüssigkeiten erweitert. Hieraus sollen Erkenntnisse über das Quellverhalten gezogen werden.

Abbildung 37 zeigen die Ergebnisse der Bestimmung des Fasersättigungspunktes für den Faserstoff Eucalyptus für reines *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Zudem sind die in der Arbeit gezielt eingesetzten ionischen Flüssigkeiten [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] und [HBET] [NTf<sub>2</sub>] direkt gegenübergestellt. Es ist dabei zu erwähnen, dass die erst genannte IL [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], nahezu wasserfrei vorliegt und nicht mit Wasser mischbar ist. Wohingegen die zweit genannte IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] in Wasser gesättigter Form eingesetzt wird und so bis zu 15 (wt %) Wasser beinhalten kann.<sup>[139]</sup>

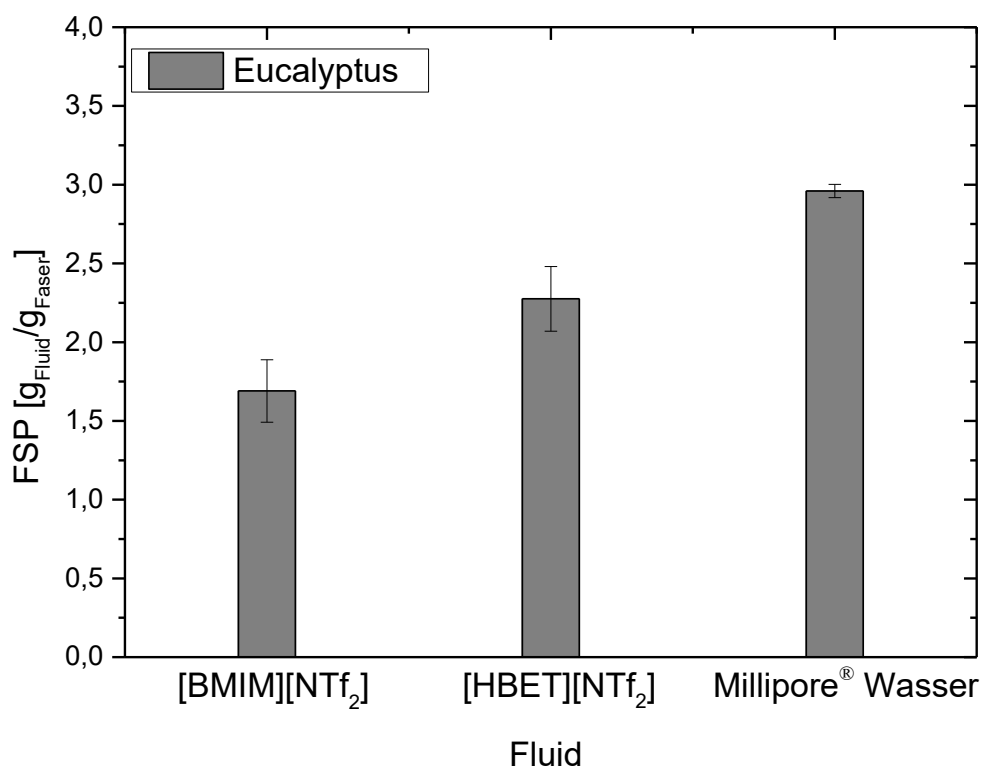


Abbildung 37: Fasersättigungspunkt von Eucalyptuszellstoff in Abhängigkeit des Fluids [BMIM][NTf<sub>2</sub>] und [HBET][NTf<sub>2</sub>], sowie *Millipore*® Wasser.

Konkret kann festgehalten werden, dass der FSP bei [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] einen mittleren FSP von 1,75 aufweist. Bei der nicht wasserfreien IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] kann ein FSP von 2,25 festgestellt werden. Als Referenz dient reines *Millipore*® Wasser. Dieses weist im Vergleich dazu einen erhöhten FSP von 3 auf. Aus dieser ersten Analyse kann ein erster Trend abgeleitet werden, dass die vorliegenden ionischen Flüssigkeiten, nicht zu einer Quellung der Fasern bei Raumtemperatur beitragen. Die Quellung vielmehr von vorhandenem Wasser ausgeht. Verdeutlicht wird dies an dem, im Vergleich zu reinem *Millipore*® Wasser, geringen FSP für die ionische Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>]. Für die ionische Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] wird bereits von Helbrecht et al. (2023), anhand von mikroskopischen Aufnahmen eine vergleichbare Beobachtung beschrieben. Die IL kann bei Raumtemperatur nur geringfügig die Eucalyptussulfatfasern quellen. Dazu werden Fasern in gleichen Bereiche von konfokal Bildern vermessen (Abbildung 2).<sup>[6]</sup> So ist keine Korrelation von Lösungsmitelegenschaft und Quellverhalten der IL bei Raumtemperatur zu beobachten.

Des Weiteren wird der Quellungsprozess auch für den eingesetzte Kiefernulfatzellstoff, näher betrachtet. Hierzu wird jeweils für die, wie zuvor auch eingesetzten Flüssigkeiten der Fasersättigungspunkt FSP bestimmt (Abbildung 38).



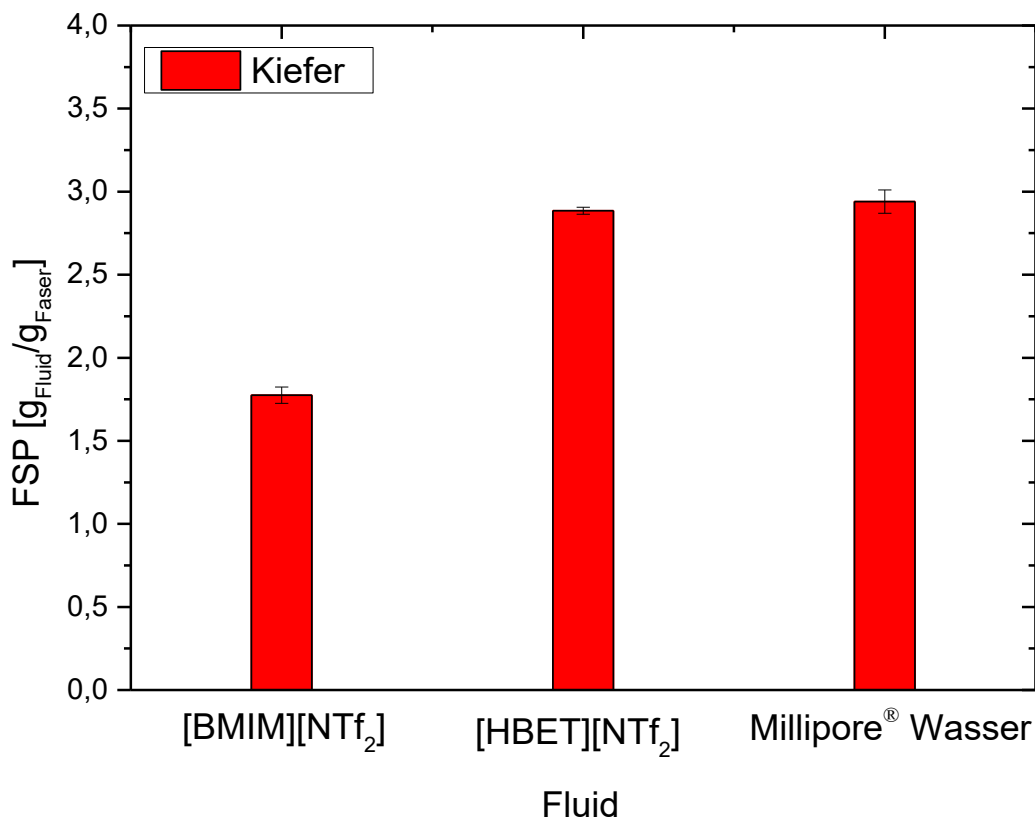


Abbildung 38: Fasersättigungspunkt von Kiefernulfatzellstoff in Abhängigkeit der Fluide [BMIM][NTf<sub>2</sub>] und [HBET][NTf<sub>2</sub>], sowie als Referenz reines *Millipore*® Wasser.

Die Bestimmung des FSP für den Kiefernulfatzellstoff, wird analog des Eucalyptusfasermaterial durchgeführt. Für [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] kann ein mittlerer FSP, wie zuvor bei Eucalyptuszellstoff von etwa 1,75 erhalten werden. Die IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] weist jedoch einen Fasersättigungspunkt von nahe dem von reinen Millipore® Wasser, von etwa 3 auf. Unerwartet ist allerdings die Tatsache, dass die zweite IL nun einen höheren FSP als zuvor aufweist. Dies kann jedoch durch eine mögliche inhomogene Mischung der ionischen Flüssigkeit mit Wasser, im Verlauf der Zeit, als mögliche Fehlerquelle erklärt werden. Es ist vielmehr aus den beiden Messungen der unterschiedlichen Faserstoffe zu entnehmen, dass im vorliegenden Fall sich die Quellung unabhängig vom Faserstoff verhält. Zudem keine signifikante Quellung durch IL bei vorliegender Raumtemperatur verantwortlich ist. Es wird vielmehr durch vorhandenes Wasser getrieben.

In Abbildung 39 ist abgesehen von dem eingesetzten Fasertyp auch der Einfluss der Faserlänge auf das Quellverhalten dargestellt. Dazu dienen Eucalyptuspapiere. Diese werden bei definierten Bedingungen dem Fluid ausgesetzt und der FSP bestimmt. Die Ergebnisse der Bestimmung des FSP wird zunächst für den Faserstoff Eucalyptus der Faserlänge von 0,65-1 mm ermittelt. Die in der Arbeit gezielt eingesetzte ionische Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] wird dabei näher betrachtet.

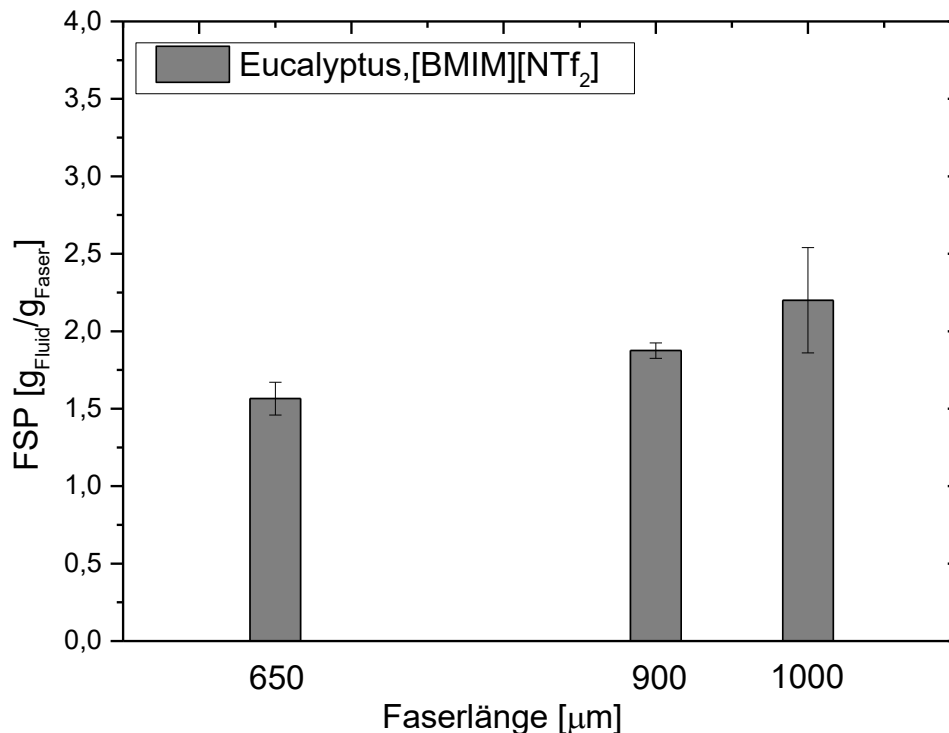


Abbildung 39: Fasersättigungspunkt von Eucalyptuszellstoff verschiedener Faserlänge in Abhängigkeit des Fluids [BMIM][NTf<sub>2</sub>].

Für [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] kann für eine mittlere Faserlänge von 0,65 mm ein mittlerer FSP von etwa 1,5 erhalten werden. Bei größeren Faserlängen von 0,9-1 mm, kann im Rahmen des Fehlers ein Fasersättigungspunkt zwischen 2-2,5 erzielt werden. Hieraus kann zunächst abgeleitet werden, dass die Faserlänge den Fasersättigungspunkt beeinflusst. Dieser Trend wird auch bei den Porositätsmessungen zuvor beobachtet. Wobei beobachtet werden kann, dass mit zunehmender Faserlänge die Porosität auch zunimmt (Kapitel 4.3.1 Abbildung 32, Abbildung 33).

Damit die beiden ILs [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] und [HBET] [NTf<sub>2</sub>] miteinander verglichen werden können, wird nun die gleiche Analyse mit der wassergesättigten IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] (Abbildung 40) durchgeführt. In einer ersten Betrachtung fällt zunächst auf, dass die gesamten mittleren Fasersättigungspunkte, insgesamt höher ausfallen. Daraus folgt, dass die Fasern die Flüssigkeit besser aufnehmen. Da diese IL eine nicht unerhebliche Menge an Wasser besitzt, ist dies als mögliche Ursache anzuführen. So wird der erhöhte FSP vermutlich aufgrund des erhöhten Wasseranteils in der IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] verursacht. Zusätzlich ist erneut zu beobachten, dass mit Abnahme der Faserlänge der eingesetzten Papiere auch der FSP sinkt. Dies bei ansonsten gleichen Bedingungen. In der vorliegenden Analyse kann für eine mittlere Faserlänge (Eucalyptus) von 0,65 mm ein FSP von etwa 2,25

erzielt werden. Bei einer Faserlänge von 0,9-1 mm kann ein FSP von nahezu 3,25 bestimmt werden. Die für die Faserlängen zwischen 0,9-1 mm erhaltenen Werte (FSP=3,25) liegen deutlich höher als die für etwa 50 % kürzeren Faserlänge, für Eucalyptusfasern (FSP=2,25).

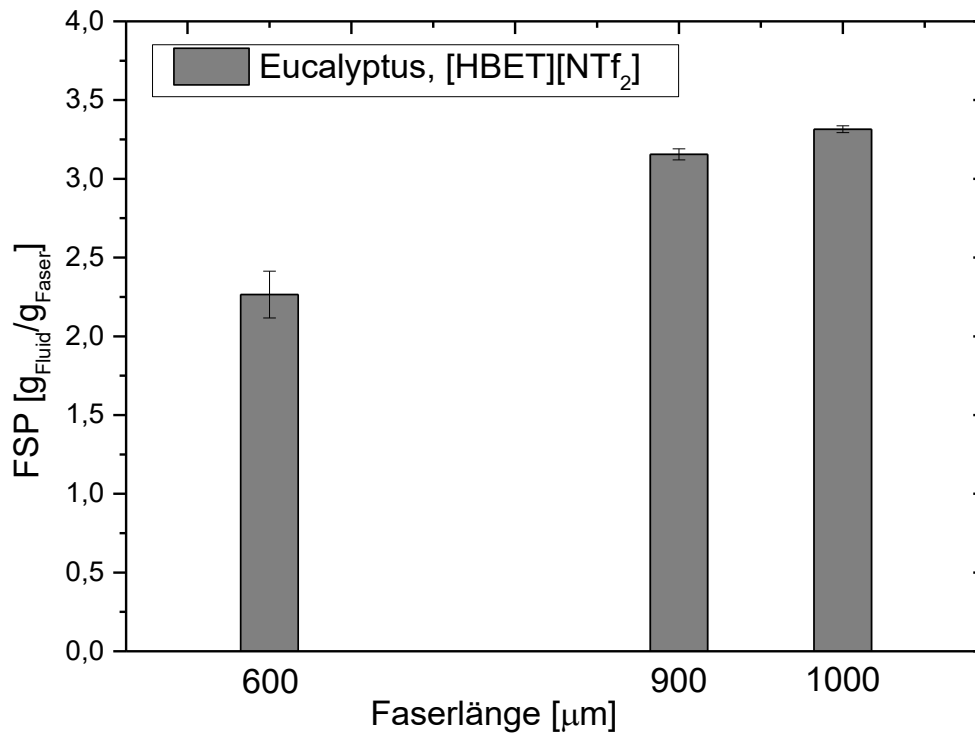


Abbildung 40: Fasersättigungspunkt von Eucalyptuszellstoff verschiedener Faserlänge (0,65-1 mm) in Abhängigkeit des Fluids [HBET][NTf<sub>2</sub>].

Zusammenfassend, kann zunächst einmal auf eine Quellwirkung von Wasser geschlossen werden. Außerdem auch bei ionischen Flüssigkeiten die einen gewissen Anteil an Wasser besitzen. Diese können ein vergleichbares Phänomen verursachen. Dies kann anhand von Messungen der Eucalyptus-basierten Papieren und Papieren aus Kiefersulfatzellstoff beobachtet werden. Abgesehen davon, dass längere Fasern die Festigkeitseigenschaften der fertigen Papiere verbessern, so können nach den Analysen diese auch eine höhere Volumina an Fluid im Verhältnis zu Papieren mit kürzeren Fasern aufnehmen.<sup>[140]</sup>

## 4.5 Intrinsische Schwermetallkonzentration in Papier

Die Ergebnisse der Untersuchung der Schwermetallbelastung des reinen Substratmaterials wird im vorliegenden Kapitel anhand zweier möglicher Methoden betrachtet. Das Papier wird dabei aus zwei verschiedenen Gesichtspunkten näher untersucht. Mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) unter dem Einsatz eines Totalaufschlusses soll untersucht werden, inwieweit das Substrat von Natur aus mit Schwermetall belastet ist. Mit dieser Methode wird die grundlegende Belastung an Blei und Cadmium und (Chrom), als wichtigste Vertreter betrachtet.<sup>[23]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wird auch eine elektrochemische Methode basierend auf der *square wave anodic stripping voltametry* (SWASV) angewendet. Diese führt zu erstaunlichen Nachweisgrenzen, die weit unter den von der WHO empfohlenen Grenzwerten für Trinkwasser (10 ppb) liegen.<sup>[23]</sup> Dies wird im Rahmen einer Kooperation mit Fabian Schmitt, des Arbeitskreises von Prof. Dr. B. J.M Etzold der TU Darmstadt durchgeführt. Fabian Schmitt arbeitet im gleichem DFG-Verbundprojekt mit und fokussiert sich auf die elektrochemische Detektion von Schwermetallen in der IL-Phase und des Setups eines möglichen Schwermetall-Sensors.

In dieser Arbeit wird diese Methode lediglich in Ansätzen eingesetzt. Mittels dieser Methode kann die IL-Phase einfach im bulk untersucht werden. In Arbeiten von dem Kooperationspartner ist der in dieser Arbeit eingesetzte Aufbau realisiert, sowie die in seiner Arbeit erfolgreich etablierten ILs eingesetzt und auf ihren Schwermetallgehalt analysiert.<sup>[23]</sup>

Der Fokus in dieser Arbeit wird auch nur daraufgelegt, inwieweit im Substrat vorhandene Schwermetallionen von den eingesetzten ionischen Flüssigkeiten herausgelöst werden können. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der AAS-Messung beider eingesetzten Substrate Eucalyptus und Kiefersulfatzellstoff nach einem Totalaufschluss, dargestellt.

Tabelle 3: Messergebnisse der Atomabsorptionsspektroskopie-Messung von Eucalyptus und Kiefersulfatzellstoff-Papier.

<b>Metallion</b>	<b>Analyseergebnis Eucalyptus [mg/kg otro]</b>	<b>Analyseergebnis Kiefer [mg/kg otro]</b>
Pb <sup>2+</sup>	0,22	0,230
Cd <sup>2+</sup>	0,177	0,011
Cr <sup>2+</sup>	0,279	0,695

Im direkten Vergleich der detektierten Schwermetallkonzentrationen, ist zu erkennen, dass beide Zellstoffe im Rahmen des Fehlers niedrig sind. Für die geringen Konzentrationen an Schwermetallionen können einige Erklärungsansätze gefunden werden. Zunächst könnten die Proben durch den jeweiligen Aufschlussprozess mit

---

geringen Schwermetallanteilen belastet werden. Bei dem Sulfat-Aufschluss der Eucalyptusfasern, als auch beim alkalischen Aufschlussverfahren der Kiefernfasern können Nebenreaktionen zu einer erhöhten Zahl an Carboxylgruppen führen. Abhängig von dem Grad der Ausbildung entsprechender Carboxylgruppen, können so auch unterschiedlich stark Schwermetalle, vorab im Substrat vorliegen.

Schwermetalle, die aus dem vorhandenen Substrat herausgelöst werden, können so in die Analytlösung übergehen. Dies könnte eine maßgebliche Verfälschung der Analyse verursachen. Hierbei wird nun der Schwerpunkt daraufgelegt, inwieweit im Substrat vorhandene Schwermetallionen von den eingesetzten ionischen Flüssigkeiten herausgelöst werden können.

Zunächst muss überprüft werden ob eine ionische Flüssigkeit, wie [HBET][NTf<sub>2</sub>], Schwermetalle aus den Faserstoffen herauslösen kann. Bevor die zu untersuchenden schwermetallhaltigen wässrigen Lösungen untersucht werden können.

Dennoch behindern die unbefriedigende Selektivität, sowie die geringe Stabilität bisher eine umfassende Kommerzialisierung der elektrochemischen Detektion auf diesem Gebiet. *Liu-Liu et al.* zeigte, dass modifikatorfreie Sensoren mit technischer Graphitfolie realisierbar sind. Eine hohe Stabilität, als auch eine ausreichende Empfindlichkeit aufweisen.<sup>[23]</sup> Da diese Systeme bisher jedoch ausschließlich Wasser basiert sind, weisen diese auch die zuvor beschriebenen Schwächen auf. Gerade das kleinere elektrochemische Stabilitätsfenster und der Dampfdruck ist für eine stabile Konzentration, hierbei zu nennen. Frühere Arbeiten beschreiben bereits, dass eine erhöhte Temperatur auch der Schlüssel für eine höhere Empfindlichkeit, während der elektrochemischen Detektion ist. Hierdurch verringert sich die Viskosität und der Lösungswiderstand nimmt ab. Zudem wird bereits in vorherigen Arbeiten festgestellt, dass [HBET] [NTf<sub>2</sub>] bei Raumtemperatur vollständig mit Wasser gesättigt, immer noch ein breites elektrochemisches Stabilitätsfenster zeigt und direkt nach der Extraktion eingesetzt werden kann.<sup>[141]</sup>

Dies wird in der vorliegenden Arbeit dazu verwendet, die Schwermetallkonzentration im Zellstoff, wie zuvor beschrieben, näher zu untersuchen.

Als geeignete IL wird das in der Arbeit eingesetzte protonierte Betain-Bis(trifluormethan)sulfonimid [HBET][NTf<sub>2</sub>] ausgewählt, da es zwei entscheidende Eigenschaften vereint:<sup>[142]</sup>

- Es extrahiert Metallionen aus wässriger Phase mit unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten, was eine diskriminierende Anreicherung ermöglicht.
- Es wird bereits für den direkten elektrochemischen Nachweis von Metalloxiden im sub-ppb-Bereich erfolgreich eingesetzt.<sup>[142]</sup>

Als Basisuntersuchung zur Schwermetallbelastung der eingesetzten Faserstoffe, wird die Extraktion von Pb<sup>2+</sup>-Ionen aus unterschiedlichen Faserstoffen mit der ionischen Flüssigkeit [HBET][NTf<sub>2</sub>] durchgeführt. Die

---

Ionendetektion basiert auf der *SWASV*-Methode. Eine technische Graphitfolie dient dabei als Arbeits- und auch Gegenelektrode. Eine reproduzierbare Extraktion und Detektion von  $\text{Pb}^{2+}$ , kann für eine Konzentration von 10 ppm zwar in der wässrigen Phase realisiert werden und es resultieren *SWASV*-Peaks von mehreren 100  $\mu\text{A}$ . Dies stellt sich jedoch nur im Graph der Abbildung 42 bei der Referenzmessung dar. Vielmehr kann aber auch erfolgreich, anhand der vorliegenden Analyse der eingesetzten Papiere gezeigt werden, dass mittels eingesetzter IL, keine im Zellstoff mutmaßlich befindlichen Bleiionen, innerhalb der Extraktionszeit herausgelöst werden können (Abbildung 42). In Abbildung 41 wird der Messaufbau dargestellt. Die zu vermessende IL befindet sich dabei, wie in der Abbildung 41 zu erkennen ist, in einem PEEK-Gefäß. Dieses ist weitgehendst mit Parafilm verschlossen. Im oberen Bereich sind die beiden Graphit-Elektroden eingeführt und oben befindliche Drähte dienen dazu, das System an die Spannungsquelle anzuschließen.

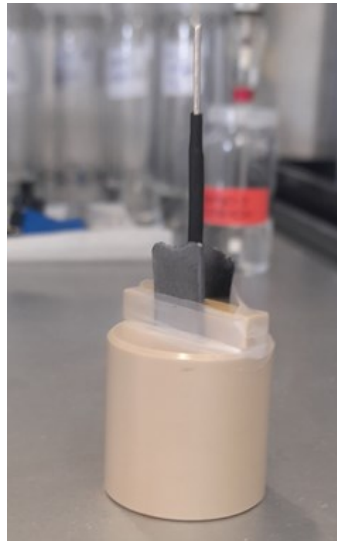


Abbildung 41: Messaufbau der Schwermetalldetektion mittels *SWASV*-Methode. Die dazu eingesetzte elektrochemische bulk-Zelle ist beheizbar. Es ist eine kleinvolumige spezifische PEEK-Zelle, dargestellt in beige und enthält zwei rechteckige Elektroden mit einer Breite von 10 mm in einem Abstand von 5 mm und einem zentral platzierten Ag-Draht mit einem Durchmesser von 1 mm. Dabei bestehen die Elektroden aus zurechtgeschnittenen Graphitfolien und bilden so die Arbeits(WE)- und Zähl(CE)-Elektrode. Die zylindrische Zelle kann für temperaturabhängige Messungen in einem Aluminiumblock beheizt werden. Für die jeweilige Messung werden 350  $\mu\text{L}$  in die bulk-Zelle pipettiert. Für eine Reduzierung der Verdunstung, wird die bulk-Zelle mit Parafilm umwickelt. Zur Temperierung wird die Probenkammer im Aluminiumblock beheizt.

Zur Untersuchung des elektrochemischen Nachweises von in der IL-Phase angereichertem  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen, wird die Graphitfolie ohne weitere Modifikatoren als WE und CE verwendet. Unter reduktivem Strom (-1,0V vs. Ag-qRE) wird Pb an der Arbeitselektrode angereichert und für die Detektion anschließend mit dem *SWASV*-Verfahren gestrippt.

Die zugrundeliegende elektrochemische Detektion beruht auf einen Potentiostaten *PARSTAT 4000* (Ametek), welcher wiederum über die Software *VersaStudio* gesteuert wird. Das elektrochemische Fenster der Aufzeichnung der Analyse ist von 0,1 bis -1 V. In Abbildung 42 wird die *SWASV*-Stromantwortskurven, als

Referenz für eine konstante  $\text{Pb}^{2+}$  Konzentration von 10 ppm (wässrige Ausgangslösung) dargestellt. Die Variation der Frequenz der Pulse ist hierbei bei 100 mV. Das Strippen bei der Referenz startet, wie es der Grafik in Abbildung 42 zu entnehmen ist bei etwa -0,8 V vs. Ag-qRE.

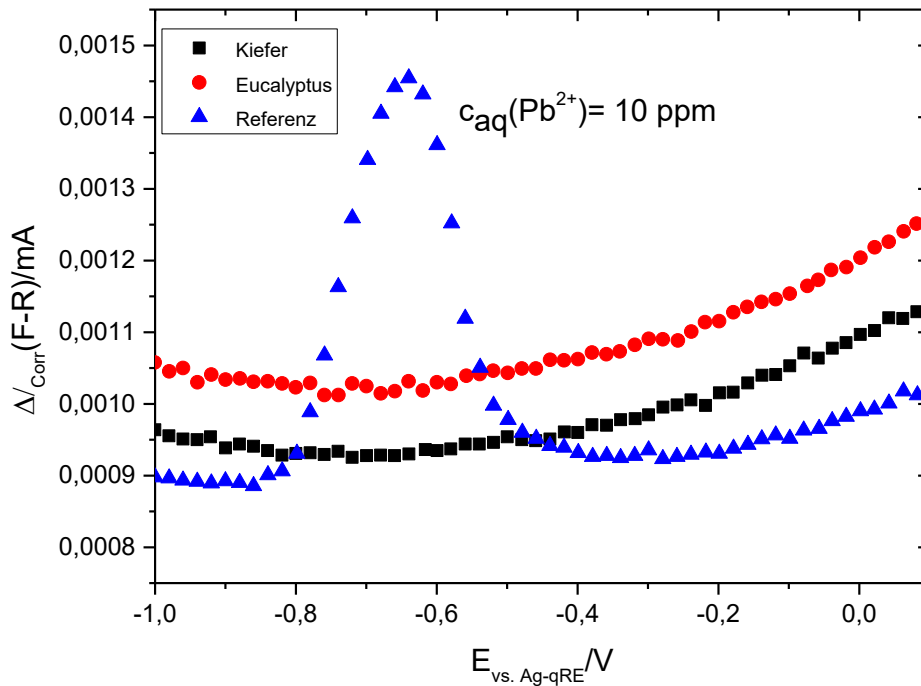


Abbildung 42: *SWASV*-Antwortsignal für eine Startkonzentration von 10 ppm  $\text{Pb}^{2+}$  in der wässrigen Phase (Parameter: 10 min bei 1 V vs. Ag-qRE, Stripping:  $f=100$  Hz,  $EP=100$  mV,  $ES=20$  mV), als Referenzmessung. Nach einer 24 h Extraktion mit  $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$  ist aus Eucalyptus- als auch Kiefernulfatzellstoff keine Schwermetallbelastung von Blei im Extrakt nachzuweisen.

Während *SWASV*-Parameter für den  $\text{Pb}^{2+}$ -Nachweis in wässrigen Elektrolyten gut beschrieben sind, ergeben sich für die verwendete ionische Flüssigkeit mit höher Viskosität im Vergleich zu Wasser bisher nur wenige Literaturdaten.<sup>[23,141]</sup>

Basierend auf den Ergebnissen des wässrigen Elektrolyten wird eine Stromantwort  $\Delta I(F-R)$  um -0,7 bis -0,6 V gegen Ag-qRE erwartet. Ausgehend von bekannten *SWASV*-Parametern für wässrige und  $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$  Lösungen, ergeben sich wie in Abbildung 42 ersichtlich für beide untersuchten Zellstoffe Kiefer als auch Eucalyptus nach erfolgter Extraktion im Vergleich zur Referenz kein  $\text{Pb}^{2+}$ -Nachweis. In Vorarbeiten sind die hierzu entscheidenden und wichtigen Parameter wie Frequenz,  $E_{\text{step}}$  und  $E_{\text{pulse}}$  von dem Kooperationspartner Fabian Schmitt erfolgreich eruiert worden.

Anhand der der erzielten Ergebnisse, kann davon ausgegangen werden, dass das Substrat Eucalyptus und Kiefernulfatzellstoff keinen negativen Einfluss auf die Analyse hat. In einem papierbasierten

---

Schwermetallsensor ist somit nicht zu erwarten, dass sich Schwermetallionen während einer Messung aus dem Substrat durch die vorhandene IL herauslösen und die Messergebnisse beeinflussen.



---

## 5 Kapillarfluss von IL in Papier

---

### 5.1 Papier-Analyse des Fluidverhaltens von ionischen Flüssigkeiten in Modellpapieren

Um mehr über die Wechselwirkung zwischen einer ionischen-Phase und Papiersubstraten zu erfahren, werden Papierstreifen hergestellt. In weiteren Schritten werden die Untersuchungen auch auf modifizierten Papiere erweitert. Da die Untersuchung des Faserstoffs zunächst im Fokus liegt, werden auf Additive oder Füllstoffe im ersten Schritt verzichtet. Der hydrophile Papierstreifen wird dazu unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten, unter definierten Bedingungen ausgesetzt. Dadurch soll die grundsätzliche Stabilität gegenüber ILs näher betrachtet werden. Die makroskopische Struktur der Papiere wird hierfür nach einer definierten Zeit beobachtet. Nach erfolgreicher Stabilitätsuntersuchung sollen weitere Papierstreifen mit einer definierten Größe von (6x0,5 cm<sup>2</sup>) eingesetzt werden. Die Abhängigkeit des Kapillarflusses von ionischen Flüssigkeiten soll dabei in Papier besser verstanden werden. Es soll herausgefunden werden, ob und wenn ja, inwieweit mittels Änderung von Papierparametern es zu einer Änderung des Fluidflusses von ionischen Flüssigkeiten in Papier führt. Hierzu sollen die offenen Poren im Papiergefüge mit der Flüssigkeit benetzt und der Fluidtransport innerhalb der Papiere verfolgt werden. Dabei sollen generell erste Erkenntnisse über das Fluidverhalten von ionischen Flüssigkeiten erhalten werden. Im Anschluss mit ionischen Flüssigkeiten, welche für die Arbeit besonders interessant sind erweitert werden.

#### 5.1.1 Interaktion IL-Modelpapier

Die Wechselwirkung zwischen ionischen Flüssigkeiten und Cellulose(fasern) ist besonders bei mikrofluidischen Prozessen, als auch bei der Retention von Analyten von Relevanz. Die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten, werden bereits in kleinem Maßstab industriell hergestellt und beispielsweise als rezyklierbaren Katalysator eingesetzt.<sup>[143]</sup> Es sind jedoch erst wenige Literaturstellen zur Wechselwirkung von ionischen Flüssigkeiten mit cellulosebasierten Materialien bekannt.<sup>[6,144-145]</sup> Im Folgenden wird eine kurze Übersicht der verwendeten ILs dargestellt und diese hinsichtlich Stabilität mit dem Substrat analysiert. In Abbildung 43 werden Eucalyptuspapiere, nach erfolgter 24-stündiger Stabilitätsuntersuchung im Schüttler, mit zuvor ausgewählten ILs, photographisch dargestellt.

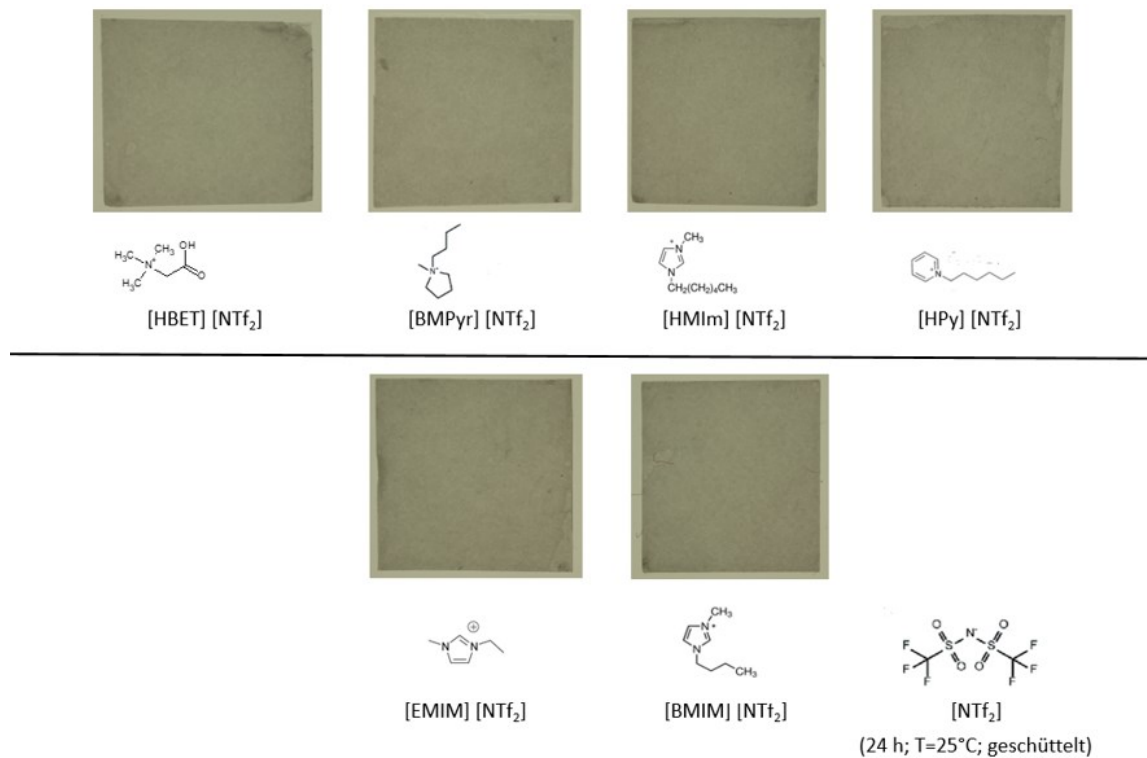


Abbildung 43: Fotografien der jeweiligen Stabilitätsuntersuchung mittels verschiedener ionischer Flüssigkeit. Aufsicht auf die nach 24 Stunden (im Schüttler) befindlichen Papiere in ionischer Flüssigkeit, basierend aus Eucalyptussulfatfaserstoff, bei Raumtemperatur. Makroskopisch kann keinerlei Veränderung der Struktur nach erfolgtem 24-h Versuch (Schüttler) der Papiere beobachtet werden.

Aus den Fotografien in Abbildung 43 kann zunächst entnommen werden, dass es unter Einsatz der ausgewählten ILs zu keiner Auflösung der Fasern gekommen ist. Auf makroskopisch Ebene betrachtet bleibt die Papierstruktur erhalten. Bereits in Untersuchungen von *Zhao et al.* (2008) kann bei höheren Temperaturen >100 °C gezeigt werden, dass die meisten [NTf<sub>2</sub>]-Verbindungen die Cellulose nur gering oder unter dem nachweisbaren Niveau auflösen kann.<sup>[6,145]</sup> *Wang et al.* (2012) beschreibt auch für [NTf<sub>2</sub>] im Vergleich zu anderen Anionen, wie Chlorid oder Acetat, die Auflösefähigkeit für Cellulose als gering.<sup>[6,146]</sup>

---

## 5.1.2 Mikrofluidikexperimente (Klemm-Test)

Die im Folgenden beschriebene Methode zur Analyse des Fluidflusses wird im Rahmen der Arbeit, anlehnend an den literaturbekannten Klemm-Test entwickelt.<sup>[42]</sup> Diese Methode wird für eine tiefere Analytik des Fluidtransportes gewählt. Es handelt sich hierbei um eine einfache Methode zur Verfolgung des Fluidflusses im Papier. Dabei können weitere Strukturierungsmethoden, wie die Erzeugung von hydrophoben Barrieren verwendet werden. Der Einsatz von photo-reaktiven Polymeren könnte möglicherweise einen weiteren Einfluss auf den Fluidfluss von ionischen Fluiden bewirken. Zudem ist es einfach, visuell mittels eines Kamerasettings den Fluidfluss zu verfolgen.

Anhand dieser Methode werden die nachfolgenden Ergebnisse in diesem Kapitel ermittelt. Abgesehen von der Beschreibung dieser Methode, liefert der folgende Abschnitt auch eine Erklärung, weshalb gerade diese Methode in einem ersten Schritt gewählt wird und welche Parameter betrachtet werden sollen. Hauptsächlich wird diese Methode angewendet, da diese ein vertikales System verwendet. Die so zu untersuchende Fluide besitzen lediglich, abgesehen von Kontakt zum Fluidreservoir, einen weiteren Kontakt zur umgebenden Luft. Hierdurch werden weitere Beeinflussungen, wie durch künstlich erzeugte Barrieren vermieden. Für eine erste Aussage zum Fluidverhalten der eingesetzten Fluide bietet dieser Aufbau eine möglichst reproduzierbare Aussage. Mögliche Störfaktoren werden dabei geringgehalten.

Für eine tiefere Analytik des Fluidtransportes von ionischen Flüssigkeiten in einem Papier, werden die Papiere zunächst auf eine einheitliche Breite von 5 Millimeter zugeschnitten. (Die Herstellung der Papiere wird in Kapitel 3.1.) beschrieben. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu erreichen, werden in einem Klimaraum mit einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % die dazugehörigen Mikrofluidik-Versuche durchgeführt. Die Papierstreifen werden an der Oberseite an einer Halterung eines 3D-Druckers fixiert. Dieser wird als *Dip-Coater* verwendet, damit das jeweilige Eintauchen in die zu untersuchende IL unter vergleichbaren Bedingungen stattfinden kann. Mit Hilfe der Stellmotoren des 3D-Druckers werden die Papierstreifen mit dem Fluidreservoir kontaktiert. Sobald die Flüssigkeit den Papierstreifen erreicht, wird die Absenkgeschwindigkeit auf null gesetzt.

Der Flüssigkeitstransport innerhalb des Papierstreifens wird mit einer Videoaufnahme verfolgt. Eingesetzt wird hierzu eine Kamera mit einer Auflösung von 2,1 Megapixel. Der genaue Messaufbau, in dem die mikrofluidischen Versuche durchgeführt werden ist in der Abbildung 44 dargestellt.

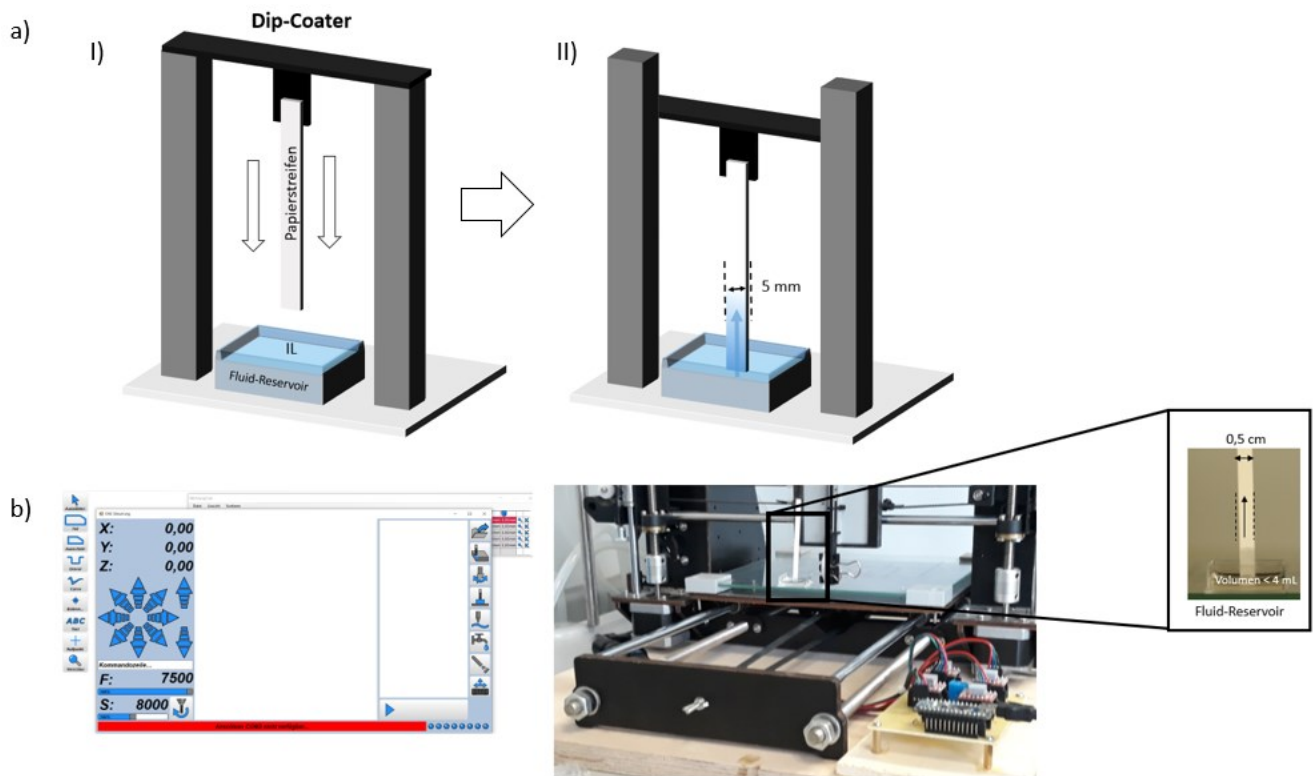


Abbildung 44: a) Schematische Darstellung des Verlaufs eines Fluidexperiments. Dazu wird in (I) zunächst der Papierstreifen mittels *Dip-Coater* in das Flüssigkeits-Reservoir geführt. Im nächsten Schritt (II), sobald dieser mit dem Fluid in Kontakt tritt, beginnt der eigentliche Versuch. b) Messaufbau für die Analytik des Fluidtransports, dargestellt am Beispiel eines Eucalyptus-basierten Papierstreifens. Dieser ist an einem PLA-Träger fixiert. Der mikrofluidische Papierstreifen befindet sich vertikal zwischen Flüssigkeitsreservoir und *Dip-Coater* und steht in direkter Verbindung zur Steuereinheit (links) des 3D-Druckers. Der Papierstreifen wird durch eine automatische Absenkung mit Hilfe des *Dip-Coaters* mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Sobald die Flüssigkeit den Papierstreifen erreicht, wird das Absenken gestoppt, damit die Flüssigkeit aus reiner Kapillarkraft, durch die poröse Struktur des Papiers penetrieren kann.

Anhand des Messaufbaus sollte ein rein kapillar-getriebener Fluidtransport innerhalb des Papierstreifens gewährleistet werden. Der Flüssigkeitstransport innerhalb des Papierstreifens wird wie beschrieben, mit einer Videoaufnahme protokolliert. Einzelne Datenpunkte der eindimensionalen Positionen der Fluidfront, werden durch Bildschirmfotos zu definierten Zeitpunkten festgehalten. Alle Messungen werden mit ausgewählten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Das Anion ( $\text{NTf}_2$ ) wird bei den vorliegenden Untersuchungen konstant gehalten. Es werden ausschließlich die Kationen bei den gesamten Analysen variiert. Bei den eingesetzten Kationen kann nicht nur die Kettenlänge variiert werden, es können auch funktionelle Gruppen beinhalten. Darunter zählt auch das eingesetzte Kation. Das Kation [HBET] besitzt eine Säure-Gruppe. So kann der Einfluss des Fluids als extrinsischer Parameter, als auch der Einfluss des Papiers (intrinsische Parameter) auf den Fluidtransport näher untersucht werden. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen wird jedes untersuchte Laborblatt in Papierstreifen, wie zuvor beschrieben hergestellt. Für jedes unterschiedliche Laborblatt wird der Fluidtransport jeweils in Mehrfachmessung durchgeführt. Anhand der aufgenommenen Bildschirmfotos wird die lineare Entfernung der Fluidfront ( $x$ ) als Funktion der Zeit bzw. der

---

Wurzel der Zeit für jeden einzelnen Papierstreifen aufgetragen. Diese Auftragung wird gewählt, da nach der *Lucas-Washburn* Gleichung (Gleichung 5.1.) eine Auftragung von  $x(t)$  gegen Wurzel  $t$  eine Gerade ergibt, dessen Steigung eine Aussage über die in Gleichung enthaltene Parameter erlaubt: <sup>[107]</sup>

$$x(t) = \sqrt{\frac{\sigma t r \cos \theta}{2\eta}} \quad \text{Gleichung 5.1}^{[107]}$$

Hierbei ist  $x$  die zurückgelegte Strecke der Flüssigkeit,  $\sigma$  stellt die Oberflächenspannung dar,  $t$  ist die Zeit,  $r$  ist der durchschnittliche Porenradius,  $\theta$  stellt den Kontaktwinkel dar,  $\eta$  ist die Viskosität der Flüssigkeit. <sup>[107]</sup>

Da die Parameter bei den vorliegenden Messungen jeweils konstant gehalten werden, wird die zurückgelegte Strecke des Fluids,  $x$ , als Funktion der Zeit,  $t$ , bzw. Wurzel ( $t$ ), aufgetragen.

Da die Gleichung 5.1 für vertikal durchgeführten Messungen die Gewichtskraft vernachlässigt, wird in einer ersten Messreihe diese mit einem horizontal durchgeführten System verglichen. Ausgehend aus dem direkten Vergleich, soll gezeigt werden, dass bei einem geringen Höhenunterschied die Gewichtskraft des Fluids vernachlässigt werden kann. Demnach beide vorliegenden Systeme untereinander verglichen werden können. Weiterführend sollen für die beiden Fasertypen Eucalyptus und Kiefer (Kapitel 5.2) Papiere, mit gleichen Flächengewichten und ausschließlich Papiere mit verschiedenen Faserlängen hergestellt werden. Hierdurch soll eine Aussage über den Einfluss des Fasertyps und Faserlänge erhalten werden. Es soll die Frage beantwortet werden, ob oder inwieweit es mit Papierparametern (intrinsischen Parametern), möglich ist direkten Einfluss auf den Fluidfluss von ILs zu nehmen. Die Messungen werden mit zuvor ausgewählten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt.

### 5.1.3 Horizontales vs. vertikales System [HBET] [NTf<sub>2</sub>]

Da die Fluidfront theoretisch in einem vertikalen System einer weiteren Kraft, der Gewichtskraft ausgesetzt ist, muss deren Einfluss zunächst überprüft werden. Auch die Höhe muss in diesem Zusammenhang mit einbezogen werden, da die Gewichtskraft nicht konstant ist und mit zunehmender Höhe größer wird. Jedoch stellt sich der Höhenunterschied in den folgenden Untersuchungen als gering dar. Dennoch ist die Frage, ob eine unterschiedliche Raumausrichtung der Fluidrichtung, zu einer signifikanten Änderung der Transportgeschwindigkeit im Papierstreifen führt.

Dazu werden Papiere mit gleichem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> (für Eucalyptus-Faserstoffe) hergestellt. Hieraus soll der Einfluss der Fluidrichtung auf die Fluidgeschwindigkeit hin untersucht werden. Es werden Messungen, angelehnt am Klemm-Test, vertikal als auch horizontal durchgeführt. Der genaue Versuchsaufbau der vertikalen Messung wird im vorherigen Kapitel 5.1.2. dargestellt. Der Aufbau der horizontalen Messungen wird anhand der

Abbildung 45 schematisch verdeutlicht. Für die vertikalen Fluidmessungen werden die Papierstreifen mit doppelseitigem Klebeband auf eine Probenträgerplatte fixiert.

Eine weitere Kontaktfläche außer zur umgebenden Luft besteht nicht. Zusätzlich wird die *Loading-Zone* mit einem Fluidreservoir von jeweils 200  $\mu\text{L}$  in Kontakt gebracht.

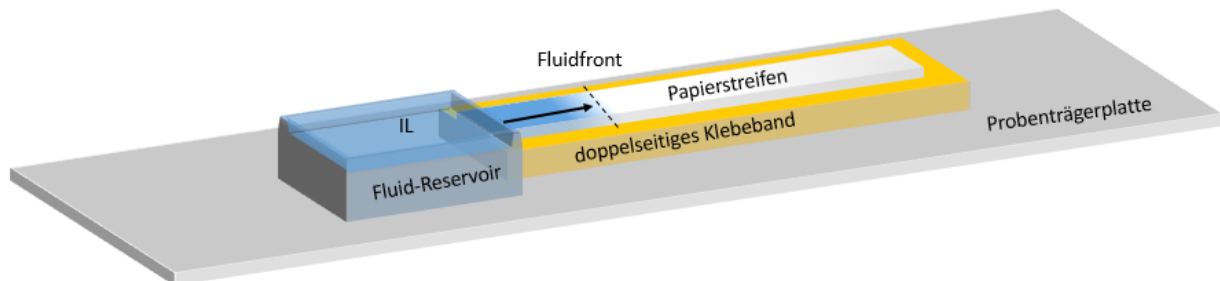


Abbildung 45: Versuchsaufbau für die Analytik des Fluidtransports, die sich auf einem doppelseitigen Klebeband in horizontaler Ausrichtung befinden. Die *Loading-Zone* steht in direkten Kontakt zu einem Flüssigkeitsreservoir. Sobald die Flüssigkeit das Papier berührt, kann die Flüssigkeit aus reiner Kapillarkraft durch die poröse Struktur des Papiers penetrieren.

In Abbildung 46 findet sich eine Auftragung der ermittelten Wegstrecke des Fluids [HBET] [ $\text{NTf}_2$ ], als Funktion der Wurzel der Zeit, exemplarisch für ein unfraktioniertes Eucalyptus-Laborpapier bei einem Flächengewicht von  $80 \text{ g/m}^2$ . Im Graphen der Abbildung 46 werden die Ergebnisse der horizontalen, als auch vertikalen mikrofluidischen Untersuchung direkt gegenübergestellt.

Wenn die zurückgelegte Wegstrecke des Fluids, wie beschrieben als Funktion von  $\sqrt{t}$  aufgetragen wird, kann erneut in beiden Versuchsaufbauten, eine lineare Beziehung zwischen beiden beobachtet werden.

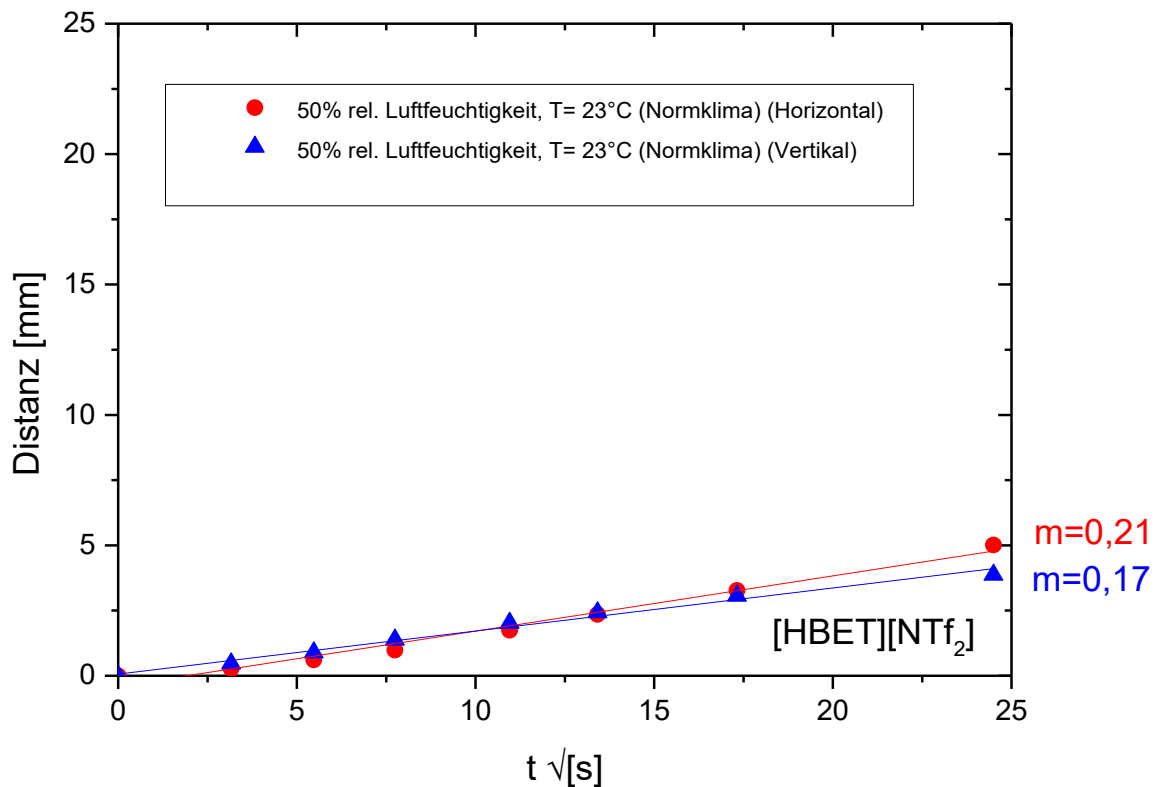


Abbildung 46: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm breiten Papierstreifen, (welche aus Eucalyptus-Laborblättern gleicher Grammatur basieren) als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt keinen signifikanten Einfluss der Fluidrichtung (Vertikal vs. Horizontal) auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports ( $\Delta m=0,04$ )

Aus dem Graphen in Abbildung 46 ist zu erkennen, dass sowohl im vertikalen als auch horizontalen Versuchsaufbau der Fluidtransport in Papieren mit der ionischen Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] realisiert werden kann. In beiden Aufbauten findet ein Flüssigkeitstransport statt, welcher kapillar-getrieben ist. Es kann bei der exemplarischen Messung von Eucalyptus-basierten Papieren, kein signifikanter Unterschied in den erhaltenen Steigungen beobachtet werden. Die Fluidgeschwindigkeiten sind in beiden Systemen vergleichbar. Vertikal durchgeführte Messungen, weisen eine vernachlässigbare Änderung der Steigung ( $\Delta m=0,04$ ) des Fluidtransports auf. Diese Abweichung ist äußerst gering und im Rahmen des Fehlers anzusehen. Prinzipiell würde sie sich damit erklären lassen, dass sich bei der Verwendung eines vertikalen Versuchsaufbaus eine weitere Kraft entgegenwirkt. Das Fluid ist zusätzlich der Schwerkraft ausgesetzt, die mit zunehmender Höhe auch nicht als konstant angesehen werden kann. Weiterhin die größere Kontaktfläche zur Luft entgegen des Versuchsaufbaus einer horizontalen Messung. Sonstige Parameter der Messungen wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur werden konstant gehalten.

Zusammenfassend zeigen die Daten, dass die fluidischen Transporteigenschaften im Falle der ionischen Flüssigkeiten [HBET] [NTf<sub>2</sub>] Unabhängig von der Fließrichtung anzusehen sind. Dabei können diese Erkenntnisse

---

aus vertikalen Messungen auch für weitere rein horizontalen Untersuchungen genutzt werden. Hierbei sind die nachstehenden Retentionsuntersuchungen von Schwermetallen zu nennen und können so mit vorherigen Ergebnissen im Rahmen des Fehlers verglichen werden.

### **Kurzfaser Eucalyptus- Einfluss Fasertyp, Faserlänge, Mahlgrad (Porengröße, Porosität)**

Ausgehend aus den Ergebnissen des Kapitel 4.3., werden Papiere mit einem Flächengewichten von  $\sim 80 \text{ g/m}^2$  (Eucalyptus-Faserstoff) hergestellt. Der Zellstoff wird zunächst in Bezug auf die Faserlänge fraktioniert. Ziel ist es, wie zuvor beschrieben Laborblätter mit einer möglichst engen Faserlängenverteilung zu erhalten. Der Einfluss der Faserlänge soll dadurch näher untersucht werden. Der Vorgang der Fraktionierung wird im Kapitel 3.2. ausführlich beschrieben. Für die Separierung der Fasern wird jeweils 10 g otro für jeden durchzuführenden Fraktionsdurchgang verwendet. Damit eine vollständige Auftrennung der Faserlängen gewährleistet werden kann, wird der jeweilige Zellstoff für 20 Minuten fraktioniert. Für den Eucalyptus-Faserstoff können dabei 3 unterschiedliche Fraktionen erhalten werden. Da Laubholzfasern von Natur aus kurz sind, korreliert dies auch mit den zuvor getroffenen Erwartungen. Nach erfolgter Auftrennung wird aus den jeweiligen Fraktionen mit einer Faserlänge von (0,65-1 mm) mit einem Rapid-Köthen Blattbildner, Laborblätter des gewünschten Flächengewichts hergestellt. Der dazugehörige Prozess wird in Kapitel 3.1. beschrieben. Zunächst soll bei dem Fasertyp Eucalyptus, die Faserlänge von gebildeten Laborblättern von (0,65-1 mm) eingestellt werden. Die Eucalyptus Fasern werden zusätzlich noch exemplarisch gemahlen. Der Mahlgrad wird in Form des *Schopper-Riegler* Wertes dargestellt. Dieser wird auch dazu verwendet, das Entwässerungsvermögen einer Fasersuspensionslösung zu ermitteln. Hieraus sollen Erkenntnisse gewonnen werden, inwieweit sich eine zusätzliche Mahlung des Faserstoffs auf das Fluidverhalten auswirkt.

In Abbildung 47 findet sich eine Auftragung der ermittelten Wegstrecke des Fluids,  $x$ , als Funktion der Wurzel der Zeit, für Eucalyptus-basierte Laborblätter mit unterschiedlichen Faserlängen von (0,65-1 mm). Das Flächengewicht wird mit  $80 \text{ g/m}^2$  möglichst konstant gehalten. Es zeigt sich zunächst eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messungen.



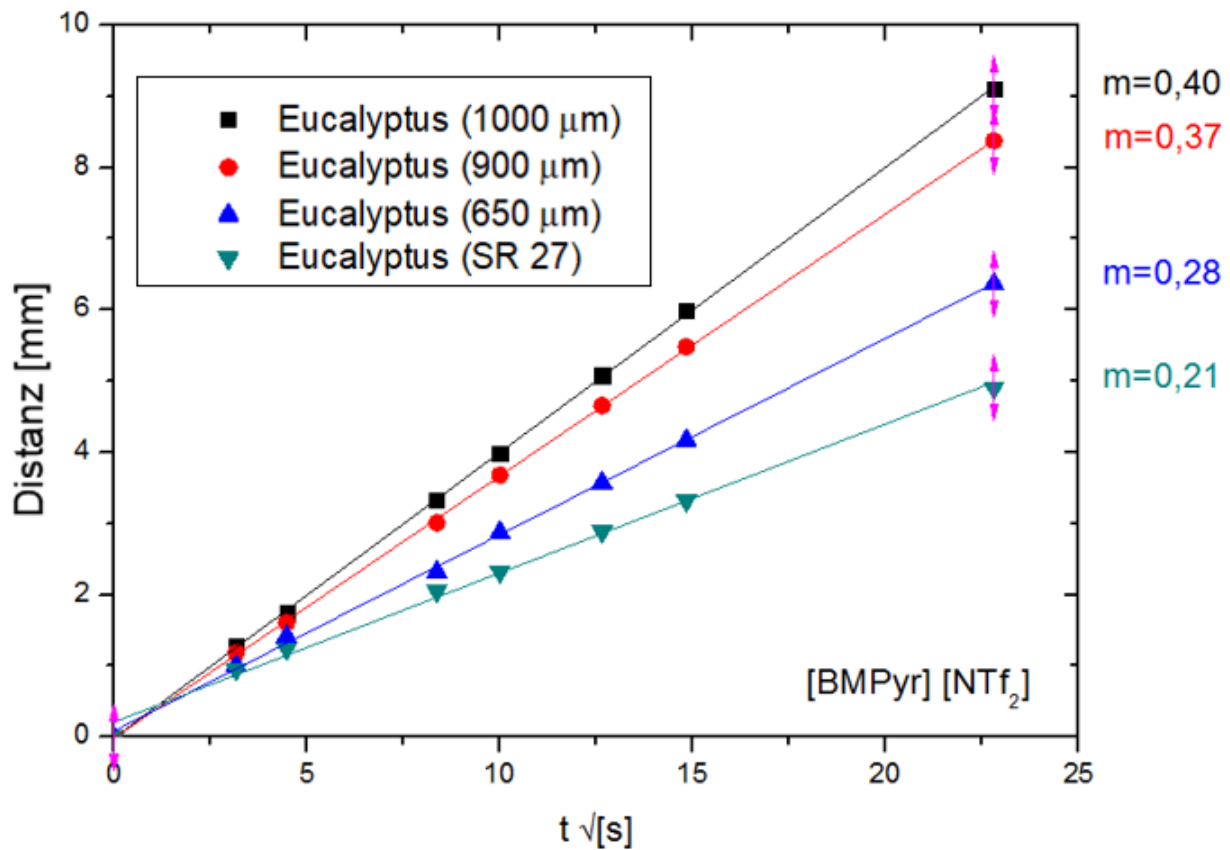


Abbildung 47: Darstellung der Messergebnisse der Fluiduntersuchung unterschiedlicher Faserlänge, für die ionische Flüssigkeit [BMPyr][NTf<sub>2</sub>]. Vergleich von der 1D-Positionen,  $x$ , der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang des Papierstreifens, als Funktion von  $\sqrt{t}$ . Es wird die jeweilige Steigung der Mehrfachbestimmung der einzelnen Faserlängen (0,65-1 mm) dargestellt. Zusätzlich zu den einzelnen Faserlängen findet sich eine Auftragung von gemahlten Laborpapier mit einem *Schopper-Riegler* Wert von 27. Die Steigungen der vorliegenden Messungen liegen zwischen 0,21 und 0,4. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt einen deutlichen Einfluss der Faserlänge, gebildeter Laborblätter, bei gleicher Grammat auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports (deutliche Änderung der Steigung). Im gleichem Zeitintervall kann somit mit zunehmender Faserlänge des gleichen Fasertyps eine größere Wegstrecke zurückgelegt werden.

Aus dem dargestellten Graph (Abbildung 47) kann bereits festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit des Fluidtransports mit zunehmender Faserlänge, bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen steigt. Die Zeit, die das Fluid [BMPyr][NTf<sub>2</sub>] entlang einer festgelegten Strecke von 5 mm innerhalb eines geraden Papierstreifens benötigt, wird für die untersuchten Papierproben wie folgt bestimmt:

Tabelle 4: Gegenüberstellung der benötigten Zeit verschiedener Papierproben für eine definierte Wegstrecke von 5 mm.

Eucalyptus-Papierprobe (80 g/m <sup>2</sup> )	Zeit
1000 µm	2 min 36 s
900 µm	2 min 50 s
650 µm	5 min 24 s
(SR 27)	8 min 26 s

Bereits in Kapitel 4.3. wird gezeigt, dass sich mit zunehmender Faserlänge der gebildeten Papiere auch die Porosität bzw. der mittlere Porenradius ändert. Dieser nimmt wiederum Einfluss auf den Fluidfluss und wird auch in Gleichung 5.1 berücksichtigt. Eine signifikante Änderung der Fluidgeschwindigkeit ist gerade bei dem Vergleich der Papiere wie folgt gegeben. Ausgehend von den längsten Eucalyptusfasern und den der kürzesten Faserlänge zu beobachten. Die Änderung der Fluidgeschwindigkeit, bezogen auf die Steigung ( $m$ ), weist ein ( $\Delta m=0,12$ ) auf. Diese Beobachtung kann anhand der zuvor durchgeführten *Gurley*-Luftdurchlässigkeitsmessungen untermauert werden.

Im nächsten Schritt werden die zuvor analysierten Eucalyptus Laborpapiere mit einer weiteren ausgewählten ionischen Flüssigkeit [EMIM] [NTf<sub>2</sub>] in Kontakt gebracht. Dabei wird wie zuvor beschrieben lediglich seitens des Kations eine Änderung vorgenommen und den Einfluss diesbezüglich betrachtet. Hierbei steht im Fokus die verkürzte Seitenkette des Kations. Die verkürzte Seitenkette des Kations sollte Einfluss auf die Hydrophobizität nehmen. Durch die geringere Hydrophobizität wird ein geringerer Kontaktwinkel der IL auf der Oberfläche erwartet. Im direkten Vergleich der beiden Fluide wird dadurch auch eine Erhöhung der Geschwindigkeit erwartet. Die Analytik des Fluidtransports erfolgt analog zu [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>]. In (Abbildung 48) werden die erhaltenen Ergebnisse der Analyse des Fluidtransport von [EMIM] [NTf<sub>2</sub>] dargestellt. Es werden dabei die zurückgelegte Wegstrecke der Fluidfront als Funktion der Wurzel der Zeit für einen direkten Vergleich zu ermöglichen, dargestellt.

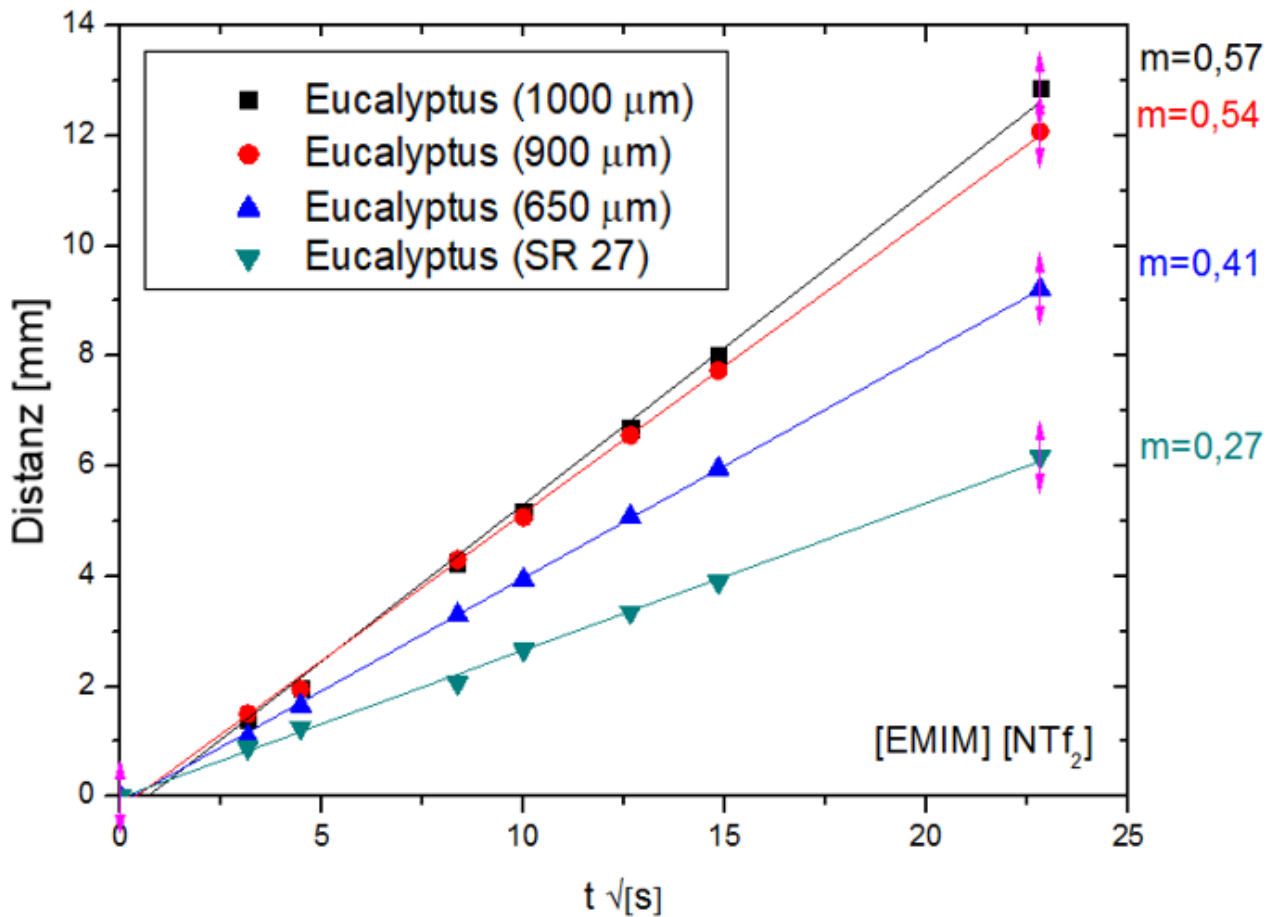


Abbildung 48: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der Papierstreifen, (welche auf Eucalyptus-Laborblättern verschiedener Faserlängen und Mahlgrad basieren), als Funktion der Wurzel der Zeit.

Im Vergleich zu der ionischen Flüssigkeit [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>], zeigt sich auch bei Änderung des Kations [EMIM] ein vergleichbarer Einfluss der Faserlänge der eingesetzten Papiere. Die Geschwindigkeit des Fluidtransports ist auch hier in Abhängigkeit der Faserlänge zu beobachten. Während im Fall eines Eucalyptus-Laborpapiers mit einer mittleren Faserlänge von 1 mm mit [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] innerhalb von ~ 530 s lediglich eine Wegstrecke von 9 mm zurückgelegt wird. So ist wird im gleichen Zeitintervall, eine Wegstrecke von 13 mm für das gleiche Papier zurückgelegt. Dies wird anhand der nachstehenden Abbildung 49 beider Kationen nochmals visuell verdeutlicht.

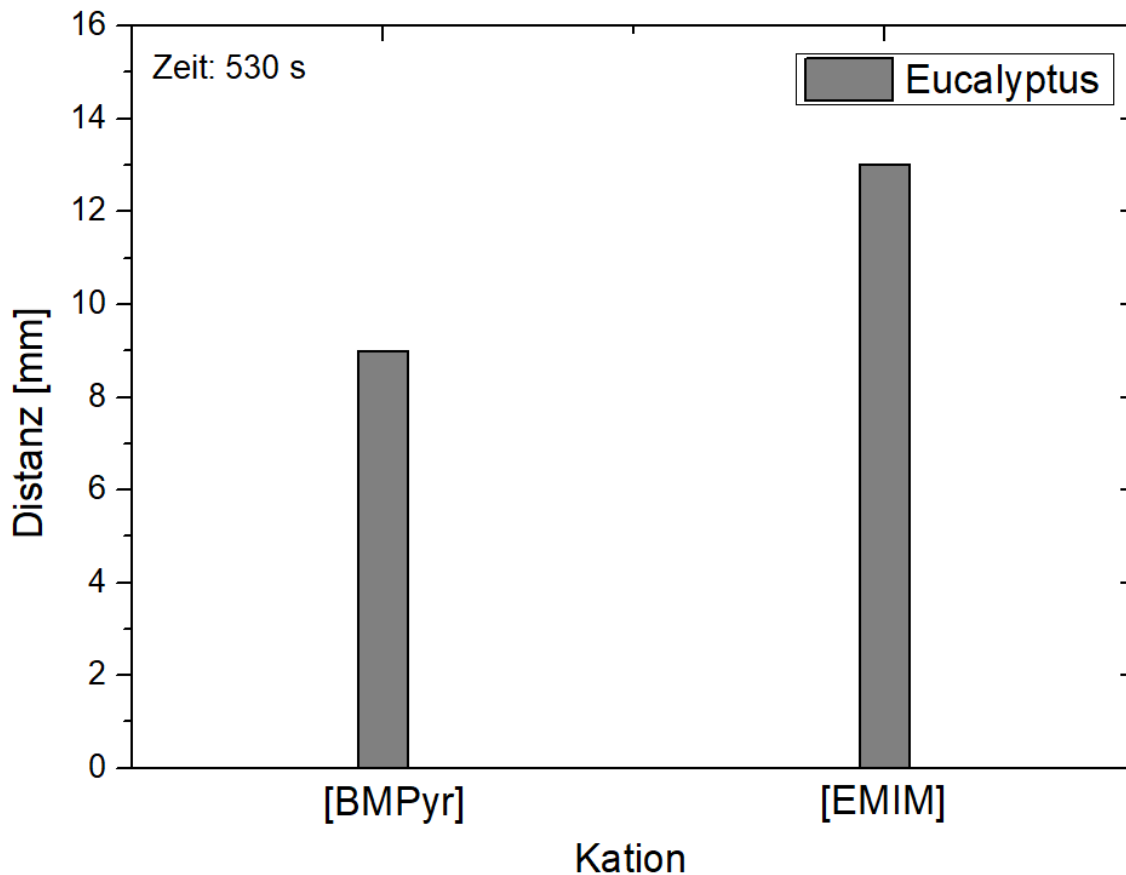


Abbildung 49: Vergleich der Wegstrecke nach einer definierten Zeit von 530 s für das Kationen [BMPyr] und [EMIM].

Das zeigt sich auch in einer signifikanten Änderung der Steigungen für die verwendeten Papiere: Eucalyptus-Laborpapiere mit einer mittleren Faserlänge von 900  $\mu\text{m}$  mit dem Fluid [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] weisen eine Steigung von nur ( $m=0,37$ ) auf. Bei der Verwendung von [EMIM] ist ein deutlicher Anstieg der Fluidgeschwindigkeit ( $m= 0,54$ ) zu beobachten. Dieser Trend kann durch die unterschiedliche Viskosität der beiden Fluide erklärt werden. Nach *Lucas–Wasburn* führt eine niedrigere Viskosität zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit des Fluidtransports (siehe Gleichung 5.2.), in der die Viskosität ( $\eta$ ) im Nenner mit einhergeht.<sup>[107]</sup>

$$x(t) = \sqrt{\frac{\sigma t r \cos\theta}{2\eta}} \quad \text{Gleichung 5.2}^{[107]}$$

Zusätzlich bewirkt die kürzere Alkyl-Seitenkette von [EMIM] eine niedrigere Hydrophobizität. In Abbildung 50 findet sich eine Auftragung der ermittelten Wegstrecke des Fluids [HMIm] [NTf<sub>2</sub>],  $x$ , als Funktion der Wurzel der Zeit, wie auch zuvor für die Kationen [BMPyr] und [EMIM] dargestellt. Diese Messreihe kann so auch für einen direkteren Vergleich der eingesetzten IL's genutzt werden.

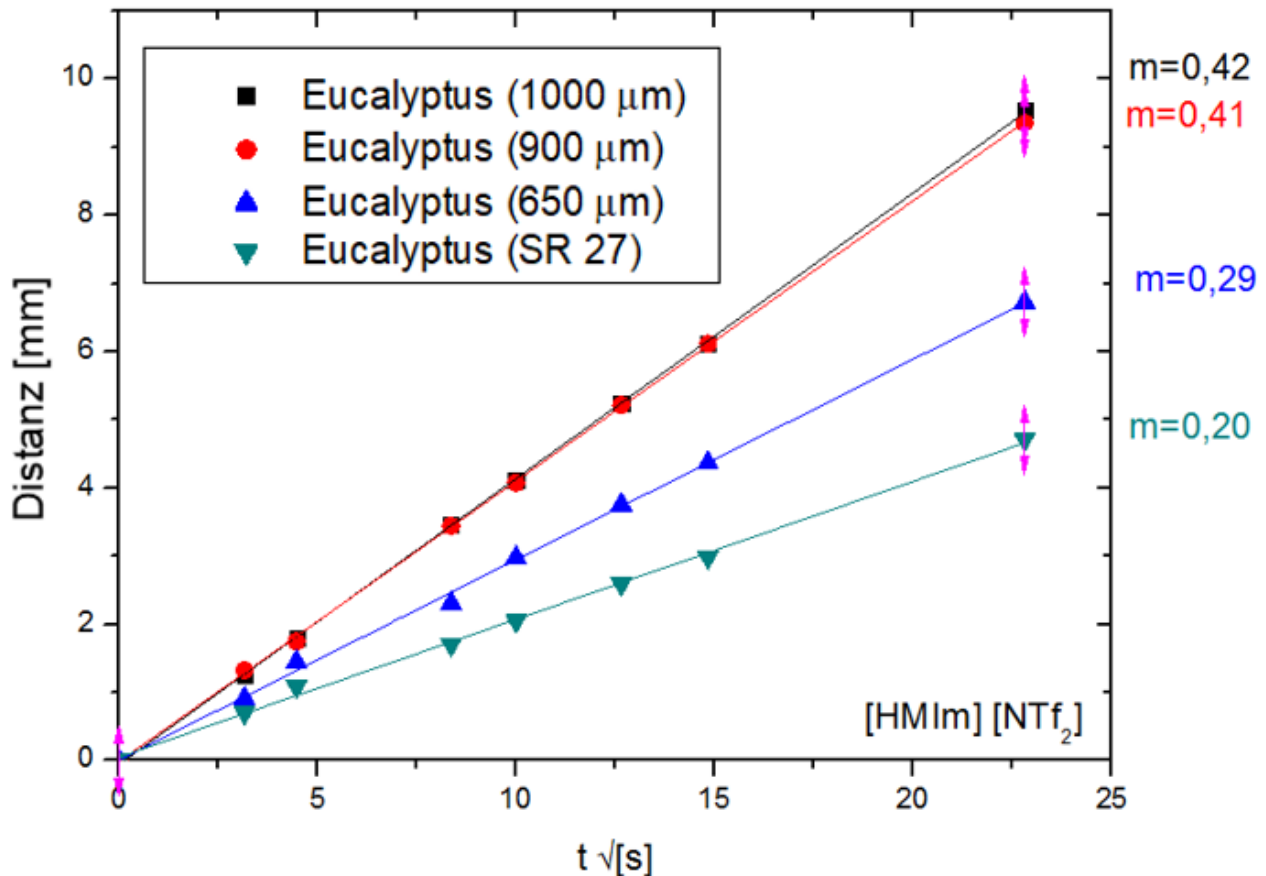


Abbildung 50: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm Papierstreifen, (welche aus Eucalyptus-Laborblättern verschiedener Faserlängen basieren), als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt einen signifikanten Einfluss der Faserlänge als auch Mahlung der Fasern auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports von  $[\text{HMIm}] [\text{NTf}_2]$ .

Aus den Graphen in Abbildung 50 kann entnommen werden, dass der Fluidtransport mit  $[\text{HMIm}] [\text{NTf}_2]$  in Papieren, hergestellt aus fraktionierten Fasern, durch eine Wurzelfunktion beschrieben werden kann. Es ermöglicht diese mit den zuvor durchgeführten Messungen zu vergleichen. Für die ionische Flüssigkeit  $[\text{HMIm}] [\text{NTf}_2]$  zeichnet sich der gleiche, zu erwartende Trend ab. Der zu beobachtende Unterschied in den erhaltenen Steigungen für die verschiedenen Fraktionen ( $m=0,42$ ) für die Fraktion der mittleren Faserlänge von 1 mm und ( $m=0,29$ ) für die mittlere Faserlänge von 0,65 mm, sowie für gemahlene Fasern SR 27 ( $m=0,2$ ). Die Zeit, die das Fluid  $[\text{HMIm}] [\text{NTf}_2]$  entlang einer festgelegten Strecke von 5 mm innerhalb eines geraden Papierstreifens benötigt, wird für die vorbedachten Papierproben wie folgt bestimmt:

Tabelle 5: Gegenüberstellung der benötigten Zeit verschiedener Papierproben für eine definierte Wegstrecke von 5 mm.

Eucalyptus-Papierprobe (80 g/m <sup>2</sup> )	Zeit
1000 µm	150 s
900 µm	150 s
650 µm	300 s

Wie bei dem Fluid [BMPyr] und [EMIM] ist bei [HMIM] ersichtlich, dass bei Verwendung des gleichen Eucalyptus-Faserstoffs, mit jeweils vergleichsweise schmalen Faserlängenverteilung die Fluidgeschwindigkeit der hergestellten Papiere, in Abhängigkeit der Faserlänge sich ändert. In zuvor durchgeführten Porositätsmessungen kann bereits der Unterschied der einzelnen Papiere dargestellt werden. Bei der Fraktionierung dieses Zellstoffs können lediglich drei Fraktionen erhalten werden. In ihrer Geometrie unterscheiden sich diese lediglich in gewissem Maße. Zwei Fraktionen unterscheiden sich hinsichtlich der Faserlänge nicht signifikant (900 µm; 1000 µm). Dies wird auch an den geringen Unterschieden in den erhaltenen Steigungen für den Fluidtransport deutlich (Abbildung 51).

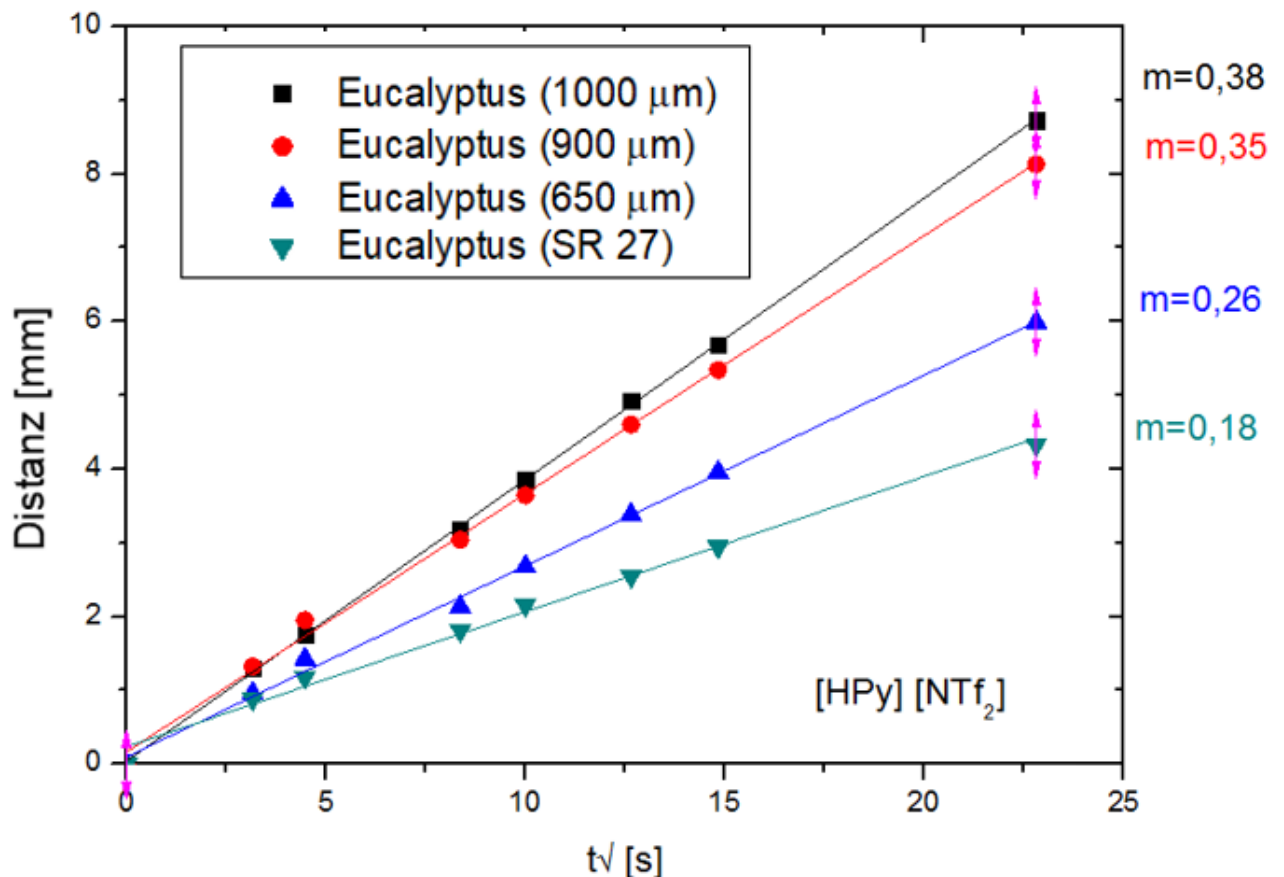


Abbildung 51: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm Papierstreifen, (welche auf Eucalyptus-Laborblättern, verschiedener Faserlänge, sowie Mahlung SR 27 basieren), als Funktion  $t^{0.5}$ . Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt, dass sich das Fluid

abhängig von der Faserlänge und bei erfolgter Mahlung der Eucalyptus-Ausgangsfasern unterschiedliche schnell durch das Papiergefüge bewegt(signifikante Änderung der Steigung).

Aus der Abbildung 51 ist zu erkennen, dass mit Änderung des Kations [HPy], der Fluidtransport in Eucalyptuspapieren zunächst erfolgreich realisiert werden kann. Im Unterschied zu den ionischen Flüssigkeiten [BMPyr], [EMIM], [HMIm], ist bei den gesamten Eucalyptus-basierten Papieren, durchgehend die geringste Fluidgeschwindigkeit zu beobachten. Dies kann an den erhaltenen Steigungen quantifiziert werden. Dabei weisen die Papiere mit der geringsten Faserlänge (650  $\mu\text{m}$ ) die geringste Steigung ( $m=0,26$ ) auf. Lediglich der gemahlene Faserstoff (SR 27) weist eine niedrigere Steigung auf ( $m=0,18$ ). Die höchste Steigung ( $m=0,38$ ) wird bei der Fraktion mit der mittleren Faserlänge von 1 mm erreicht. Die Papiere mit einer mittleren Faserlänge von (900  $\mu\text{m}$ ), zeigen eine ähnliche Steigung ( $m=0,35$ ), wie das korrespondierende Papier mit einer Faserlänge von 1 mm. Ein möglicher Ansatz für den reduzierten Transport ist die Viskosität. Durch die strukturelle Änderung des Kations indem eine signifikant längere Seitenkette vorhanden ist, wird zudem der hydrophobe Charakter verstärkt. Dieser kann sich wiederum auf den Fluidfluss auswirken, da die Papieroberfläche einen hydrophilen Charakter mit den Carboxylgruppen aufweist. In der nachfolgenden Grafik der Abbildung 52 werden die Ergebnisse für das Kation [BMIM] dargestellt. Dazu wird die zurückgelegte Strecke gegen Wurzel t für die einzelnen Papiere aufgetragen und dargestellt.

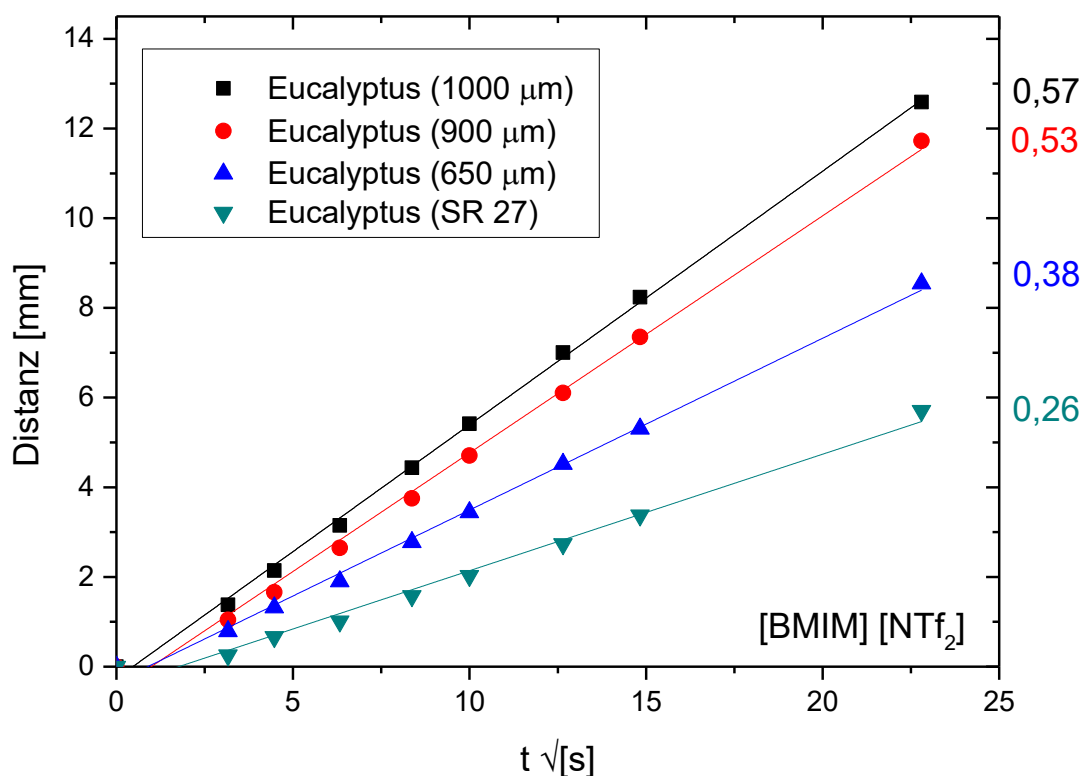


Abbildung 52: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm Papierstreifen, (welche aus Eucalyptus-Laborblättern verschiedener Faserlängen basieren. Zusätzlich eine weitere Analyse aus

---

einem Mahlgrad von (SR 27), als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt einen intrinsischen Einfluss des Papierparameters in Form unterschiedlicher Faserlänge auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports (signifikante Änderung der Steigung).

Aus der Abbildung 52 ist zu beobachten, dass auch mit der ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], der Fluidtransport in Papieren, unterschiedlicher Faserlängen unterscheidet. Die gilt auch für gemahlene Fasern. Zusätzlich weist der Fluidtransport bei unterschiedlicher Faserlänge den gleichen Trend, wie zuvor beschriebene ILs auf. Ein Anstieg der Fluidgeschwindigkeit mit zunehmender mittleren Faserlänge der eingesetzten Papiere ist gut zu erkennen.

Zusammenfassend können daraus die folgenden Erkenntnisse gewonnen werden. Die ersten Messungen zeigen, dass der Fluidtransport von ionischen Flüssigkeiten in Eucalyptus-basierten Laborblättern grundsätzlich möglich ist. Es kann auch in gewissen Grenzen, durch Einstellung von Papierparametern der Transport kontrolliert werden. Explizit kann anhand der ersten Messungen erfolgreich gezeigt werden, dass der Fluidtransport in Eucalyptus-basierten Laborblättern anhand unterschiedliche mittleren Faserlängen eingestellt werden kann. Im Rahmen einer Änderung der Porosität bzw. Porenradien wird auch die Fluidgeschwindigkeit von ILs beeinflusst. Bei einem direkten Vergleich von Fluidgeschwindigkeiten der unterschiedlichen Laborpapiere mit einer mittleren Faserlänge von 1 mm und 650 µm, ist bei allen eingesetzten ionischen Flüssigkeiten eine signifikante Änderung der Steigung zu beobachten. Die geringsten Steigungen zeigen sich mit der IL [HPy] [NTf<sub>2</sub>]. Diese ionische Flüssigkeit, weist auch die höchste Viskosität auf. Zudem besitzt diese eine im Vergleich längere Seitenkette. So kann dieser Wert auch durch die extrinsischen Parameter des Fluids, anhand eines physikalischen Ansatzes erklärt werden. Verglichen zu den Papieren die auf der Faserlängenauftrennung basieren, kann mittels Mahlung eine deutlichere Senkung der Fluidgeschwindigkeit bewirkt werden. Die geringste Steigung kann dabei bei [HPy] [NTf<sub>2</sub>] mit (m=0,18) hervorgerufen werden.

Es scheint somit, dass die längsten Fasern eines Fasertyps auch die maximale Geschwindigkeit des Fluidtransports bewirkt. Anhand eines erhöhten Mahlvorgang, der Fluidfluss zusätzlich signifikant gesenkt werden kann. Dies korreliert auch mit den Ergebnissen der Papiercharakterisierung, wie der Porositätsmessungen in (Kapitel 4.3.).

### **Langfaser- Papiere aus Kiefersulfatzellstoff: Einfluss Fasertyp, Faserlänge, Mahlgrad (Porengröße, Porosität)**

Die zuvor mit Eucalyptusfaserstoff durchgeführten Messreihen werden mit Papieren aus Kiefersulfatzellstoff (Flächengewicht ~80 g/m<sup>2</sup>) wiederholt. Ausgehend von den Ergebnissen des Eucalyptuszellstoffs, werden weiterführend die ausgewählten ionischen Flüssigkeiten [BMPyr], [EMIM], [HPy], [HMIm], [BMIM] verwendet. Eingesetzt wird nun Faserstoff mit zusätzlich zur Verfügung stehenden mittleren Faserlängen. Dieser wird



hinsichtlich der Fluidynamik untersucht. Da es sich bei Kiefersulfatzellstoff- im Gegensatz zu Eucalyptus- um einen Langfaser-Zellstoff handelt, wird ein breites Spektrum an Fraktionen (mittleren Faserlängen) erwartet. Unter der Verwendung des zuvor beschriebenen Fraktionators werden für diesen Zellstoff vier unterschiedliche Fraktionen (mittlere Faserlängen) erhalten. Diese stehen für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Hieraus werden Laborblätter der jeweiligen Fraktionen gebildet und für weitere Analysen auf 5 mm Papierstreifen zugeschnitten. Für jede Faserfraktion wird eine Mehrfachmessung durchgeführt. Die erhaltenen Mittelwerte der einzelnen Faserlängen, bei gleicher Flüssigkeit werden als Funktion der Wurzel der Zeit für die zurückgelegte Wegstrecke in Abbildung 53 dargestellt.

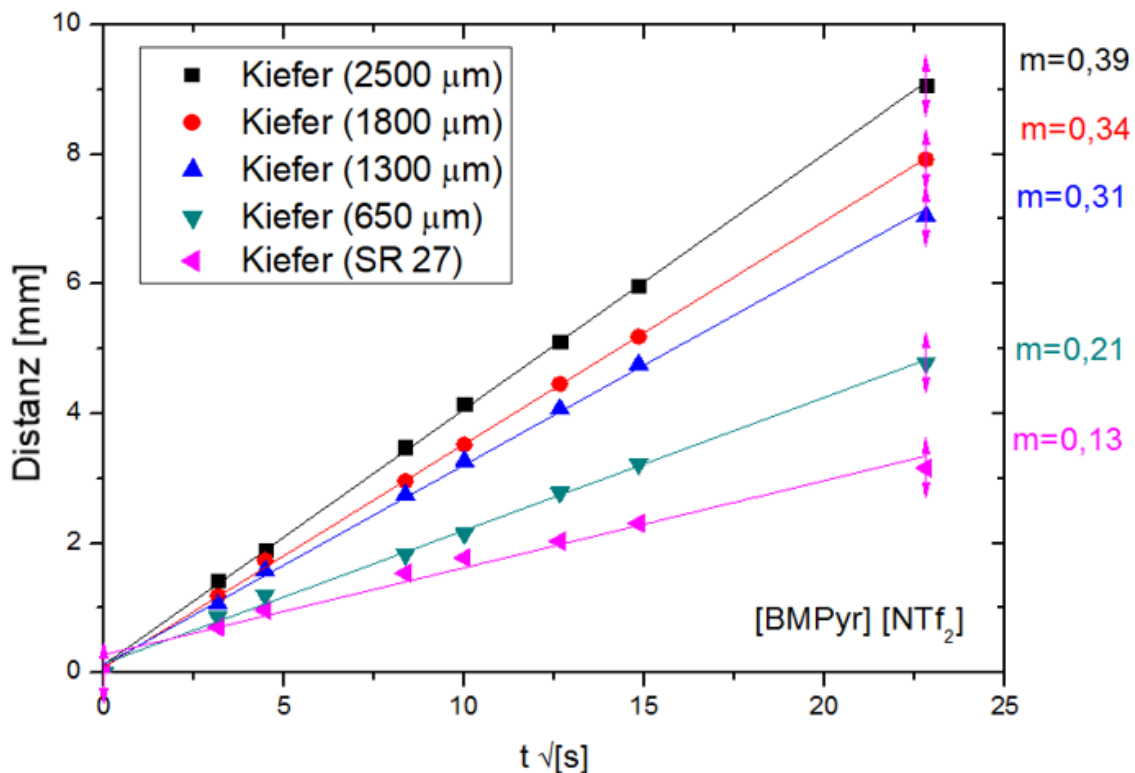


Abbildung 53: Auftragung der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der Papierstreifen basierend auf Kiefersulfatzellstoff unterschiedlicher Faserlänge, sowie basierend auf einer Mahlung, als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt den Einfluss der Faserlänge als auch Mahlung auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports.

Zunächst ist aus Abbildung 53 zu erkennen, dass der Fluidtransport von ionischen Flüssigkeiten [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] in Papieren aus Kiefersulfatzellstoff unterschiedlicher mittlerer Faserlänge, als auch gemahlene Fasern basiert, realisiert werden kann. Für den Vergleich der einzelnen Analysen wird erneut die *Lucas-Washburn* Gleichung angewendet. Basierend auf diesem Modell, wird so erneut die Beziehung zwischen der transportierten Strecke und der Zeit ausgewertet (Abbildung 53). Die Zeit, die das Fluid entlang einer festgelegten Strecke von 5 mm innerhalb eines Papierstreifens benötigt, wird für die untersuchten Papierproben wie folgt präsentiert:

Tabelle 6: Gegenüberstellung der benötigten Zeit verschiedener Papiere aus Kiefersulfatzellstoff für eine definierte Wegstrecke von 5 mm.

Papiere aus Kiefersulfatzellstoff- (80 g/m <sup>2</sup> )	Zeit
2500 µm	2 min 35 s
1800 µm	3 min 45 s
1300 µm	4 min 16 s
650 µm	8 min 40 s

Dies wird auch anhand der erhaltenen Steigungen für die Fraktionen mit einer mittleren Faserlänge verdeutlicht. Im direkten Vergleich der mittleren Faserlänge von 1,3 mm und 0,65 mm kann bei einer etwaigen Halbierung der Faserlänge eine Änderung der Fluidgeschwindigkeit ( $\Delta m=0,1$ ) beobachtet werden. Die Fluidgeschwindigkeit wird somit um etwa 30 % reduziert. Darüber hinaus zeigen die Daten, dass bei einer deutlichen Änderung der Faserlänge, eine signifikante Änderung der fluidischen Transporteigenschaften bewirken kann.

Letzteres deutet daraufhin, dass es prinzipiell möglich ist, den fluidischen Kapillartransport der ionischen Flüssigkeit durch eine Änderung der Faserlänge einstellen zu können. Ansonsten werden die Bedingungen gleich gehalten. Es muss dazu jedoch zu einer deutlichen Änderung der mittleren Faserlänge von 2,5 mm zu beispielsweise 650 µm vorgenommen werden, damit es zu einer deutlichen Änderung des Transportes kommen kann.

In einem nächsten Schritt wird wiederum eine Serie an fraktionierten und gemahlenden, Kiefersulfatzellstoff-basierten Papieren untersucht. Diese weisen eine unterschiedliche Faserlänge auf und für jede Faserlänge wird, wie zuvor mikrofluidische Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Mittelwerte für die als Funktion der Zeit zurückgelegte Wegstrecke des Fluids [EMIM] wird in linearisierter Form in Abbildung 54 graphisch dargestellt.

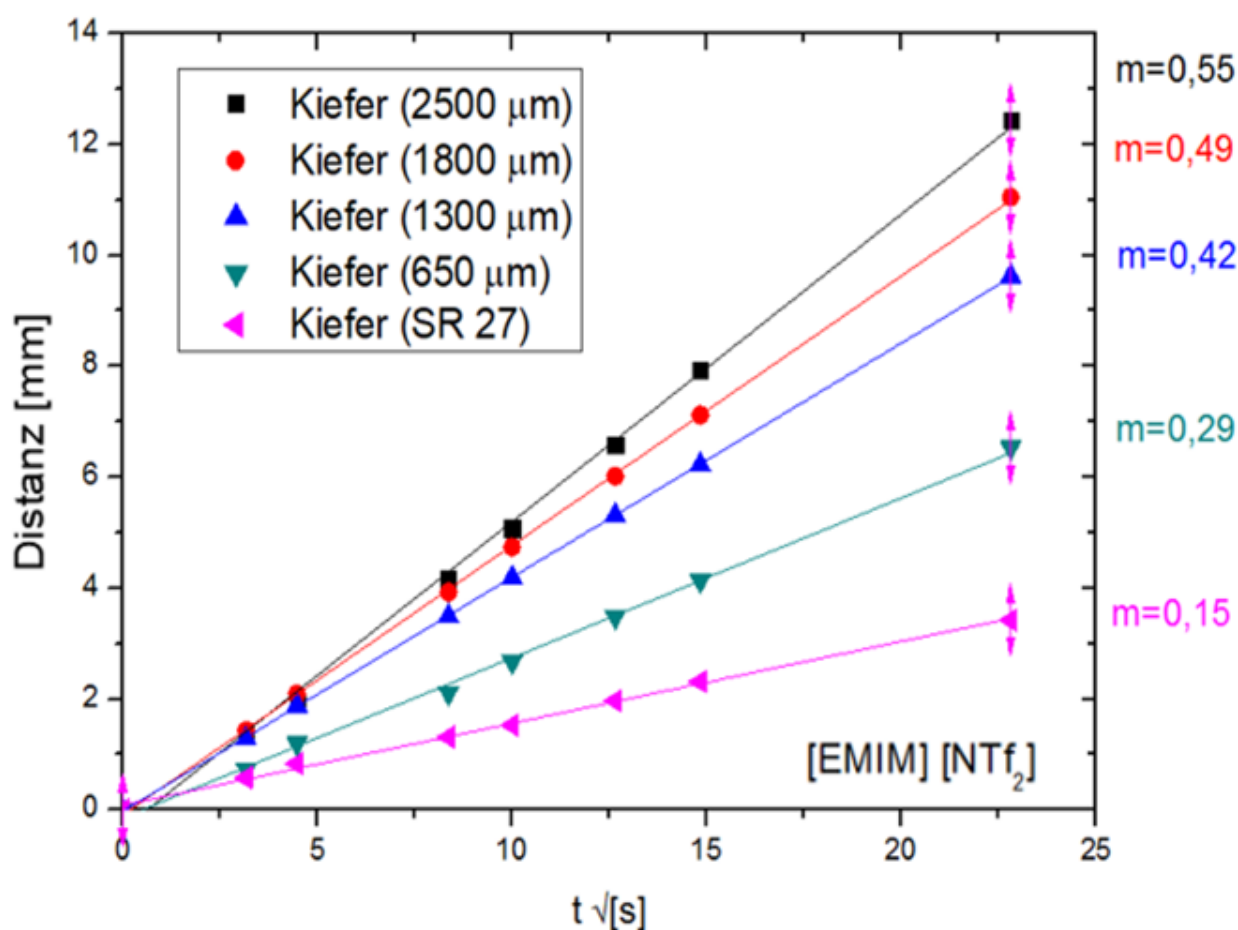


Abbildung 54: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb von Kieferzellstoff-basierten Papierstreifen, dargestellt als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt einen Einfluss der Faserlänge bei gleicher Grammaturn auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports.

Aus Abbildung 54 ist zunächst zu erkennen, dass sich der Fluidtransport von [EMIM] [NTf<sub>2</sub>], unter dem Einsatz unterschiedlicher mittlerer Faserlänge der Papiere aus Kiefersulfatzellstoff, auf das Fluidverhalten auswirkt. Zu beobachten ist, dass sich die Fluidgeschwindigkeit mit zunehmender Faserlänge der Papiere auch steigern kann. Dabei unterscheiden sich die erhaltenen Steigungen, aus den Fluid-Messungen verschiedener Faserlängen der Fluidgeschwindigkeit von ( $m=0,29-0,55$ ). Es wird ein signifikanter Unterschied in den erhaltenen Steigungen von der Messung der kürzesten Faserlänge von Papieren der mittleren Faserlänge von 650  $\mu\text{m}$  und 2,5 mm erhalten ( $\Delta m=0,26$ ). Die Fluidgeschwindigkeit kann um einen Faktor von  $\sim 2$ , durch den Einsatz von längeren Fasern gesteigert werden. Die geringste Geschwindigkeit des Fluidtransports kann wie zu erwarten, für Laborblätter aus gemahlten Fasern (SR 27) erreicht werden. Wie bei Analysen zuvor bestimmt, weisen diese die geringste Porosität auf.

Die Zeit, die das Fluid entlang einer Strecke von 3 mm innerhalb eines geraden Papiers vertikal benötigt, wird für die vorbedachten Papierproben wie folgt bestimmt:  $\sim 35$  s (labortechnisch hergestellte Papier aus

Kiefersulfatzellstoff (mittlere Faserlänge 2,5 mm);  $\sim 40$  s (labortechnisch hergestellte Papier aus Kiefersulfatzellstoff (mittlere Faserlänge 1,8 mm);  $\sim 50$  s (labortechnisch hergestellte Papier aus Kiefersulfatzellstoff (mittlere Faserlänge 1,3 mm);  $\sim 2$  min (labortechnisch hergestellte Papier aus Kiefersulfatzellstoff (mittlere Faserlänge 1,8 mm); 8 min (labortechnisch hergestellte Papier aus Kiefersulfatzellstoff (gemahlene Fasern SR 27). In Abbildung 55 sind die erhaltenen Mittelwerte für die als Funktion der Zeit zurückgelegte Wegstrecke des Fluids [HPy] in linearisierter Form dargestellt.

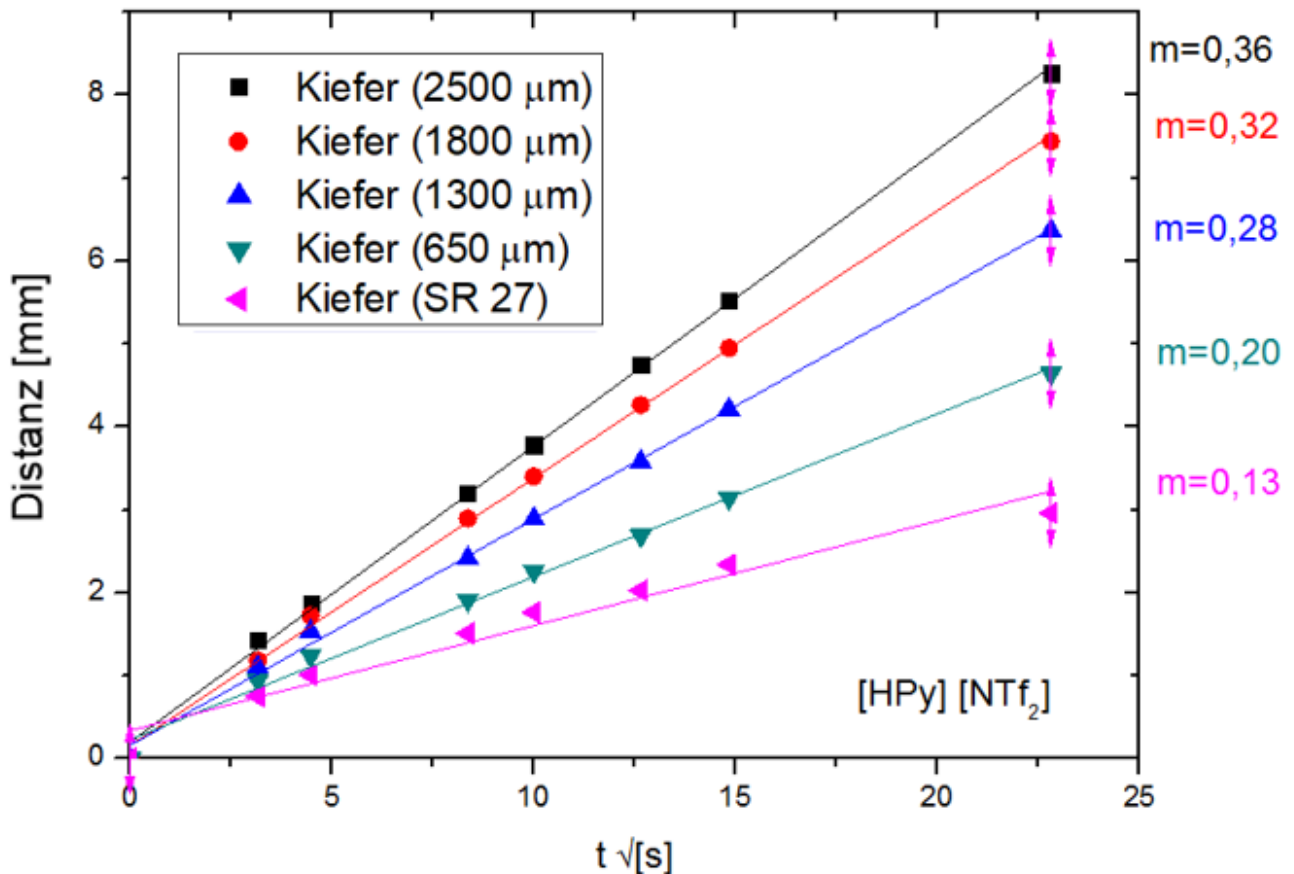


Abbildung 55: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb von Papierstreifen aus Kiefersulfatzellstoff, welche mit [HPy] [ $\text{NTf}_2$ ] in Kontakt gebracht wird, dargestellt als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen, zeigt eine Aufspaltung der Geschwindigkeit für unterschiedliche mittlere Faserlängen bei ansonsten gleicher Grammatur.

Der Abbildung 55 ist zu entnehmen, dass der Fluidtransport auch in diesem Fall von [HPy] [ $\text{NTf}_2$ ], unter dem Einsatz von fraktionierten als auch gemahlene Fasern mit einer Wurzelfunktion beschrieben werden kann. Es wird dabei kein signifikanter Unterschied in den erhaltenen Steigungen für die verschiedenen Fraktionen ( $m=0,36$  für labortechnisch hergestellte Papiere aus Kiefersulfatzellstoff der mittleren Faserlänge 2,5 mm und  $m=0,32$  für 1,8 mm und  $m=0,28$  für 1,3 mm) erhalten. Lediglich bei signifikant kürzeren mittleren Faserlängen. Bei der kürzesten eingesetzten Faserlänge von 650  $\mu\text{m}$  ist es möglich den Fluidfluss geringfügig einzustellen

---

( $m=0,2$ ). Demnach kann der Trend bei allen ausgewählten ILs mit Änderung der Faserlänge final beobachtet werden.

Zudem ist auch der gleiche Trend wie zuvor unter Einsatz von fraktionierten Eucalyptusfasern zu erkennen. Unter Verwendung von verschiedenem Faserstoffs sich mit einer jeweils vergleichsweise schmalen Faserlängenverteilung die Fluidgeschwindigkeit ändert. Dieser kann bereits aus den vorherigen Porositätsmessungen der einzelnen labortechnisch hergestellten Papieren, verschiedener Faserlängen erwartet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die ersten vertikalen mikrofluidischen Messungen ersichtlich wird, dass der Fluidtransport in den Eucalyptus-basierten Laborblättern verglichen mit Papieren aus Kiefersulfatzellstoff bei gleicher mittlerer Faserlänge schneller stattfindet. Die geringsten Steigungen werden basierend auf Papieren aus Kiefersulfatzellstoff, jeweils bei gemahlene Fasern erhalten. Dieser Trend kann auch bei Eucalyptus-basierten Papieren beobachtet werden. Dies korreliert mit den Erwartungen aus den Charakterisierungsuntersuchungen zuvor, wie aus den Porositätsmessungen. Bei der Faserlängenbetrachtung, kann bei beiden Zellstoffen und bei allen eingesetzten Fluiden, jeweils bei der geringsten Faserlänge die geringste Steigung erhalten werden. Es ist mittels der Faserlängenauftrennung möglich, ein deutlicher Anstieg/Senkung der Fluidgeschwindigkeit zu bewirken. Die größte Steigung kann bei einer mittleren Faserlänge von 1 mm bei Eucalyptus-basierten Papieren in der vorliegenden Arbeit erhalten werden. Demnach kann durch Einsatz von langen Fasern, eine Steigerung der Geschwindigkeit des Fluidtransports bewirkt werden.

#### **5.1.4 Einfluss der Grammaturn auf den Fluidtransport**

Für eine tiefergehende Analytik des Fluidtransportes von ionischen Flüssigkeiten im Papiergefüge werden weitere Analysen für die ausgewählten Fasertypen (Eucalyptus und Kiefer) durchgeführt. Da sich diese hinsichtlich ihrer Faserlänge deutlich unterscheiden, werden Papiere mit unterschiedlichen Flächengewichten hergestellt und auf 5 mm breite Papierstreifen vorbereitet.

Ziel dabei ist es, eine erste Aussage über den Einfluss des Fasertyps, sowie Einfluss verschiedener Grammaturn zu erhalten. Es soll explizit überprüft werden, ob die zuvor erhaltenen Erkenntnisse aus der Quecksilberporosimetrie mit denen der Fluidik-Analysen in Verbindung gesetzt werden können. Im Kapitel zuvor wird bereits gezeigt, dass sich mit zunehmendem Flächengewicht, sich der Porenraum der Papiere nicht signifikant ändert. Diesbezüglich sollte auch die Geschwindigkeit des Fluids bei Änderung der Flächengewichte nahezu konstant bleiben. Die Porosität ist mit Änderung des Flächengewichts nahezu als konstant anzusehen. Demnach wird für die folgenden Grammaturn-abhängigen Fluidik-Messungen, keine signifikante Änderung im Fließverhalten aufgrund dessen gleichbleibenden intrinsischen Parametern erwartet. Anhand einer ausgewählten IL wird diese Erwartung anhand der Porosimetriedaten jedoch nachfolgend nochmals versucht zu bestätigen. Der genaue Versuchsaufbau wird anhand der voranstehenden Abbildung 44 verdeutlicht.

Anhand von [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] wird die beschriebene Fluidmessung durchgeführt. Die dazugehörige Auswertung wird anhand der Auftragung der ermittelten Wegstrecke von [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>],  $x$ , als Funktion der Wurzel der Zeit, für Eucalyptus-basierte Papiere (unfraktioniert), für Flächengewichte zwischen 40 und 80 g/m<sup>2</sup> in Abbildung 56 dargestellt.

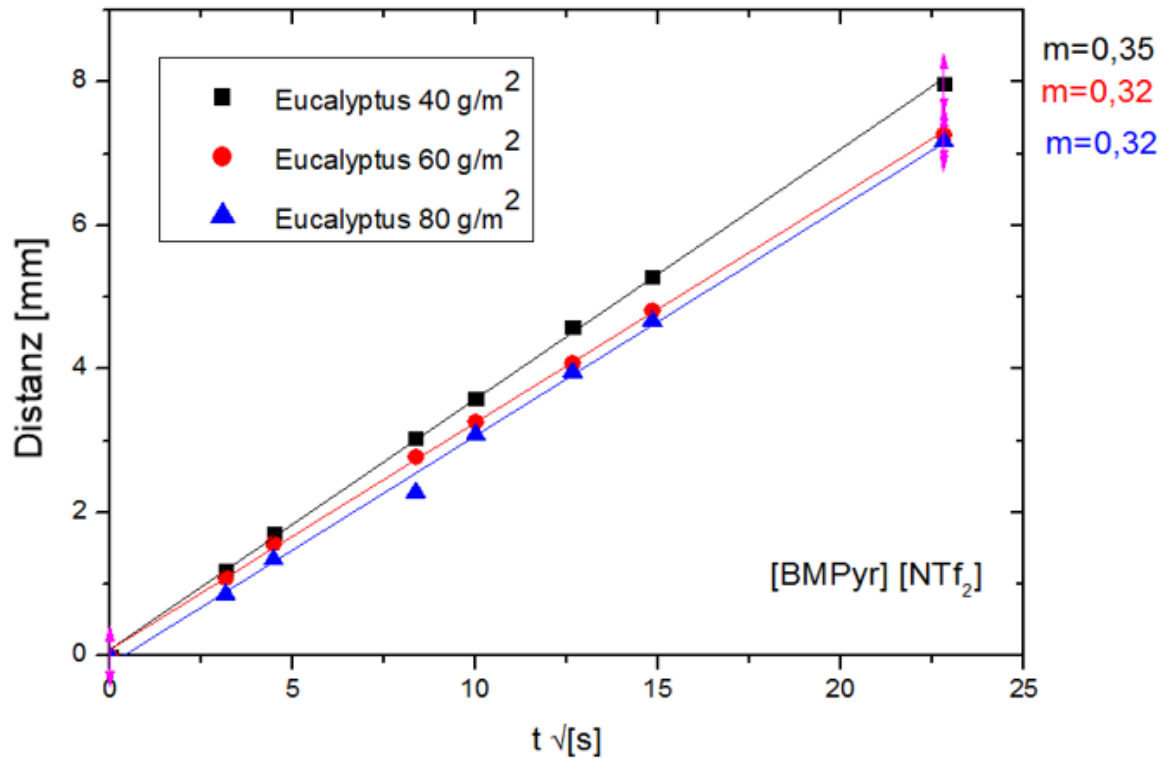


Abbildung 56: Graphische Darstellung der Ergebnisse aus Eucalyptus-basierten Papieren der Flächengewichte 40/60/80 g/m<sup>2</sup>. Vergleich der 1D-Positionen,  $x$ , der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang eines 5 mm Papierstreifens, als Funktion von  $t^{0,5}$ . Es wird die jeweilige Steigung der Messungen der Flächengewichte dargestellt. Die Steigungen der Grammaturen 40/60/80 g/m<sup>2</sup> liegen dabei zwischen (0,32-0,35).

Die Zeit, die [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] entlang einer festgelegten Strecke von 3 mm innerhalb eines geraden Papierstreifens benötigt, wird für die untersuchten drei unterschiedlichen Papierproben wie folgt bestimmt:

Tabelle 7: Gegenüberstellung der benötigten Zeit verschiedener Eucalyptus-Papierproben für eine definierte Wegstrecke von 5 mm.

Eucalyptus-Papierprobe	Zeit
(40 g/m <sup>2</sup> )	1 min
(60 g/m <sup>2</sup> )	1 min 30 s
(80 g/m <sup>2</sup> )	1 min 40 s

Hierbei kann keine Steigerung der Fluidaufnahme mit Zunahme des Flächengewichts beobachtet werden. Dies spiegelt auch die zuvor durchgeführten Porositätsmessungen wider. Eine Veränderung der Fluidgeschwindigkeit kann so insgesamt gesehen, nicht durch Wahl des Flächengewichts im erheblichem Maße beeinflusst werden. Im Vergleich zu den Erkenntnissen aus vorherigen Untersuchungen, die die Abhängigkeit der Faserlänge der gebildeten Papieren beleuchtet, ist nun bei unterschiedlichen Flächengewichten kein klarer Trend zu beobachten.

Der Fluidtransport wird erneut mit der Flüssigkeit [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] in einer Serie von Papieren aus Kiefersulfatzellstoff, unterschiedlicher Grammaturn (zwischen ~ 40 und ~ 80 g/m<sup>2</sup>), im gleichen Bereich der eingesetzten Papiere untersucht. Die dabei erhaltenen Mittelwerte der zurückgelegten Wegstrecke der Fluidfront werden als Funktion  $\sqrt{t}$  in Abbildung 57 dargestellt.

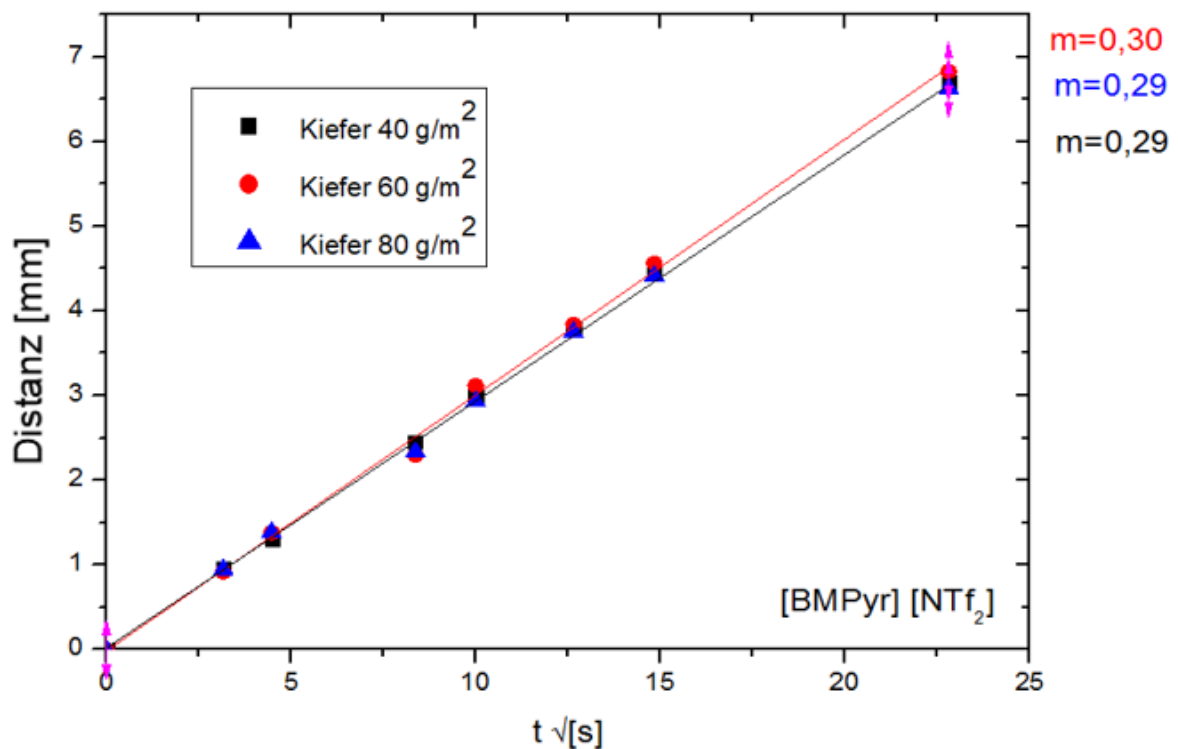


Abbildung 57: Darstellung der Ergebnisse einer mikrofluidischen vertikalen Untersuchung von Papieren aus Kiefersulfatzellstoff verschiedener Grammaturn. Vergleich von der 1D-Positionen,  $x$ , der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang eines 5 mm Papierstreifens als Funktion von  $t^{0.5}$ . Zusätzlich wird die Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Grammaturn 40/60/80 g/m<sup>2</sup> liegen dabei zwischen (0,29-0,30).

Im Vergleich zu Eucalyptus-basierten Papieren, zeigt sich im gesamten untersuchten Flächengewichtsbereich eine relativ gleichbleibende Imbibition der verschiedenen Papiere. Verdeutlicht durch eine konstante Steigung ( $\sim m=0,29$ ). Es kann erneut beobachtet werden, dass auch bei Papieren aus Kiefersulfatzellstoff unterschiedlichen Flächengewichts, kein zu beobachtender Einfluss des Flächengewichts auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports ist.

---

Aus den dargestellten Graphen in Abbildung 56 und 57 kann festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit des Fluidtransports anhand der ionischen Flüssigkeit [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] unabhängig vom Flächengewicht im Bereich von (40-80 g/m<sup>2</sup>) anzusehen ist.

Die Zeit, die das Fluid entlang einer exemplarisch festgelegten Strecke von 3 mm innerhalb eines geraden Papierstreifens benötigt, wird für die untersuchten Papierproben wie folgt bestimmt: 1 min 40 s (Papier aus Kiefersulfatzellstoff 40-80 g/m<sup>2</sup>). Das gleichbleibende Fluidimbibitionsverhalten bei unterschiedlichen Grammaturn von 40-80 g/m<sup>2</sup> lässt sich mutmaßlich mit einer gleichbleibenden Porenradien, Porosität erklären. Es vielmehr nur zu geringfügigen Änderungen des mittleren Porenradius für Papiere mit unterschiedlichen Flächengewichten in den eingesetzten Papieren kommt. Bereits in den Hg-Porosimetrie Messungen in Kapitel 4.3.2. wird dieser Zusammenhang erfolgreich gezeigt. Die Porosität wird nur geringfügig bzw. der mittlere Porenradius mit zunehmenden Flächengewicht geändert. Verdeutlicht wird dies auch durch die zuvor durchgeführten Messungen des Querschnittes der Papiere. Hierbei kann bereits gezeigt werden, dass mit zunehmendem Flächengewicht die Papierdicke annähernd linear zunimmt. Dies bedeutet jedoch auch, dass sich das Papiergefüge gerade im Bezug zur Dichte nicht signifikant ändert.

Demnach kann im Rahmen dieser Arbeit anhand der Quecksilber-Porosimetrie Messungen, die Beobachtung bestätigt werden, dass der hochviskose Fluss von ionischen Flüssigkeiten am Beispiel von [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>], durch bloße Änderung des Fasertyps als auch Grammaturn nicht eingestellt werden kann.

Zusätzlich soll eine Serie von fraktionierten, Eucalyptus-basierten Papieren untersucht werden, welche unterschiedliche Faserlängen aufweisen, bei nun unterschiedlichen Flächengewichten.

Es sollen die Erkenntnisse der ersten beiden Untersuchungen: Einfluss der Faserlänge und Einfluss des Flächengewichts genutzt werden. Anhand zweier ionischer Flüssigkeitsvertreter sollen diese wiederum auf den Einfluss des Flächengewichts, bei gleicher Faserlänge angewendet werden. In der Vergangenheit sind hierzu bereits mehrere Konzepte beschrieben, die eine gezielte Einstellung der Geschwindigkeit des Fluidtransports bewirken. Im einfachsten Fall lässt sich eine solche Kontrolle durch Variation der Geometrie der mikrofluidischen Kanäle erreichen. Dies ist auch durch Variation der Papierstreifenbreite möglich, wie bereits von *Yager et al.* gezeigt.<sup>[13]</sup> Zudem sind einige Arbeiten u.a. vom *Böhm et al.* veröffentlicht, in denen die Grammaturn für wässrige Systeme bereits näher untersucht werden.<sup>[8]</sup> Es liegen jedoch noch keine Arbeiten zum Einfluss der Papierparameter auf den Fluidfluss von hochviskosen Fluiden, wie der der ionischen Flüssigkeiten vor. Ob oder inwieweit es hierdurch ermöglicht werden kann, direkten Einfluss auf den Flüssigkeitstransport zu nehmen. Mit einer weiteren mikrofluidischen Untersuchung soll nun gezeigt werden, ob abgesehen von der Änderung der Faserlänge auch mit bloßer Änderung des Flächengewichts, bei gleicher Faserlänge die Fluidgeschwindigkeit signifikant eingestellt werden kann. Der Messaufbau ist wie zuvor gezeigt, angelehnt an den Klemm-Test. Indem sämtliche Fluidmessungen durchgeführt werden. Für die Messungen werden erneut Papierstreifen mit einer Breite von 5 mm und einem Flächengewicht von 40-100 g/m<sup>2</sup> eingesetzt. Es wird der Fokus auf den von Natur



aus kurzfasrigen Eucalyptusfaserstoff gelegt. Aufgrund der engeren Faserlängenverteilung, sind hieraus aussagekräftige Ergebnisse zu erwarten. Das Flächengewicht soll, bei jeweils gleichbleibenden mittleren Faserlängen der Laborblätter von 0,9 und 1 mm betrachtet werden. Die Analytik des Fluidtransports erfolgt analog zu den von [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>].

In Abbildung 58 ist die entsprechende Auftragung für das Fluid [EMIM] [NTf<sub>2</sub>] ersichtlich. Die ermittelte Wegstrecke des Fluids wird als Funktion der Wurzel der Zeit dargestellt.

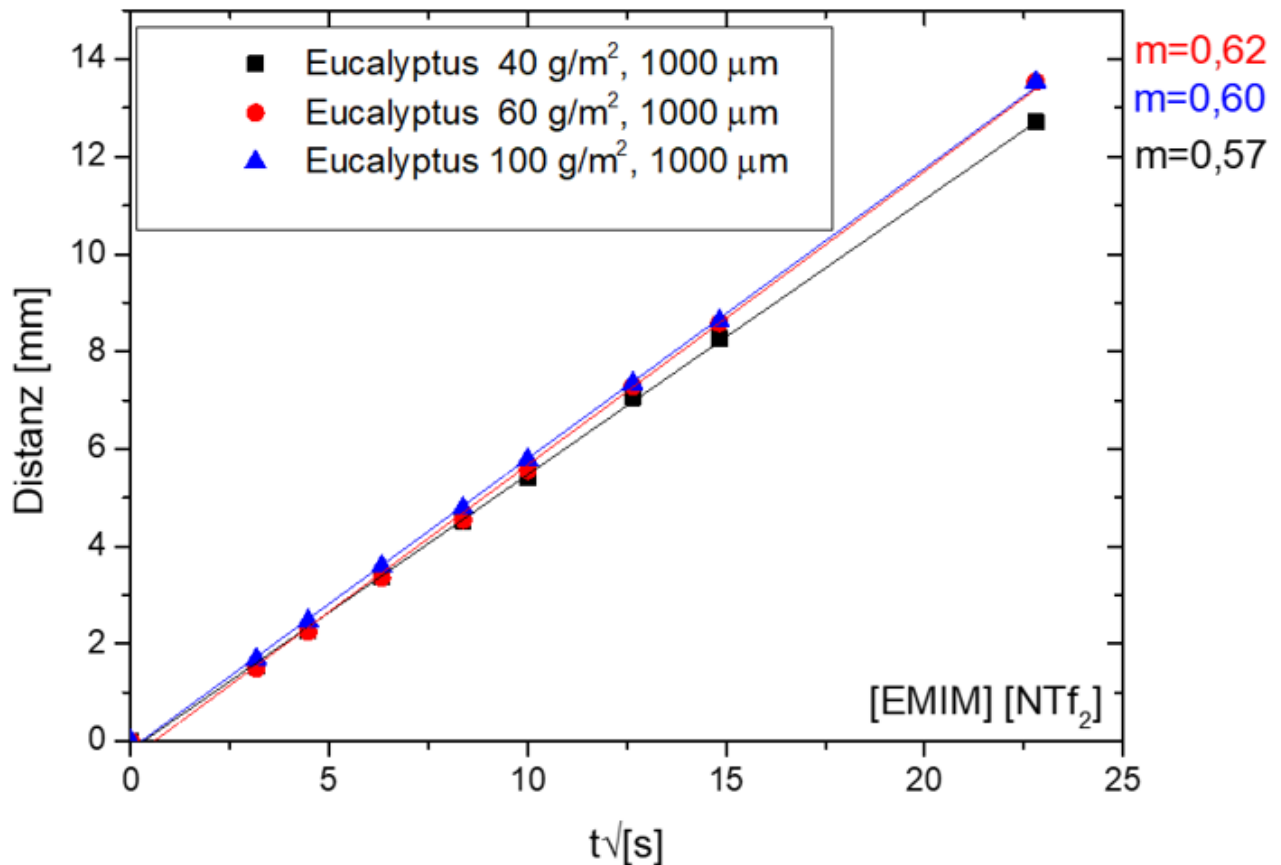


Abbildung 58: Ergebnis einer mikrofluidischen Untersuchung von Eucalyptus basierten Laborblättern gleicher mittlerer Faserlänge von 1 mm (40-100 g/m<sup>2</sup>). Anhand der ionischen Flüssigkeit [EMIM] [NTf<sub>2</sub>] sollen nähere Erkenntnisse zum Einfluss des Flächengewichts, bei gleicher Faserlänge erhalten werden. Vergleich von der 1D-Positionen, x, der Flüssigkeitsfront, entlang eines 5 mm Papierstreifens als Funktion von t<sup>0,5</sup>. Bei dem Graphen wird angenommen, dass sich die zurückgelegte kapillargetriebene Fluidfront nach der von Lucas-Washburn et al. entworfene Gleichung, proportional zur Wurzel der Zeit verhält. Hierbei wird zudem die jeweilige Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Flächengewichten 40/60/100 g/m<sup>2</sup> liegen zwischen (0,57-0,62).

Die Versuchsreihe zeigt, dass wie zuvor erhaltene Ergebnis, der Messung unterschiedlicher Grammaturen bei nicht nach Faserlänge separierten Faserstoff zur Bildung der Papiere. Die Flüssigkeitsfront bewegt sich unabhängig des Flächengewichts bei gleichbleibender Faserlänge. Dabei weisen die Papiere mit gleicher mittleren Faserlänge (1 mm) bei einer Grammaturn von 40-100 g/m<sup>2</sup> eine Steigung von (m=0,57-0,62) auf. Wiederum lässt sich dieses Ergebnis mit den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie-Messungen der reinen

Grammatur-Analyse erklären. Um dieses Ergebnis jedoch besser verstehen zu können, müssen nachfolgend weitere Untersuchungen, von unterschiedlichen Faserlängen und ILs durchgeführt werden. Hierdurch soll ein noch näherer Einblick erhalten werden.

Die zuvor durchgeführte Messreihe, wird um eine weitere Faserlänge erweitert. In diesem Fall anhand von Eucalyptus-basierten Papieren der mittleren Faserlänge (900  $\mu\text{m}$ ) die Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 59 wird der Fluidtransport in einer Serie von Eucalyptus-basierten Papieren der mittleren Faserlänge von (900  $\mu\text{m}$ ) unterschiedlicher Grammaturen (zwischen 40 und 100  $\text{g}/\text{m}^2$ ) dargestellt. Im Anschluss werden diese mit den zuvor erhaltenen Ergebnissen der Abbildung 58 verglichen.

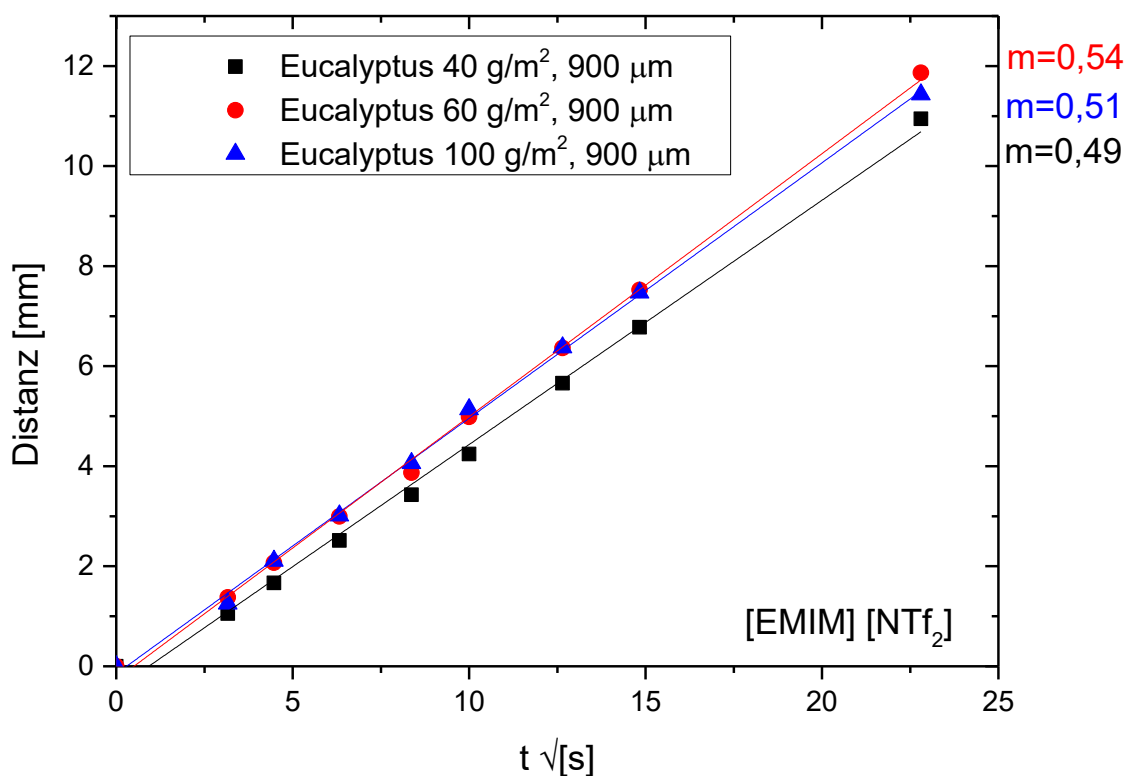


Abbildung 59: Darstellung einer mikrofluidischen Untersuchung von Eucalyptus basierten Laborblättern mittlerer Faserlänge von 0,9 mm verschiedener Grammatur (40-100  $\text{g}/\text{m}^2$ ). Die Steigungen der vorliegenden Grammaturen 40/60/100  $\text{g}/\text{m}^2$  liegen zwischen (0,49-0,54).

Aus dem dargestellten Graphen in Abbildung 59 kann entnommen werden, dass die ionische Flüssigkeit in den eingesetzten Papieren der mittleren Faserlänge von 900  $\mu\text{m}$ , durchgehend langsamer als zuvor unter Einsatz von längeren Fasern transportiert wird. Im Durchschnitt ändert sich bei allen durchgeführten Messungen in Bezug auf das Flächengewicht, die Steigung um etwa 15 %.

Der Trend bezogen auf die Faserlänge lässt sich vermutlich wie folgt erklären. Bei der Verwendung des Faserstoffs mit jeweils vergleichsweise schmalen Faserlängenverteilung. Ändert sich die Porosität für die hergestellten Papiere, in Abhängigkeit der Faserlänge, wie zuvor bei der *Gurley*-Porosimetrie Messungen gezeigt

(deutlich). Der eingesetzte Eucalyptus-Zellstoff, unterscheiden sich im vorliegenden Fall im Mittel um lediglich 100  $\mu\text{m}$ , der mittleren Faserlänge. Dies spiegelt den geringen Unterschied von ( $\sim 15\%$ ) in den erhaltenen Steigungen wider. Wiederum kann bei unfraktionierten Papieren auch kein Trend, der Abhängigkeit der Grammaturn auf den Fluidfluss beobachtet werden. Es kann zwar untermauert werden, dass in gewissen Maße, mittels Änderung der Faserlänge der eingesetzten Papiere, die Fluidgeschwindigkeit geringfügig, durch intrinsischer Papierparameter eingestellt werden kann. Eine deutliche Änderung der Fluidgeschwindigkeit ist jedoch, durch eine Mahlung des Faserstoffs zu erzielen.

Im Folgenden werden die Messreihen mit Eucalyptus-basierten Laborblättern (Flächengewichten von 40-100  $\text{g}/\text{m}^2$ ) mit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] wiederholt (Abbildung 60). Da es sich bei dieser Flüssigkeit um eine höher viskose IL handelt, wird insgesamt eine geringfügigere Steigung des Fluidfluss vorab erwartet.

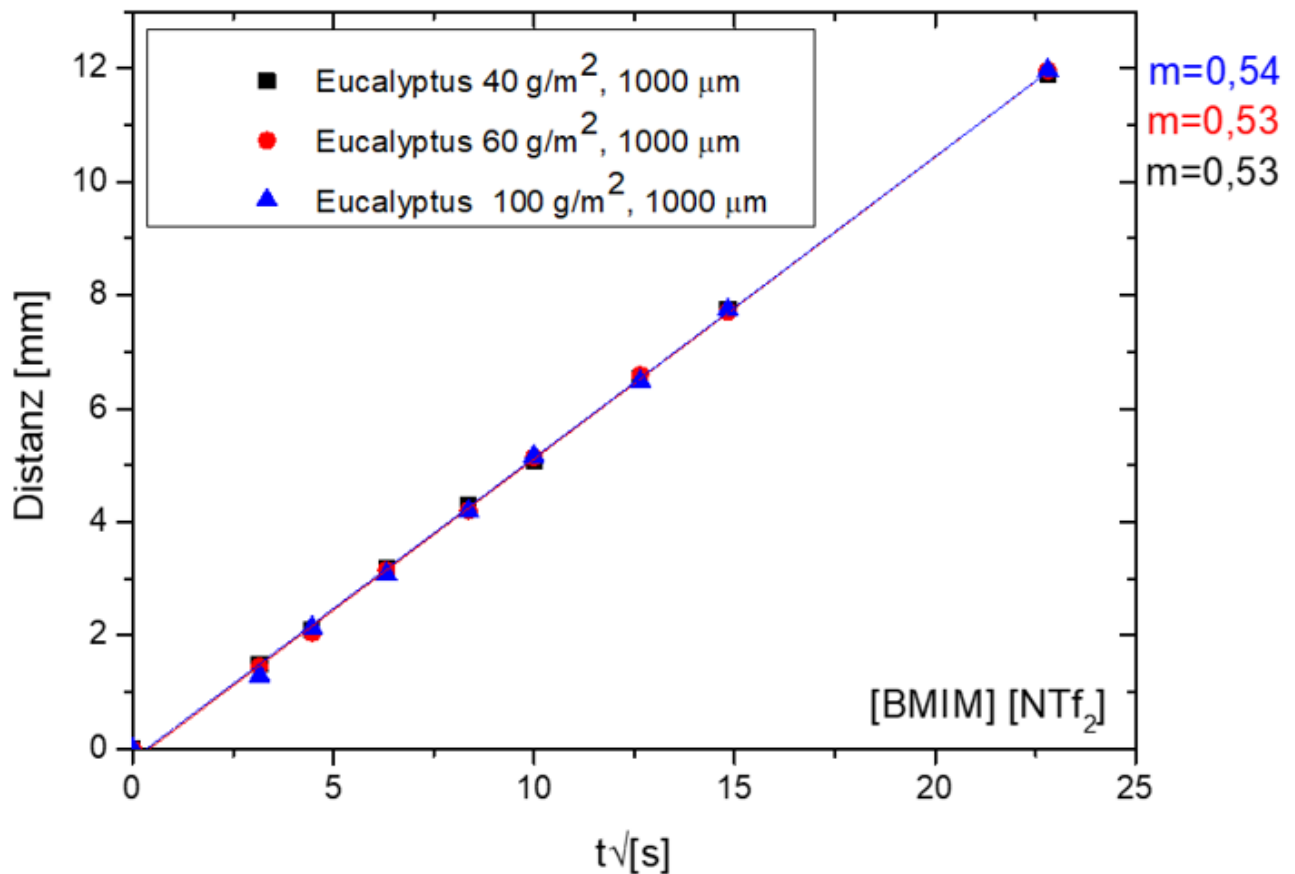


Abbildung 60: Darstellung der Ergebnisse aus Eucalyptus-basierten Laborblättern verschiedener Grammaturn (40-100  $\text{g}/\text{m}^2$ , gleicher mittlerer Faserlänge von 1 mm). Die Untersuchungen werden mit [BMIM][NTf<sub>2</sub>] durchgeführt. Vergleich von der 1D-Positionen,  $x$ , der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang eines 5 mm Papierstreifens als Funktion von  $t^{0.5}$ . Es wird die jeweilige Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Grammaturn 40/60/100  $\text{g}/\text{m}^2$  liegen bei etwa (0,53).

Der Abbildung 60 ist zu entnehmen, dass der Fluidtransport in den Papieren, basierend aus fraktionierten Fasern, unterschiedlicher Flächengewichten, mit der IL [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], mit Änderung des Flächengewichts nicht dementsprechend ändert. Es wird nun bei der eingesetzten, höher viskosen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], bestätigt,

dass die Änderung des Flächengewichts keinen Einfluss auf die Fluidgeschwindigkeit hat. Verdeutlicht wird dies an den Steigungen der entsprechenden Flächengewichten (40/60/100 g/m<sup>2</sup>), bei einer konstanten Steigung ( $\sim m=0,53$ ).

Komplettiert wird die Analyse, wie zuvor auch mit [EMIM] [NTf<sub>2</sub>] durchgeführt, mit einer weiteren Messreihe an unterschiedlichen Flächengewichten, bei einer mittleren Faserlänge der Papiere von 900 µm. Ähnlich wie bei der vorherigen ionischen Flüssigkeit, soll nun auch bei Einsatz von kürzeren Fasern, eine geringfügig geringere Fluidgeschwindigkeit bewirken. Zudem bestätigt werden, dass durch bloße Änderung der Flächengewichte kein signifikanter Einfluss auf den Flüssigkeitstransport für ILs zu erwarten ist.

Für diese Faserfraktion mit einer mittleren Faserlänge von 0,9 mm wird jeweils für die beschriebenen Flächengewichte, analog die mikrofluidische Messungen durchgeführt die Ergebnisse in Abbildung 61 dargestellt.

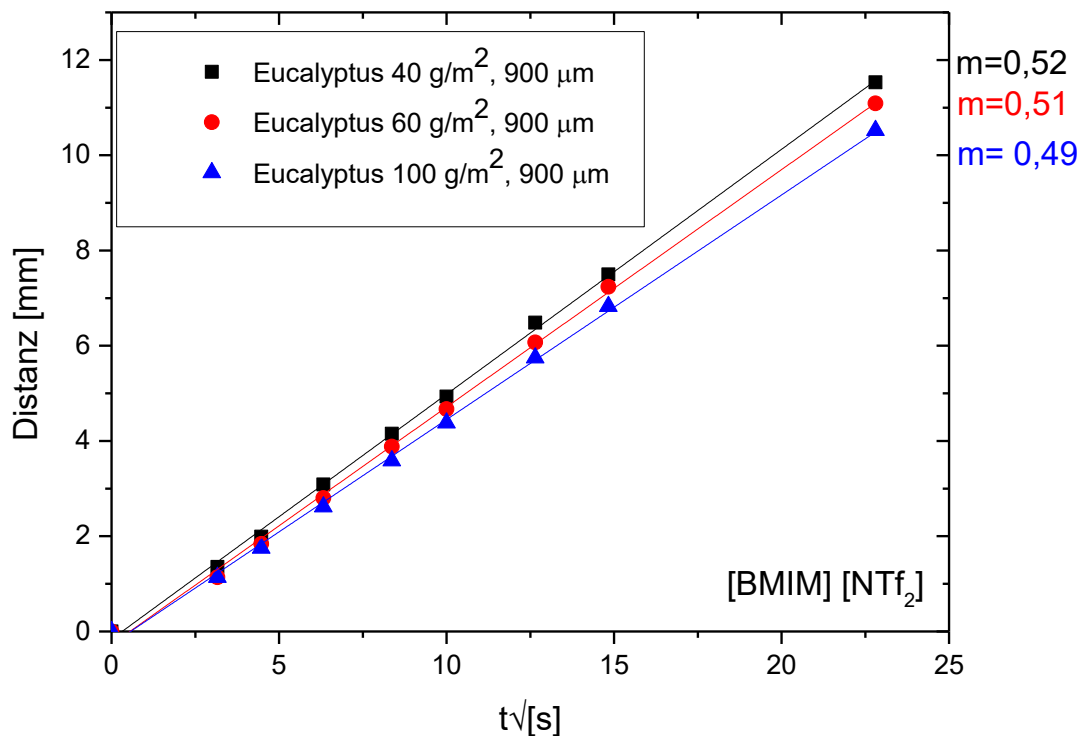


Abbildung 61: Ergebnis der Eucalyptus-basierten Laborblättern verschiedener Grammatur (40-100 g/m<sup>2</sup>, bei gleicher mittlerer Faserlänge von 0,9 mm. Dabei wird die jeweilige Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Grammaturen 40/60/100 g/m<sup>2</sup> liegen dabei zwischen (0,49-0,52).

Aus Abbildung 61 ist zu entnehmen, dass auch im Falle von kürzeren Fasern mit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], anhand von Änderung der Flächengewichten, kein Einfluss des Fluidtransports zu beobachten ist. Der Einfluss der geringfügigen Änderung der Faserlänge ist nicht zu beobachten. Dies ist wiederum damit zu erklären, dass aufgrund der hohen Viskosität, die bloße Änderung der Faserlänge um 0,1 mm eine untergeordnete Rolle

---

einnimmt. Wie zuvor auch schon beobachtet, stellt sich diese äußerst gering dar. Für eine entsprechende signifikante Änderung müsste beispielsweise der Einsatz von kürzeren Fasern in Betracht gezogen werden oder die Fasern wie beschrieben gemahlen werden.

Zusammenfassend lässt sich durch diese Messungen festhalten, dass

- (i) der Fluidtransport in den Eucalyptus-basierten Laborpapieren unterschiedlicher Faserlänge und Flächengewichts reproduzierbar realisiert werden kann,
- (ii) durch unterschiedlichen Einsatz von Faserlängen eingestellt werden kann. Der Unterschied der Fluidgeschwindigkeit ist bei niedrig viskosen Fluiden gut zu beobachten. Bei höher viskosen Fluiden, wie [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] ist es prinzipiell auch möglich. Der Unterschied ist jedoch geringer und es Bedarf eines größeren Unterschieds in der Faserlänge. Das Phänomen der relativ konstanten Steigungen in der Fluidgeschwindigkeit bei unterschiedlichem Einsatz von Papieren verschiedener Flächengewichten, kann anhand von gleichbleibender Porosität bzw. Porenradien erklärt werden. Dies korreliert auch mit den Ergebnissen der Porositätsmessungen, wie zuvor gezeigt.

Daraus lässt sich festhalten, dass der Fluidtransport in den gesamten Laborblättern realisieren lässt. Mit einigen Änderungen der Papierparameter kann der Fluidfluss in gewissen Grenzen wie durch Änderung der Faserlänge eingestellt werden. Dies kann beispielsweise für einen zeitabhängigen Extraktionsprozess genutzt werden. Eine bloße Änderung der Flächengewichte bewirkt dabei leider keine signifikante Änderung und eignet sich somit nicht für die gezielte Kontrolle des Fluidflusses. Dies kann bereits durch zuvor durchgeführte Porositätsmessungen untermauert werden. Eine Änderung der Faserlänge oder Mahlung der Fasern kann wie gezeigt eine deutlichere Änderung der Fluidimbibition bewirken. Für die nachfolgenden Versuche stellt sich nun die Frage, wie die Geschwindigkeit des Fluidtransports noch weiter eingestellt werden kann. Hierzu soll im folgenden Kapitel 5.2. Polymerbeschichtungen für die eingesetzten Papiere verwendet werden.

### 5.1.5 Referenzmessungen an Wasser (Fluidik)

Exemplarisch wird für einen direkteren Vergleich, die ionischen Flüssigkeiten mit Wasser verglichen. Dazu werden Eucalyptus- als auch Kiefersulfatzellstoff basiertes Papiere, gleicher Grammatur verwendet. In Abbildung 62 findet sich eine Auftragung der ermittelten Wegstrecke für das Fluid Wasser, als Funktion der Wurzel der Zeit, für ein unfraktioniertes, Eucalyptus-basiert Laborblatt mit einer Grammatur von  $\sim 80 \text{ g/m}^2$ , sowie auch bei gleicher Grammatur für Kiefersulfat basierten Zellstoff.

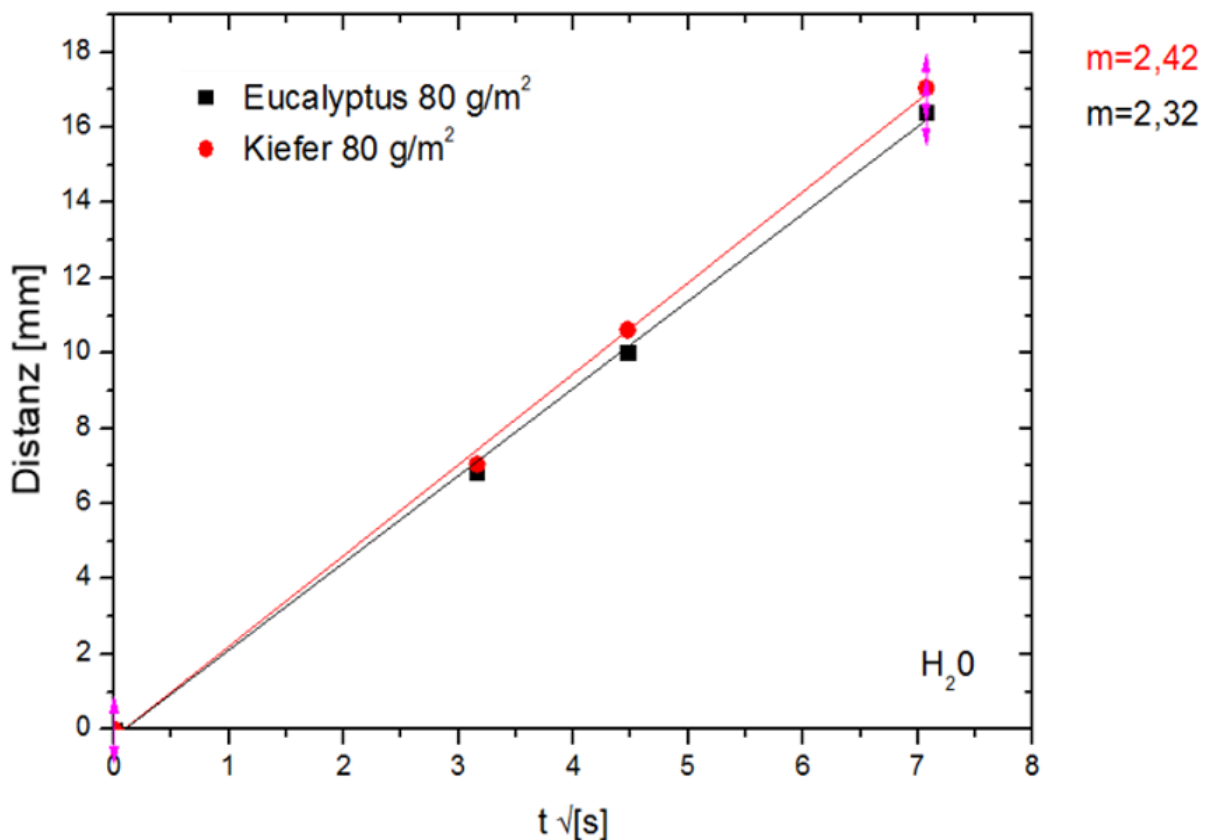


Abbildung 62: Ergebnis einer mikrofluidischen Untersuchung von Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff-basierten Laborblättern gleicher Grammatur ( $80 \text{ g/m}^2$ ). Die Untersuchungen werden mit reinem *Millipore*<sup>®</sup> Wasser durchgeführt. Vergleich von der 1D-Positionen,  $x$ , der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang eines 5 mm Papierstreifens als Funktion von  $t^{0,5}$ . Hierbei wird zudem die jeweilige Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Grammatur  $80 \text{ g/m}^2$  liegen zwischen (2,32-2,42).

Aus dem dargestellten Graphen in Abbildung 62 kann festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit des Fluidtransports bei gegebenen Flächengewicht durchweg höher liegt, als jede in der vorliegenden Arbeit untersuchte ionische Flüssigkeit. Diese Erkenntnis und Bestimmung des dazugehörigen reinen *Millipore*<sup>®</sup> Wassers ist für eine spätere Extraktion innerhalb des Papiers essentiell. Nur so kann eine Berechnung möglicher Kontaktzeiten erfolgen.

---

Die Zeit die das Fluid entlang einer festgelegten Strecke von 5 mm innerhalb eines geraden Papierstreifens benötigt, wird für die zwei unterschiedlichen Papiere wie folgt bestimmt:  $\sim 5$  s (Eucalyptus-basiertes Laborblatt,  $80 \text{ g/m}^2$ ); als auch  $\sim 5$  s (Papier aus Kiefersulfatzellstoff,  $80 \text{ g/m}^2$ ). Die signifikant höhere Fluidgeschwindigkeit von Wasser im Vergleich zu generell einer Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten, kann primär aufgrund der sehr niedrigen Viskosität von reinen Wasser ( $\sim 0,891 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) erklärt werden. Verglichen mit einem Vertreter für ILs [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] mit einer Viskosität von ( $94,48 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) wird dies deutlich. Zusätzlich besitzt diese einen hydrophoben Charakter. Die Steigung der Fluidgeschwindigkeit eines vergleichbaren Eucalyptus-basiertes Papier mit einem Flächengewicht von  $80 \text{ g/m}^2$  hat so eine über 7-fach reduzierte Fluidgeschwindigkeit. Die Steigung der Fluidgeschwindigkeit eines vergleichbaren Papiers aus Kiefersulfatzellstoff mit vergleichbaren Flächengewicht hat sogar eine über 8-fach verlangsamten Flüssigkeitstransport. Dieses Verhalten lässt sich anhand der *Lucas-Washburn* Gleichung erklären. Hierbei geht die Viskosität in der Wurzel, im Nenner ein. Anhand diesem Beispiels an ionischer Flüssigkeit [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] wird mit Bezug auf die Viskosität im Vergleich zu Wasser, bei Einsetzung der Viskosität in die Lucas-Washburn Gleichung eine etwa 10-fache Verlangsamung rechnerisch, bei ansonsten konstanten Bedingungen erwartet.

## 5.2 Polymermodifikation und Charakterisierung der modifizierten Papiere

Um mehr über die Wechselwirkung einer IL-Phase mit Copolymer-funktionalisierten Papier zu erfahren, werden weitere modifizierte Papierstreifen hergestellt. Es werden mit den Copolymeren (P(MMA-co-MABP)) und (P(S-co-MABP)) Papiere modifiziert. Der hydrophile Papierstreifen wird dazu mit dem funktionellen Polymeren modifiziert, so dass die Struktur des Streifens immer noch offene Poren aufweist.

Die Modifizierung erfolgt photolithographisch, wie es in der Abbildung 63 schematisch dargestellt wird. Dabei wird der Papierstreifen mit einer Größe von (6x0,5 cm) zunächst in eine (THF)-Lösung von (P(MMA-co-MABP)) /((P(S-co-MABP))-haltigem Polymer getaucht, um ein Patch für einen kapillar getriebenen Fluidtransport zu erzeugen.

Für den Vernetzungsschritt wird eine UV-Kammer mit einer Wellenlänge von 365 nm verwendet. Dabei wird das funktionale Polymer in den Papierstreifen immobilisiert. Schließlich wird das mit Copolymer beschichtete Papier durch Soxhlet-Extraktion gewaschen, gefolgt von Lufttrocknen im Dunklen, um den Patch zu erhalten.<sup>[8]</sup>

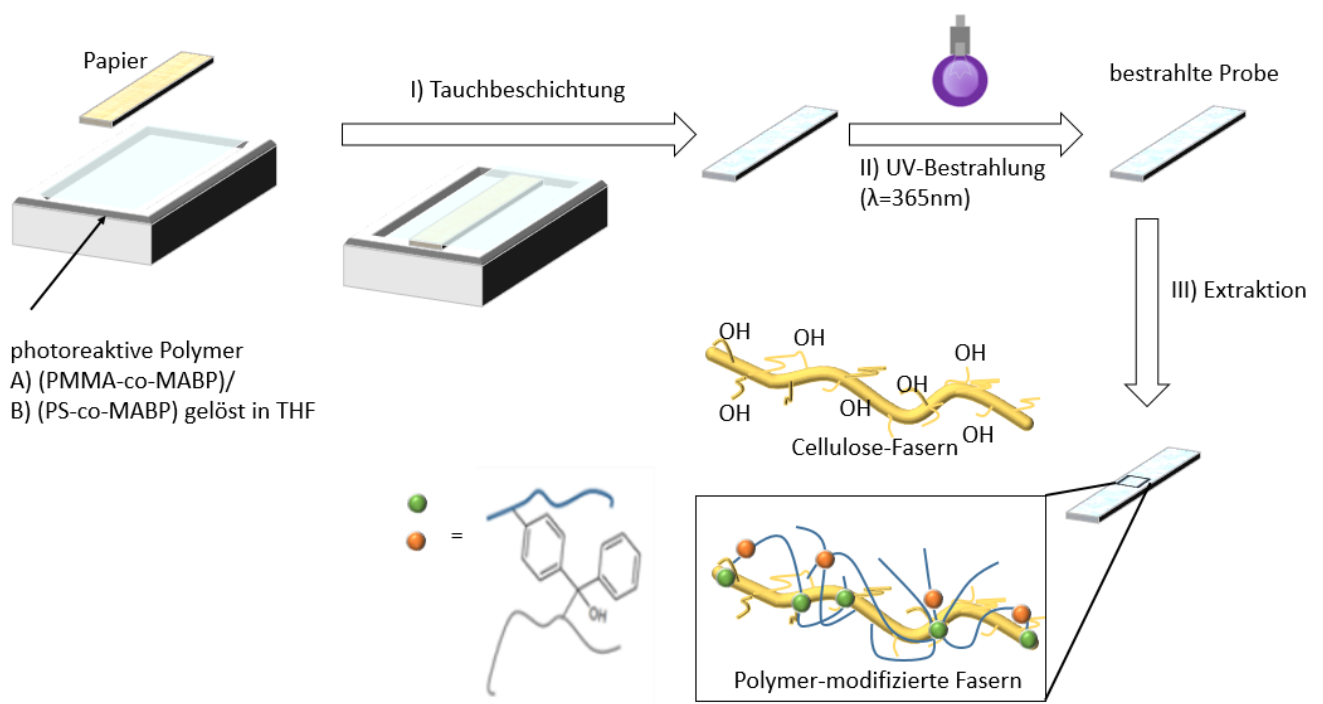


Abbildung 63: Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens von A) (P(MMA-co-MABP)) und B) (PS-co-MABP)-modifizierten Papierstreifen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[8]</sup>

Es ist zunächst von großem Interesse, wie oder ob es möglich ist Copolymer-funktionalisierte Papierstreifen für die Steuerung des fluidischen Transport von ionischen Flüssigkeiten nutzen zu können. Dazu wird die in der Arbeit eingesetzte ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] näher untersucht. Ziel ist es die Interaktion von ionischer Flüssigkeit mit dem Papiergefüge besser zu verstehen. Zudem eine genauere Aussage über den Einfluss der Polymermodifikation an Papier treffen zu können.



---

Infolgedessen wird der zeitliche Verlauf des Dreiphasenkontaktwinkels eines liegenden Tropfens [HBET] [NTf<sub>2</sub>], zunächst auf einem horizontalen Referenzsubstrat verfolgt. Anschließend wird auf verschiedenen, auf Papier basierten modifizierten Substraten das Verhalten des Tropfens analysiert.

Zur Betrachtung der ionischen Flüssigkeitsaufnahme der funktionalisierten Papiere, werden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Dabei werden die zeitlich abhängige Kontaktwinkeländerung von funktionalisierten Papiersubstraten untersucht.

Für diese Untersuchungen werden in der vorliegenden Arbeit, die maximale Menge an PMMA-co-MABP und PS-co-MABP-modifizierten Papier erzeugt (etwa 30 mg/mL *dip-coating* Lösung. Dies entspricht etwa 28 mg Polymer pro Gramm Cellulosefasern. Mit einer UV-Bestrahlung bei einer Dosis von 1000 mJ cm<sup>-2</sup> wird die Anbindung durchgeführt.<sup>[2]</sup> Um zu erfahren, wie PMMA- und PS-modifizierte Papiere mit der ionischen Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] interagieren, werden diese zunächst hergestellt. Dazu werden die Copolymer-modifizierten Papiere durch Tauchbeschichtung und Benzophenon-Vernetzungsstrategie, wie in Abbildung 63 detailliert gezeigt, hergestellt. Für die eigentliche Messung wird ein Tropfen [HBET] [NTf<sub>2</sub>] auf die Oberfläche der Papiere mit einer *Hamilton*-Spritze gesetzt. Die Kinetik des Eindringens wird anhand der Änderung des dynamischen Kontaktwinkels verfolgt.

Der Verlauf des Kontaktwinkels aller vermessenen Proben werden bei einer relativen Luftfeuchte von 50 % rH, sowie konstanter Temperatur von 23 °C in einem Klimaraum durchgeführt.

In der Abbildung 64 ist das Benetzungsverhalten (Kontaktwinkel) eines liegenden [HBET] [NTf<sub>2</sub>] Tropfens auf unterschiedlichen modifizierten Papierproben als Funktion der Zeit. Als Referenz dient ein Basispapier aus Eucalyptus. Zur Differenzierung der unterschiedlichen Messungen, werden diese durch farblich voneinander abhebende Punkte wie folgt dargestellt:

Referenz (Eucalyptus-Basispapier) rot, PMMA-co-MABP modifizierte Eucalyptus-basierten Papier schwarz, PS-co-MABP modifizierte Eucalyptus-basierten Papier blau und mit Wachs beschichtete Papier Magenta-Farben dargestellt.

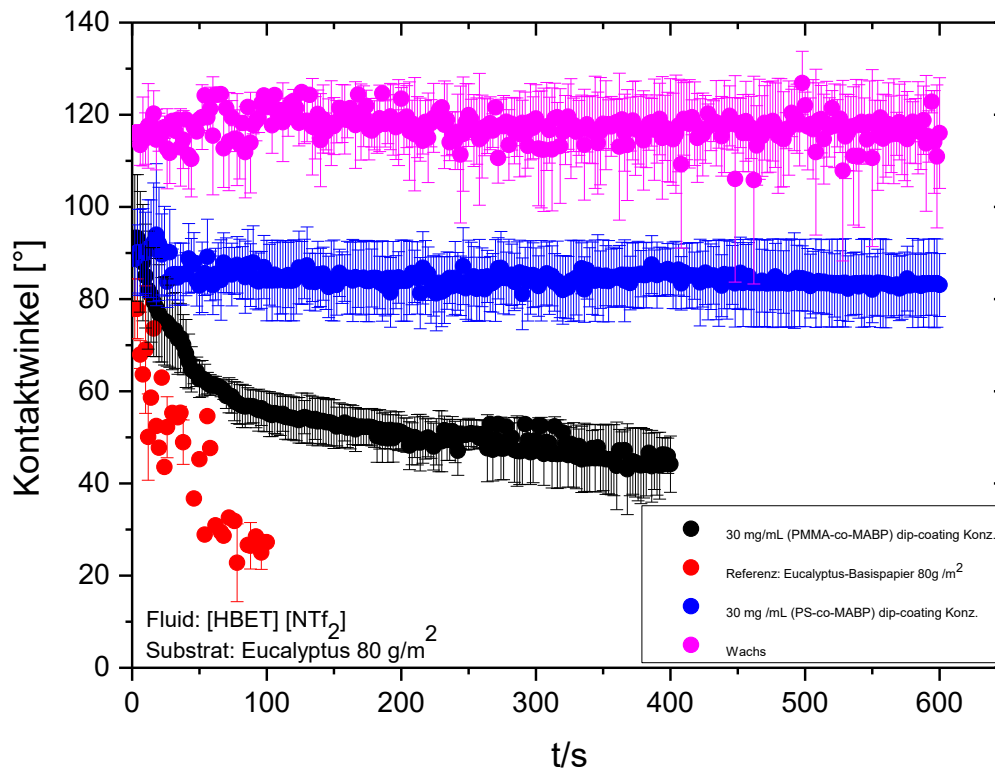


Abbildung 64: Kontaktwinkel auf der Oberfläche von PMMA- und PS-co-MABP funktionalisierten Papieren als Funktion der Zeit, sowie mit Wachs beschichtetes Eucalyptus-basierten Papier der Grammatur 80 g/m<sup>2</sup>. Als Referenz dient ein unbehandeltes Papier der gleichen Zusammensetzung.

Es kann festgehalten werden, dass das Benetzungsverhalten eines liegenden Tropfens, sich auf dem zuvor unterschiedlich behandelten Substrat zum Teil grundlegend unterscheidet.

Dazu wird der zeitliche Verlauf des Kontaktwinkels eines applizierten [HBET] [NTf<sub>2</sub>] Tropfens, auf den zuvor unterschiedlich präparierten Substraten betrachtet. Es ist zunächst zu beobachten, dass innerhalb weniger Sekunden nach Absetzen, ein hochdynamisches Verhalten bei dem reinen Eucalyptus-Basissubstrat zu beobachten ist. Bei der Applikation auf dem unbehandelten Substrat ist nach einem Startkontaktwinkel nahe dem Kontaktwinkel von 80°, eine schnelle Entwicklung, wie der zeitliche Verlauf in Abbildung 64 es verdeutlicht, bis zum vollständigen Eindringen in das Papier zu beobachten. Die Messung des Kontaktwinkels wird bei etwa 20° abgebrochen. Aufgrund der Topographie eines unbehandelten Papiers ist eine Messung bei niedrigeren Kontaktwinkeln sehr Fehlerbehaftet und wird nicht weiterverfolgt.

Das Benetzungsverhalten des Fluids mit Wachs beschichteten Papiere oder auch mit PS-co-MABP modifizierten Papier weist ein grundlegendes konträres Verhalten zum Referenzsubstrat auf. Sie weisen im Vergleich einen allgemeinen höheren Kontaktwinkel > 90° auf. Dies deutet auf einen hydrophoben Charakter der Oberflächen hin. Bei wachsbeschichteten Papieren kann ein Startkontaktwinkel von etwa 120° beobachtet werden. Wobei bei mit PS-co-MABP modifizierten Papier ein Kontaktwinkel von nahe 90° beobachtet wird. Zudem ist bei den

---

Messungen zu entnehmen, dass sich mit der Zeit der Verlauf des Kontaktwinkels sich nicht ändert. Dies bedeutet, dass es aufgrund der Modifikation oder Beschichtung nun zu einem grundlegenden anderen Benetzungsverhalten gekommen ist. Erklärt werden kann dies zunächst dadurch, dass das vorliegende Fluid, einen gewissen Anteil an Wasser besitzt. Zudem einen eher hydrophilen Charakter aufweist. Zusätzlich kann auch ein weiteres interessantes Verhalten für PMMA-co-MABP modifiziertes Papier beobachtet werden. Dabei kann beobachtet werden, dass es im vorliegend Fall zu einer zeitabhängigen Änderung des Kontaktwinkels kommt.

Es kann explizit gezeigt werden, dass ein PMMA-funktionalisierte Papier etwa 7 Minuten benötigt, bis der Tropfen vollständig in das Papier eindringt. Für Polystyrol-funktionalisierte Papier kann keine Penetration im gleichen Zeitintervall beobachtet werden. Der Kontaktwinkel kann dabei konstant bei etwa 90 ° verfolgt werden. Basierend auf den im vorliegend Kapitel ermittelten Benetzungsverhalten bei unterschiedlich modifizierten Papieren, kann im Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Dreiphasenkontakts eines liegenden Tropfens [HBET] [NTf<sub>2</sub>] auf PMMA-co-MABP beschichteten Papiersubstrat ein dynamisches Verhalten gezeigt werden. Im Verhältnis zur Referenzmessung nicht hochdynamisch, jedoch ist der gleiche Trend zu beobachten. Dieser signifikante Unterschied zu Wachsbeschichteten oder PS-co-MABP modifizierten Proben, kann es ermöglichen einen Fluidfluss der ionischen Flüssigkeit zu bewirken. Wohingegen Wachs- oder auch Polystyrol- basierte Modifikationen als Barrieren für [HBET] [NTf<sub>2</sub>] erfolgreich verwendet werden können.

### 5.2.1 Flusseexperimente von modifizierten Papieren

Im vorliegenden Kapitel wird anhand einer repräsentativen ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] gezeigt, ob und wenn ja, es unter Verwendung von modifizierten Papierfasern zu einer Änderung der Transportgeschwindigkeit von ILs im Copolymer-funktionalisierten Papierstreifen kommt.

Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu erreichen, werden die dazugehörigen Mikrofluidik-Versuche, wie zuvor, anlehnend an den *Klemm*-Versuchen durchgeführt. Der genaue Versuchsaufbau wird anhand der zuvor gezeigten schematischen Darstellung in Abbildung 44 verdeutlicht.

Ziel ist es, zu Überprüfen ob ein Fluidtransport von ILs prinzipiell möglich ist. Außerdem für weitere Untersuchungen geeignet darstellt. Möglicherweise aufgrund des hydrophoben Charakters, diese von einer wässrigen Phase trennen zu können. Um den Prozess detaillierter zu untersuchen und um eine genauere Aussage über den Einfluss von Copolymer-modifizierten Papieren treffen zu können, werden die nachfolgenden Analysen durchgeführt.

## 5.2.2 Papiermodifikation mit Polymer (Fluid: [BMIM][NTf<sub>2</sub>])

In einer ersten Messreihe sollen zunächst Papiere mit unterschiedlicher *dip-coating* Konzentration modifiziert und in mikrofluidischen Untersuchungen miteinander verglichen werden. Die Parameter auf der Papierseite werden während den Messungen möglichst konstant gehalten. Es soll der reine Einfluss der Modifikation präzise untersucht werden. Für die weiteren Untersuchungen werden ausschließlich Eucalyptus-basierten Papiere mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> und einer mittleren Faserlänge von 1 mm eingesetzt.

In Abbildung 65 findet sich die entsprechende Auftragung der ermittelten Wegstrecke des Fluids [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], als Funktion der Wurzel der Zeit, für die *dip-coating* Konzentrationen von (5-30 mg/mL) dargestellt. Ein Eucalyptuspapier dient zusätzlich als Referenz.

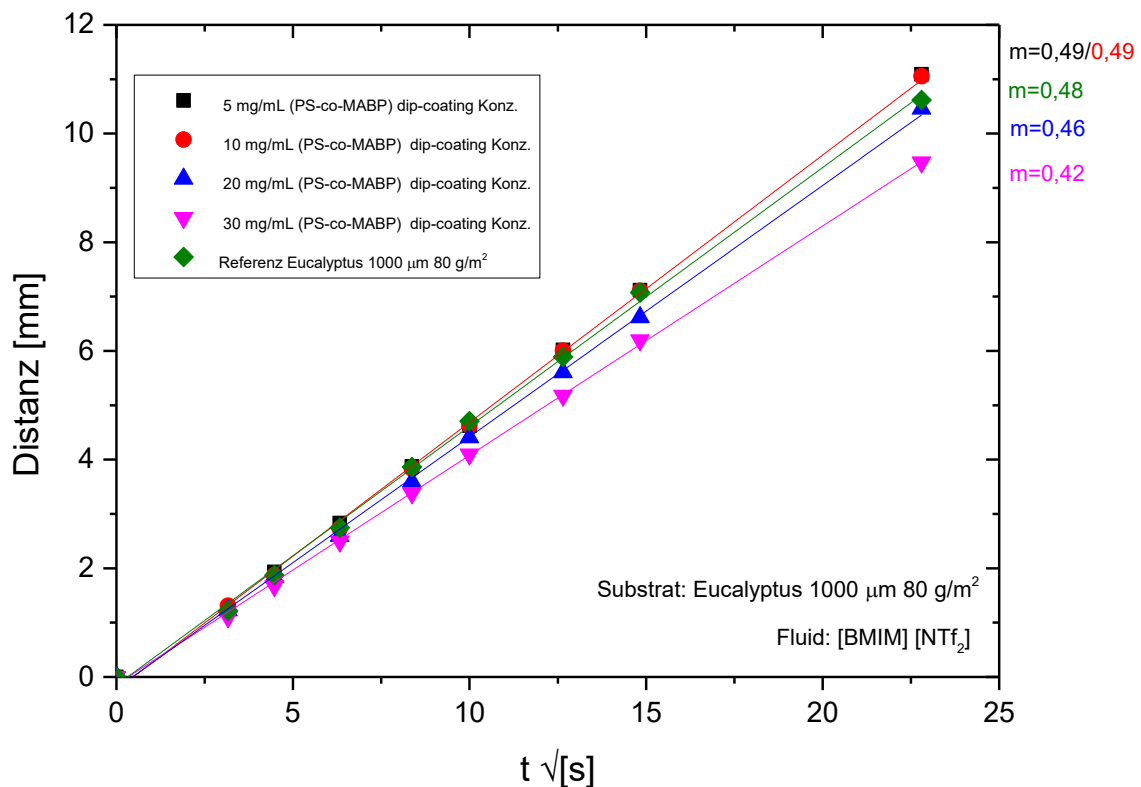


Abbildung 65: Vergleich der eindimensionalen Positionen innerhalb der Papierstreifen, modifiziert mit unterschiedlichen *dip-coating* Konzentrationen an (P(S-co-MABP)), als Funktion der Wurzel der Zeit. In der Grafik werden die eindimensionalen Positionen der Fluidfront jeweils als (Punkte/Dreiecke/Vierecke) dargestellt. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen in den jeweiligen Patches verschiedener *dip-coating* Konzentrationen, zeigt keinen deutlichen Einfluss der modifizierten Papiere auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports.

Aus dem dargestellten Graphen in Abbildung 65 kann bereits festgestellt werden, dass sich das ionische Fluid [BMIM][NTf<sub>2</sub>] in den gesamten untersuchten, mit (P(S-co-MABP)) modifizierten Papierproben (*dip-coating* Konz. (5-30 mg/mL)) erfolgreich transportiert werden kann. Zudem soll ein quantitatives Verständnis der [BMIM]

---

[NTf<sub>2</sub>] Transporteigenschaften, mit Copolymer modifizierten Papieren erhalten werden. Dazu wird ein klassisches *Washburn*-Modell für den Versuch, wie zuvor detailliert beschrieben verwendet.

Basierend auf diesem Modell, kann auch hier für Polymer-beschichtete Papiere, die Beziehung zwischen der transportierten Strecke und der Zeit ausgewertet werden (Abbildung 65). Die Zeit, die das Fluid entlang einer festgelegten Strecke von 3 mm innerhalb eines geraden modifizierten Papierstreifens benötigt, wird für die untersuchten Papierproben wie folgt bestimmt:

Etwa 50 Sekunden für ein Referenz Papier basierend aus dem Faserstoff Eucalyptus mit einer mittleren Faserlänge von 1 mm. Zudem ist anhand des Graphen zu erkennen, dass die mit Copolymer (P(S-co-MABP)) modifizierten Papiere mit einer *dip-coating* Konzentration von (5-30 mg/mL) ein vergleichbaren Fluidfluss aufweisen. Sofern die transportierte Strecke als Funktion von  $\sqrt{t}$  aufgetragen wird (Abbildung 65), kann eine lineare Beziehung zwischen den beiden beobachtet werden. Dies zeigt, dass es prinzipiell möglich ist einen Transport in modifiziertem Papier zu realisieren. Es bestätigt auch, dass der Transport in Copolymer modifizierten Papieren kapillar getrieben ist.

Darüber hinaus zeigen die Daten, dass der Fluidfluss in den mit (P(S-co-MABP)) modifizierten Papieren bei einer *dip-coating* Konzentration von 30 mg/mL ohne signifikanten Unterschied der fluidischen Transporteigenschaften führt. Letzteres zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, den fluidischen Kapillartransport durch ein (P(S-co-MABP)) funktionalisierten Papierstreifen unter der Verwendung von [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] zu führen. Jedoch wird der gleiche Trend mit den angefertigten modifizierten Papierstreifen mit dem Fluid Wasser nicht erhalten. Dies wird bereits in ersten „*proof-of-concept*“-Untersuchungen im Rahmen der Doktorarbeit von Dr. Alexander Böhm (TU Darmstadt, AK Biesalski) in mikrofluidischen Kanälen gezeigt.<sup>[8]</sup> Hierbei stellte ein (P(S-co-MABP)) -modifizierter Papierkanal, eine Barriere für ein wässriges System dar. Der Fluidfluss von Wasser kann so gezielt gesteuert werden. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst ein modifizierter Papierstreifen ohne Barriere hergestellt. In dieser Arbeit stellte Luft die Barriere dar. Wiederum lässt sich dieser Trend, dass sich die ionische Flüssigkeit in polymermodifizierten Papieren transportiert werden kann, durch den hydrophoben Charakter des Fluids erklären. Wohingegen es gegenüber Wasser eine Barriere darstellt.

Im nächsten Schritt werden die Untersuchungen auch auf ein weiteres Copolymer erweitert, zusätzlich zu Polystyrol, wird ein PMMA-basiertes Copolymer eingesetzt. Hierzu werden aus vergleichbaren Eucalyptuspapieren, modifizierte Papiere hergestellt und analysiert. Anschließend werden die ermittelten Geschwindigkeiten für den Fluidtransport miteinander verglichen, wofür wiederum die erhaltenen Mittelwerte als Funktion der Wurzel der Zeit zurückgelegte Wegstrecke des Fluids [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] jeweils aufgetragen wird (Abbildung 66).

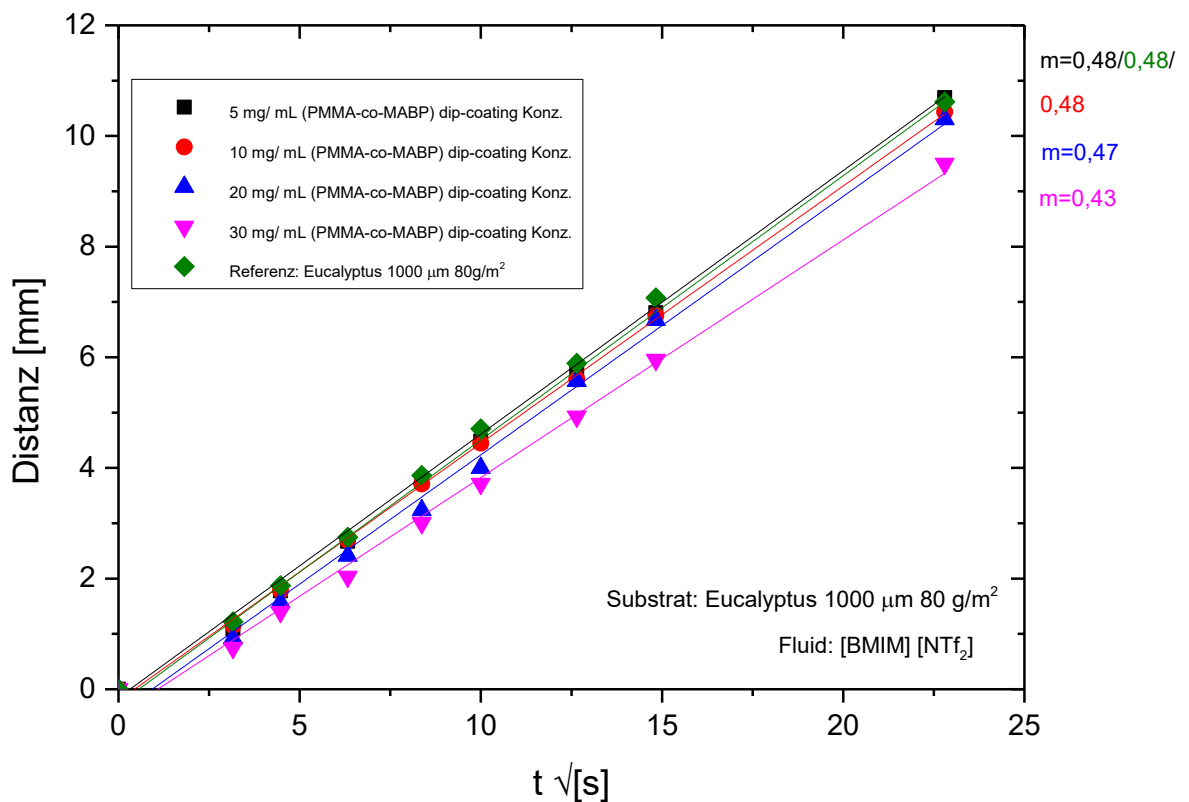


Abbildung 66: Vergleich der eindimensionalen Positionen innerhalb der Papierstreifen (welche auf Eucalyptus-basierten Laborblättern modifiziert mit (P(MMA-co-MABP)) basieren als Funktion der Wurzel der Zeit. In der Grafik werden die eindimensionalen Positionen der Fluidfront jeweils als (Punkte/Dreiecke/Vierecke) dargestellt. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen in den jeweiligen Patches verschiedener *dip-coating* Konzentrationen als auch der Referenz eines Basispapiers. Es zeigt erneut wie zuvor unter Einsatz eines Copolymers keinen deutlichen Einfluss der modifizierten Papiere auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports.

Wie aus Abbildung 66 zu erkennen ist, lässt sich auch bei Einsatz des weiteren Copolymer (PMMA-co-MABP) der Fluidfluss in den papierbasierten Streifen realisieren. Zusätzlich zeigen diese Papiere eine sehr gute Reproduzierbarkeit in Bezug auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports.

Ein Vergleich der erhaltenen Steigungen zeigt, dass insgesamt gesehen die Geschwindigkeit des Fluidtransports für die eingesetzte ionische Flüssigkeit, annähernd für alle *dip-coating* Konzentrationen als konstant angesehen werden kann. Wobei es unter Einsatz von dem PMMA-basierten System es eine leichte konzentrationsabhängige Veränderung der Fluidgeschwindigkeit zu beobachten ist. Die (geringe) Abnahme der Geschwindigkeit, mit zunehmender *dip-coating*-Polymerkonzentration, kann durch eine mutmaßlich geringfügige Änderung der Porenstruktur im Papier erklärt werden.

---

### 5.3 Strukturierung von Papier für ionische Flüssigkeiten

Wie in Kapitel 3.5. beschrieben, lassen sich mikrofluidische Barrieren in Papier auch mit Hilfe des Wachsdruckverfahrens erzeugen. Hiermit können, anstelle von photoreaktiven Polymeren zeitnah und kostengünstig im Papier, Geometrien erzeugt werden. Dabei können wie im folgenden Unterkapitel Kanäle von unter 5 mm entstehen. Neben der Erzeugung von hydrophoben Barrieren, ist vor allem eine gezielte Kontrolle des kapillar getriebenen Fluidtransports innerhalb der Papiere für eine Vielzahl von Anwendungen interessant. Hierzu zählen auch Schnelltests, die in diesem Zusammenhang von großem Interesse sind. In Kapiteln zuvor wird bereits erfolgreich gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, eine Vielzahl an ionischen Flüssigkeiten, im Papier zu transportieren. Anhand von unterschiedlichen Konzepten wird auch gezeigt, wie die Geschwindigkeit des Fluidtransports gezielt gesteuert werden kann. Das Ziel der nachstehenden ersten exemplarischen Untersuchungen ist es zu zeigen, ob und wie es, anhand von Papiermodifikationen ermöglicht werden kann, den Fluidtransport innerhalb des Papiers lokal in Bereichen zu lenken. Dazu wird mit einem Wachsdrucker zunächst auf der Papieroberfläche in Bereichen, die hydrophobiert werden sollen, eine dünne Wachsschicht aufgebracht. Für eine spätere vollständige Penetration innerhalb der gesamten Papierschichtdicke wird dieser Vorgang nach ersten Eindringen des Wachses wiederholt. Hierdurch soll ein Kanal innerhalb des Papiers generiert werden. Bei diesem Verfahren werden, abgesehen von zuvor beschriebenen Polymermodifikationen, die entsprechenden Poren mit Wachs hydrophobiert und sogar die Poren mit Wachs gefüllt. Dem zur Folge ist diese Methode eine physikalische Methode, die darauf abzielt zusätzlich Hohlräume mit Wachs zu Verschießen und so einen Fluidfluss zu verhindern.

#### 5.3.1 Mikrofluidische Kanäle in Papier mittels Wachs für die IL[BMIM][NTf<sub>2</sub>]

Für eine erste Analytik des Fluidtransportes in einem papierbasierten Kanal, werden dazu die zuvor mit Wachs strukturierten Papiere eingesetzt. Diese werden in ein Fluidreservoir, bestehend aus der ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] getaucht (Die Herstellung der verwendeten Wachskanäle wird in Kapitel 3.5. ausführlich beschrieben). Damit sollte ein rein kapillar-getriebener Fluidtransport innerhalb des Kanals gewährleistet werden. Zusätzlich weitere Grenzflächen, außer die zur Luft in einem ersten Schritt, durch den vertikalen Aufbau möglichst vermieden werden. Es ist zu beobachten, dass sich Wachs als erfolgreiche Barriere gegenüber der ionischen Flüssigkeit darstellt. In der Abbildung 67 wird ein erste exemplarischer Mikrofluidik-Messung mit der eingesetzten ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] bei unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt. Aus den zeitabhängigen Fotoaufnahmen der Abbildung 67 ist zu entnehmen, dass das Fluid in vertikaler Richtung innerhalb des Kanals erfolgreich transportiert werden kann. Dies kann auch durch die Kontaktwinkelbestimmung der IL auf der Barrierefläche in Abbildung 67 gezeigt werden. Dabei wird ein

Kontaktwinkel von über 90 ° erhalten. Die Abbildung 67 zeigt einen IL-Tropfen auf einer wachsbeschichteten Probe, die die Penetration in das Papier verhindert.

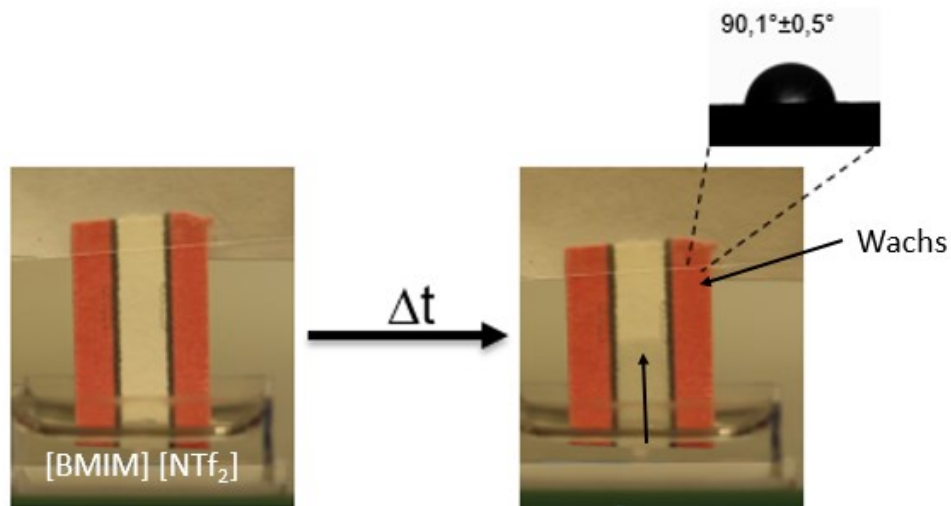


Abbildung 67: Flüssigkeitstransport von [BMIM][NTf<sub>2</sub>] mit zunehmender Zeit in einem wachsbasierten mikrofluidischen Kanal. Das Papier besteht dabei aus Eucalyptus-Baispapier und weist ein Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> auf. Die Penetration des Wachses erfolgt im Vorfeld durch eine Erwärmung des Papiers auf 125°C für 10 s.

Aus den zwei Frames, sowie der zusätzlichen Kontaktwinkel-Messung der Barriere im Vorfeld, ist zu erkennen, dass durch die Hitzebehandlung erfolgreich mikrofluidische Kanäle für die vorliegende ionische Flüssigkeit gebildet werden können. Der hydrophile Kanal wird für die vorliegende Untersuchung nicht weiter modifiziert. Für eine nähere Betrachtung des Fluidtransportes in einem papierbasierten Kanal, werden die zuvor mittels Wachs strukturierten Papiere für eine weitere Untersuchung, mit doppelseitigen Klebeband auf einem Objektträger fixiert. Zusätzlich wird der verwendete Kanal auf einer Seite mit einem Flüssigkeitesreservoir in Kontakt gebracht. Der genaue Versuchsaufbau wird anhand der nachstehenden Abbildung 68 verdeutlicht. Der zugrundeliegende Mikrofluidik-Versuch wird mit der ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] fortgeführt.

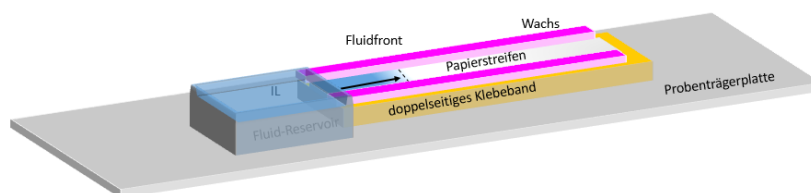


Abbildung 68: Versuchsaufbau für die Analytik des Fluidtransportes der Wachskanäle, die sich auf einem doppelseitigen Klebeband in horizontaler Ausrichtung befinden. Der Kanal steht in direktem Kontakt zu einem



Flüssigkeitsreservoir. Sobald die Flüssigkeit das Papier berührt, kann die Flüssigkeit aus reiner Kapillarkraft durch die poröse Struktur des Papiers penetrieren.

Der Fluidtransport innerhalb des Papierkanals wird mit einer Videoaufnahme verfolgt. Einzelne Datenpunkte der eindimensionalen Position der Fluidfront werden wie zuvor, durch Bildschirmfotos zu definierten Zeitpunkten festgehalten.

Das Fluid breitet sich dabei nicht in alle drei Raumdimensionen aus, sondern lediglich entlang des zuvor strukturierten Kanals. Dieser wird von zwei wachsbasierten Barrieren begrenzt. Anhand der aufgenommenen Bildschirmfotos wird im nächsten Schritt mittels Bildbearbeitungsprogramm *CorelDraw 2020* die zurückgelegte Strecke bestimmt. Anhand der Software *Origin 9*, die lineare Entfernung der Fluidfront ( $x$ ) als Funktion der Zeit bzw. der Wurzel der Zeit aufgetragen. In Abbildung 69 findet sich die Auftragung der ermittelten Wegstrecke des Fluids [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], als Funktion der Wurzel der Zeit.

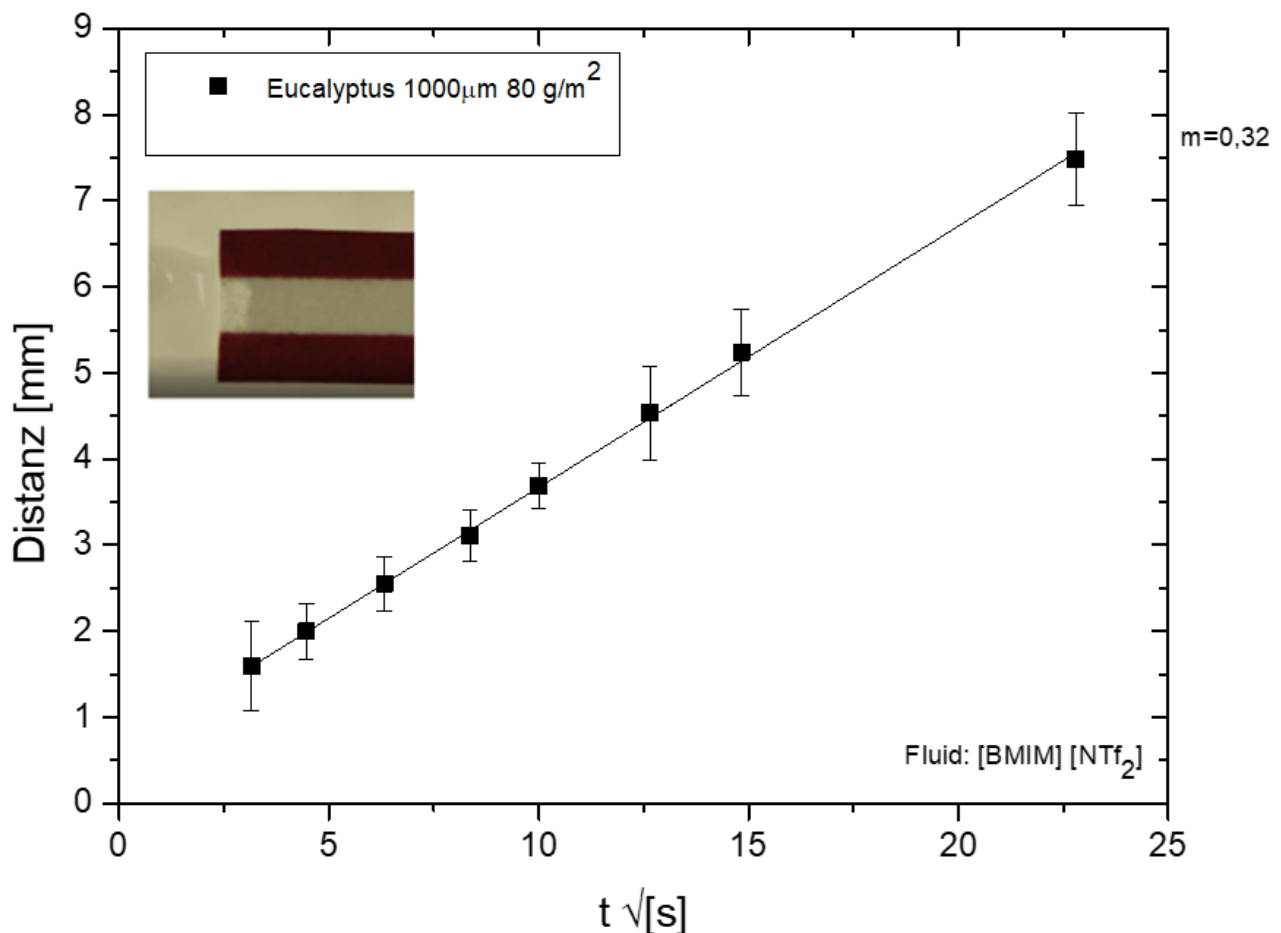


Abbildung 69: Eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm breiten Kanal im Papierstreifen, (welche aus Eucalyptus- Laborblättern gleicher Grammaturlänge mit einer mittleren Faserlänge von 1 mm basieren) als Funktion der Wurzel der Zeit. Die eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen, zeigt einen Fluidfluss von [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] in einem wachsbasierten Kanal auf, sowie eine fotografische Aufnahme einer Fluidposition. Die Fluidrichtung ist dabei (horizontal) und die Geschwindigkeit des Fluidtransports wird mit einer Steigung ( $m=0,32$ ) angegeben.

---

Zunächst zeigt der Versuch an dem mikrofluidischen Kanal, dass zu erwartende Ergebnis. Die Flüssigkeitsfront bewegt sich, innerhalb des Papiers in den vorgesehenen Bereichen innerhalb des Kanals. Es lässt sich anhand des Graphen in der Abbildung 69 erkennen, dass auch im Falle vom vorliegenden Versuch, der Fluidfluss im Kanal, welcher eine Barriere aus Wachs besitzt, realisiert werden kann. Zusätzlich wird erneut bestätigt, das Wachs als effektive und kostengünstige Barriere für die vorliegende IL eingesetzt werden kann. So ist es möglich den Fluidfluss von [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] nicht nur zeitlich zu steuern, sondern auch Lokal durch verschiedene Geometrien in gewünschte Richtungen zu kontrollieren.

### 5.3.2 Mikrofluidische Kanal mittels P(S-co-MABP) für die IL [HBET][NTf<sub>2</sub>]

Anknüpfend an den zuvor durchgeführten zeitabhängigen Kontaktwinkelmessungen wird nun noch näher auf die Strukturierung des Papiers für die ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] eingegangen. Es kann bereits bei den zeitabhängigen Kontaktwinkelmessungen innerhalb der analysierten Zeit keine Fluidimbibition in das mit PS-co-MABP modifizierte Papiere beobachtet werden. Der Kontaktwinkel wird im Rahmen des Fehlers konstant gehalten (~ 90 °). Dieses Phänomen wird durch Fotoaufnahmen von mit P(S-co-MABP) modifizierten Papieren in Abbildung 70 anhand von Fotoaufnahmen verdeutlicht.

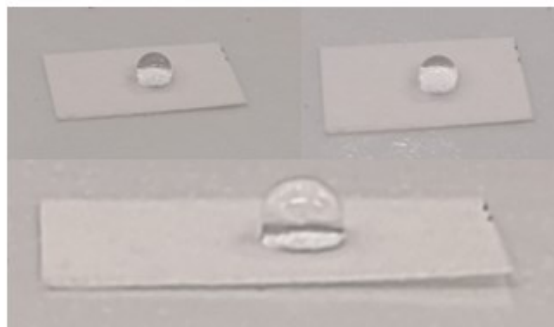


Abbildung 70: Fotografische Aufnahmen exemplarischer Papiere mit PS-co-MABP vernetzt. Ergänzende visuelle Beobachtung zusätzlich zu den zuvor durchgeführten Kontaktwinkelmessungen mit dem Fluid [HBET] [NTf<sub>2</sub>].

Infolgedessen kann der zeitliche Verlauf des Dreiphasenkontakts eines liegenden [HBET] [NTf<sub>2</sub>] -Tropfens auf den mit Polymer-beschichteten Papiersubstrat, in horizontaler Ausrichtung als konstant angesehen werden. Es stellt so eine dauerhafte Barriere entgegen der ionischen Flüssigkeit dar. Eine weitere interessante Frage ist, ob abgesehen von der Erzeugung einer Barriere für ionische Flüssigkeiten, Wasser hierdurch von der IL getrennt werden kann. Dabei sollte die vorhandene Wasserphase von der IL-Phase möglichst abgetrennt werden, um so für eine spätere Analyse lediglich eine von Wasser getrennte ionische Flüssigkeitsphase zu erhalten. Diese besitzt wiederum die zuvor beschriebenen, für die Analyse positiven Eigenschaften.

Die dazugehörigen zwei Phänomene des Eindringens (II) in das Papier, sowie als Barriere (I), wird anhand der Abbildung 71 nochmals schematisch dargestellt.

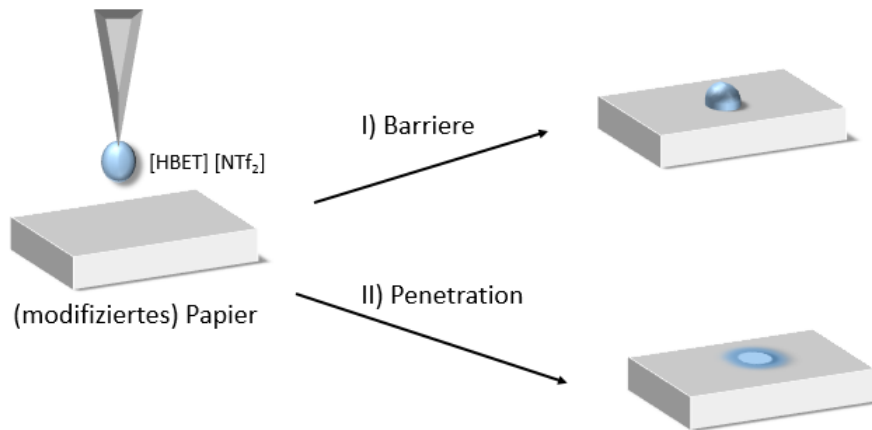


Abbildung 71: Schematische Darstellung, zweier Routen: I) Erzeugung von Barrieren innerhalb des Substrates Papier durch Modifikation für die ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>]. II) Penetration für hydrophobe Flüssigkeiten, für die ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>]

Zusätzlich werden Untersuchungen zum Benetzungsverhalten von weiterführenden PMMA-co-MABP copolymermodifizierten Papieren durchgeführt. Dazu wird der zeitliche Verlauf des Dreiphasenkontakts eines abgesetzten [HBET] [NTf<sub>2</sub>] Tropfens auf unterschiedlich modifizierten Eucalyptuspapieren betrachtet. In der nachstehenden Abbildung 72 werden die dazugehörigen Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen für die ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] grafisch dargestellt.

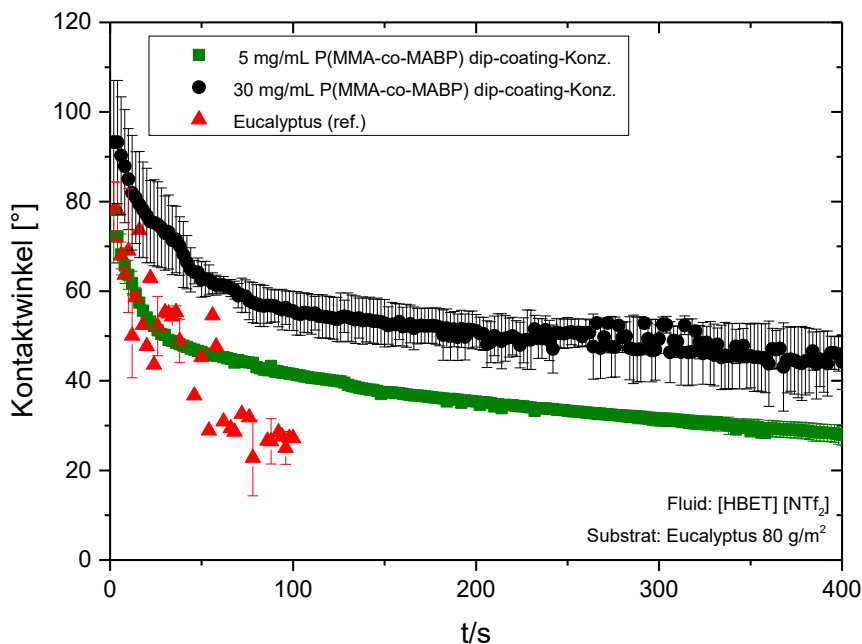


Abbildung 72: Kontaktwinkel auf der Oberfläche von PMMA-funktionalisierten Papieren unterschiedlicher *dip-coating* Konzentration als Funktion der Zeit. Als Referenz dient ein unbehandeltes Papier der gleichen Zusammensetzung.

---

Papiere, die einer *dip-coating* Konz. von (5-30 mg /mL an PMMA-co-MABP) ausgesetzt werden, zeigen durchweg nach einem Startkontaktwinkel, jeweils eine schnelle Entwicklung zu niedrigeren Kontaktwinkeln. Dieser Trend ist bereits bei einer geringen *dip-coating* Konzentration von 5 mg/mL zu beobachten. Jedoch ist auch zu erkennen, dass mit zunehmender *dip-coating* Konzentration auch der Startkontaktwinkel, im Mittel von 5 mg/mL zu 30 mg/mL um etwa 10 ° erhöht wird. Mutmaßlich kann dies dadurch erklärt werden, dass die vorliegende ionische Flüssigkeit aufgrund der Carboxylgruppe zudem einen hydrophilen Anteil (Charakter) aufweist und so aufgrund der Hydrophobierung der Papieroberfläche der Kontaktwinkel dementsprechend höher ausfällt.

Zusammenfassend kann durch die Benetzungsversuche eines applizierten [HBET] [NTf<sub>2</sub>] Tropfens auf modifizierten Papier, als auch auf den unbeschichteten Referenzsubstrat, die folgenden Erkenntnisse gezogen werden:

- (I) Der hydrophobe Charakter des Startkontaktwinkels für P(S-co-MABP), welcher auch über die Zeit als konstant anzusehen ist, ermöglicht es Barrieren im Papier für [HBET] [NTf<sub>2</sub>] ausbilden zu können.
- (II) Aus dem näher betrachteten dynamischen Prozess der Kontaktwinkeländerung für PMMA-co-MABP modifizierte Papiere, können erste Erkenntnisse für eine spätere zeitlich abhängige Fluidimbibition gezogen werden. Es ist prinzipiell möglich durch Polymermodifikation mittels PMMA-co-MABP, die Papieroberflächen insoweit zu verändern, dass das Eindringen des Fluids zeitlich gesteuert werden kann. PMMA-co-MABP stellt keinerlei Barriere für die vorliegende IL dar.
- (III) Folglich stellt die Polymermodifikation eine geeignete Methode dar, um durch Variation beispielsweise den Transport von Wasser als auch ionische Flüssigkeit, wie [HBET] [NTf<sub>2</sub>] gezielt zu modellieren.

---

## 6 Wechselwirkungen zwischen Schwermetallionen und Papiergrenzflächen und daraus resultierender Stofftransport

---

### 6.1 Analyse des Stofftransports von Modellanalyten im Papiergefüge

Für ein besseres Verständnis der Retention von Schwermetallionen im Papiergefüge werden in diesem Kapitel entsprechende Untersuchungen durchgeführt. Die Vorgänge, die bei einem Kapillar geführten Transport von Schwermetallionen im Papiergefüge stattfinden, werden dazu betrachtet. Das Retentionsverhalten wird dabei mit wässrigen als auch ionischen Flüssigkeiten näher beleuchtet. In diesem Zusammenhang muss zunächst festgehalten werden, dass es sich bei Papier um ein Naturprodukt handelt. Dies stellt ein heterogenes, als auch komplexes System dar. Die folgende Auswertung der Retentionsversuche kann hierdurch erschwert werden und mit einem experimentell höheren Fehler behaftet sein. Die Retentionsversuche werden jedoch in einem dafür vorbereiteten und gleichbleibenden Versuchsaufbau durchgeführt. Der genaue Versuchsaufbau wird anhand der nachstehenden Abbildung 73 verdeutlicht. Für eine nähere Betrachtung des fluidischen Transports von Modellanalyten im Papierstreifen, werden die zuvor zurechtgeschnittenen Papiere für die weitere Untersuchung, mit doppelseitigem Klebeband auf einem Objektträger fixiert. Durch den gleichbleibenden Versuchsaufbau und den so erhaltenen Daten können so reproduzierbare Daten erhalten werden. Diese können zur Beschreibung der Retention von Schwermetall-Modellanalyten in Papiersubstrat verwendet werden. Die in diesem Kapitel diskutierten Phänomene sind vielfältig. Theoretische Grundlage dazu bietet z.B. der Aufbau der Cellulosefasern und die charakteristischen Größen der Papiere. Hierzu zählt die Porosität und Porengröße, sowie weitere Einflussfaktoren. Eine weitere Grundlage bietet auch die elektrostatische Wechselwirkung. Dazu gehört die Wechselwirkung der Modellanalyten mit dem Fluid (ionischer Flüssigkeit/Wasser), aber auch die Wechselwirkung mit den Cellulosefasern. Zunächst wird als Modellanalyt Kupfer ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ausgewählt und in wässriger Lösung im Papiergefüge untersucht, da dieser als Modellanalyt einfach analysiert werden kann. Bei höheren Konzentrationen an Analyt mit bloßem Auge und bei niedrigen Konzentrationen mit der (UV-Vis) Spektroskopie. Anschließend wird die Retention des Modellanalyts in ionischer Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] betrachtet. Hierbei werden extrinsische Papierparameter variiert. Hierbei wird die Temperatur geändert, damit die Viskosität entsprechend eingestellt werden kann. Es sollen aber auch verschiedene intrinsischen Papierparameter beleuchtet werden.

#### Geometrie des Papiersubstrates:

Grundlage für die durchgeführten Retentionsversuche soll das Papier darstellen. Dazu wird eine einfache Geometrie des Versuchsaufbaues ohne Barrieren gewählt. Barrieren könnten einen Einfluss auf das Retentionsverhalten bewirken. Als Basisstruktur dient ein gerader Papierstreifen mit einer Länge von 7 cm und

---

einer Breite von 5 mm. Ein einfacher Papierstreifen als Geometrie für Retentionsexperimente scheint für das Vermessen der zurückgelegten Wegstrecke des Fluids und des Analyten besonders geeignet zu sein. Für den eigentlichen Retentionsversuch zeigt sich eine Strecke von 5 cm in Vorfeld als sinnvoll. Hierdurch kann von dem Analyten eine ausreichende Wegstrecke zurückgelegt werden. So besteht ausreichend Möglichkeit, dass Retentionsverhalten der Schwermetallanalyten zu beobachten. Die Breite von 0,5 cm des Papierstreifens liegt mit 2-fachen (Kiefernulfatzellstoff) bis 5-fachen (Eucalyptuszellstoff) Länge der maximalen Länge des verwendeten Faserstoffes deutlich oberhalb der maximalen Länge der mittleren Faserlängen. Ein Einfluss von querliegender Fasern auf des Fluidfluss innerhalb der Papierstreifens kann so ausgeschlossen werden.<sup>[147]</sup>

### **Versuchsaufbau:**

Die zugeschnittenen Papierstreifen werden mit doppelseitigen Klebeband auf Polystyrol-Petrischalen präpariert. Der genaue Versuchsaufbau wird anhand der Abbildung 73 verdeutlicht. Diese Fixierung der Proben ermöglicht einen horizontalen Versuchsaufbau, ohne die Verwendung von weiteren Mikrostrukturierungen. Wie die von *Böhm et al.* publizierte Methode der Lithographie mit photoreaktiven Polymeren. Weitere Möglichkeiten sind wachs-basierte Strukturierungen oder Lasertechniken.<sup>[148]</sup>

Die eingesetzte Methode bietet lediglich eine Grenzfläche zur umgebenden Luft und jeweils eine Grenzfläche an der Unterseite des Papierstreifens mit dem doppelseitigen Klebeband. Aus Gründen der Vergleichbarkeit, soweit möglich, wird für alle Versuche, die gleiche Präparation der Proben eingesetzt. Eine einfache Kontaktierung zum Fluid wird mit einer *Eppendorf*-Pipette realisiert. Es wird die gleichen Volumina an Eluat (30  $\mu\text{L}$ ) innerhalb der *Loading*-Zone auf das Substrat gegeben. Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit haben einen Einfluss auf die Viskosität der ionischen Flüssigkeiten. Damit ergibt sich auch ein Einfluss auf die zeitabhängige Wegstrecke. Alle Retentionsexperimente werden für wässrige als auch ionische Systeme unter konstanten klimatischen Bedingungen (Normklima: 23 °C, 50 % Luftfeuchtigkeit) durchgeführt.<sup>[149-150]</sup>

Die Applizierung der Analytlösung erfolgt mittels einer *Eppendorf*-Pipette. Dadurch wird die Auftragung eines definierten Volumens von 2  $\mu\text{L}$  an einer definierten Position realisiert.

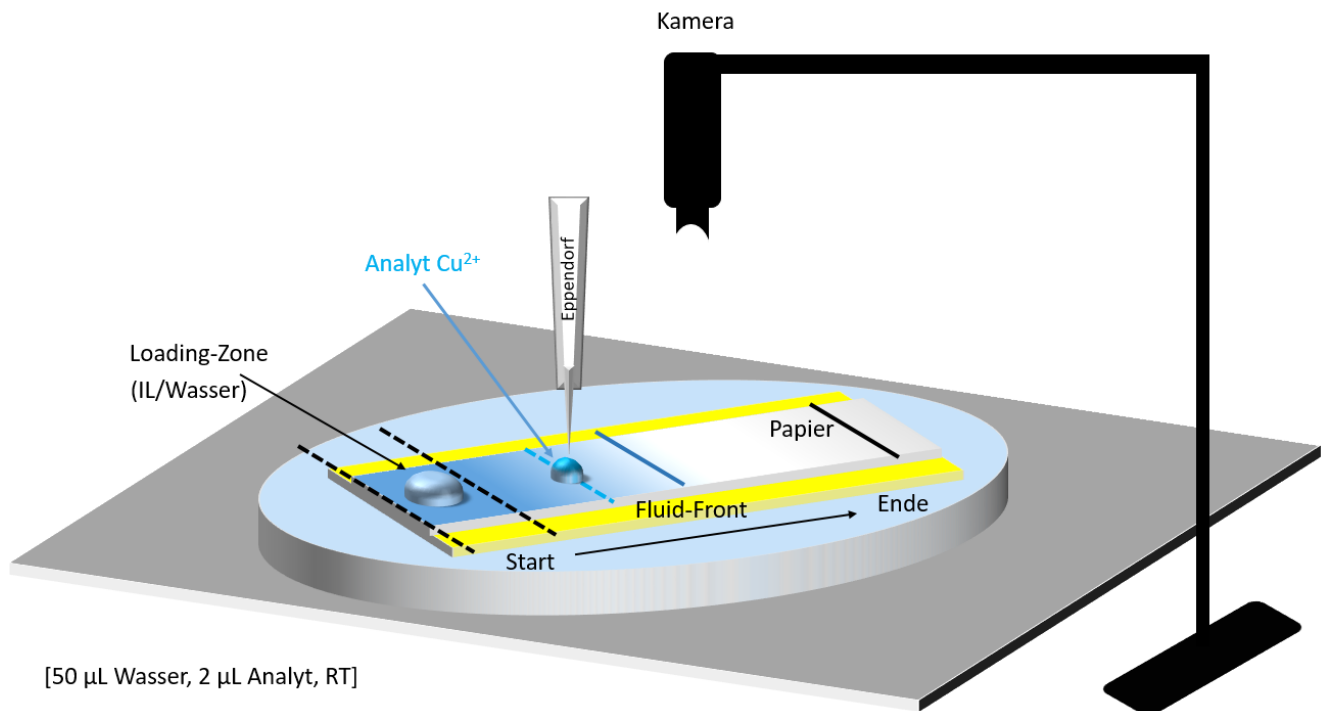


Abbildung 73: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die durchgeführten Retentionsexperimente (horizontal). Der Papierstreifen (durch graues Quadrat) verdeutlicht, dargestellt. Dieser ist mit doppelseitigen Klebeband (gelb) auf einer Petrischale fixiert. Die Retentionsversuche erfolgen alle unter Normklimabedingungen (23 °C, 50 % Luftfeuchtigkeit).

#### Versuchsablauf:

Der Beginn des Experiments wird mit der Applizierung des Fluides auf das Papiersubstrat definiert. Nachdem die Fluidfront innerhalb des Papierstreifens eine Wegstrecke von 2 cm zurückgelegt hat, werden 2 µL der Analytlösung bei einer Entfernung von 1,5 cm ab Beginn aufgegeben. Diese Entfernung wird ausgewählt, da nach einer Wegstrecke von etwa einem Zentimeter angenommen werden kann, dass der Transport ausschließlich kapillargetrieben stattfindet. Außerdem wird durch diese Vorgehensweise sichergestellt, dass es sich bei diesem Vorgehen um einen *fully-wetted flow* handelt. Die Analyt-Applizierung findet als Spot erst hinter der Fluidfront, in dem schon mit Fluid benetzten Teil des Papiers statt. Hierdurch wird das betrachtete System vereinfacht. Es können so mögliche Wechselwirkungen der Schwermetall-Ionen ( $\text{Me}^{2+}$ ) mit den noch trockenen Fasern ausgeschlossen werden. Die jeweilige Messung ist beendet, sobald die Fluidfront, das Ende der Wegstrecke (5cm), zurückgelegt hat. Die Retentionsversuche der Schwermetallionen werden hauptsächlich an Papieren mit Eucalyptussulfatzellstoff sowie Kiefernulfatzellstoff untersucht. Am Ende einer jeden Messung werden die einzelnen Papierproben mittels Kamera visualisiert. Die Auswertung findet mit einem Bildbearbeitungsprogramm *ImageJ* statt. Die Ergebnisse werden anhand von *Origin 9* Graphen dargestellt. Das Vorgehen eines Retentionsversuchs wird in dem nachstehenden Schema der Abbildung 74 dargestellt.



Zusätzlich wird in Abbildung 74 die für die Auswertung entscheidenden Parameter an der entsprechenden Position aufgezeigt.

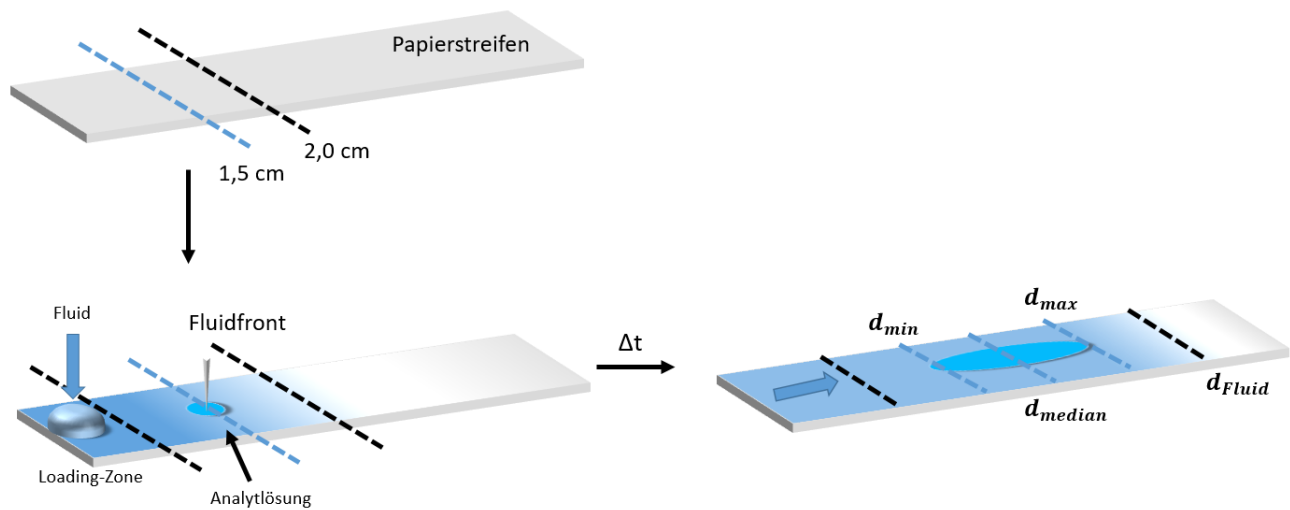


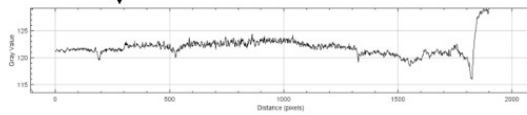
Abbildung 74: Schematisch dargestellter Retentionsversuch. Es wird verdeutlicht wo sich die einzelnen relevanten Punkte, wie Fluidfront, Analytaufgabe und minimal/maximal zurückgelegte Wegstrecke des Analyten als auch median zurückgelegte Wegstrecke innerhalb des Papierstreifens befindet.

#### Auswertung der Retentionsexperimente:

Zunächst werden die einzelnen Papierstreifen, nach der jeweiligen Messung, wie zuvor beschrieben mit einer Spiegelreflexkamera *Canon EOS 2000* aufgenommen. Die fotografischen Aufnahmen der Papiere werden als JPG-Datei digitalisiert. Der Einsatz des Bildbearbeitungsprogramms *Image J* ermöglicht es, nur den Papierstreifen auszuwählen und so von dem restlichen Bild herauszufiltern. Mit Hilfe des Programms wird ein Diagramm erstellt (Abbildung 75). In diesem werden die Grauwerte in Abhängigkeit der Wegstrecke des Papierstreifens bis zum Ende dargestellt. Dabei entspricht ein niedriger Grauwert eine hohe Konzentration an Schwermetallionen. Wohingegen ein hoher Grauwert kein, bis wenig Schwermetallionen anzeigt. Abbildung 75 zeigt die schrittweise Vorgehensweise bei der Auswertung der Retentionsexperimente. Zunächst die Auswahl des entsprechenden Messbereichs, in dem die Retention durchgeführt wird. Im nächsten Schritt die Auswertung der Mindestlaufweite ( $d_{min}$ ) des Analyten, sowie die maximal ( $d_{max}$ ) zu erreichende Laufstrecke des Fluids als auch Analyt in der (Abbildung 75) dargestellt.



↓ *Image J*



← Diagramm der Grauwerte als Funktion der Position im Papierstreifen

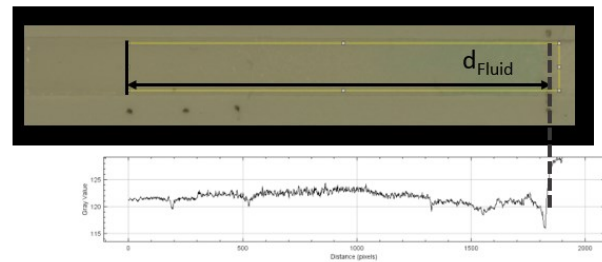
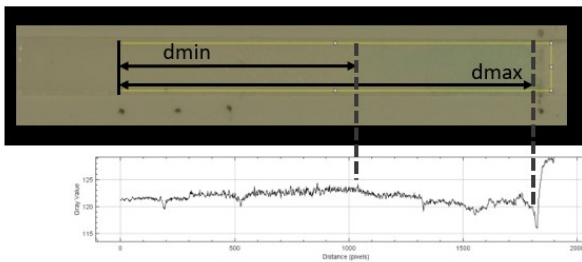


Abbildung 75: Fotografie eines Papierstreifens nach einem mit Schwermetallionen durchgeführten Retentionsexperiment. Dabei stellt  $d_{\text{Fluid}}$  die nach dem jeweiligen Experiment zurückgelegte Wegstrecke des Fluids dar. Der Graph stellt, die mit *Image J* herausgefilterte Fläche des Papierstreifens dar. Mit dem Auge ist der jeweilige Endpunkt  $d_{\text{max}}$  des Analyten deutlich zu erkennen. Wohingegen  $d_{\text{min}}$  als auch  $d_{\text{median}}$  die Auswertung mittels Bildbearbeitungsprogramms benötigt. Der Endpunkt für die Wegstrecke des Analyten  $d_{\text{max}}$  ist deutlich durch einen signifikanten Anstieg der Kurve auf den Ausgangszustand des Grauwertes ersichtlich. Die Wegstrecke  $d_{\text{min}}$  wird mit einem ersten deutlichen Abfall nach dem Startpunkt beobachtet.

Für die Auswertung der Retentionsexperimente werden zwei Parameter herangezogen. Hieraus soll eine Aussage über das Retentionsverhalten der Schwermetallionen im Papiergefüge erhalten werden. Der Retentionsfaktor  $R_f$  (Gleichung 6.1) wird in der Chromatographie bspw. in der Dünnschichtchromatographie als bekannter Parameter verwendet. Definiert als Quotient aus der Wegstrecke des Analyten und der maximalen Wegstrecke des Fluids. Ein Retentionsfaktor nahe 1 lässt auf eine geringe Retention des Analyten zurückzuführen und wird somit schnell eluiert.<sup>[115-116]</sup>

$$R_f = \frac{d_{\text{Analyt}}}{d_{\text{Fluid}}} \quad \text{Gleichung 6.1}$$

Der zweite entscheidende Parameter, der eine Aussage über das Retentionsverhalten ermöglicht, stellt die Bandenverbreiterung dar (Gleichung 6.2).<sup>[115-116]</sup>

$$B_v = \frac{d_{\text{max}} - d_{\text{min}}}{d_{\text{max}}} \quad \text{Gleichung 6.2}$$

Die Bandenverbreiterung  $B_v$  stellt die Differenz zwischen der maximalen Wegstrecke des Analyten und der minimalen Wegstrecke dar. Dies wiederum normiert auf die maximale Wegstrecke des Analyten. Damit kann

beurteilt werden, inwieweit sich der applizierte Analyt (Schwermetallionen), ausgehend von der Ausgangsposition, entlang der Wegstrecke verteilt.<sup>[115-116]</sup>

Die Bandenverbreiterung wird für die qualitative Beurteilung genutzt. Ein Wert nahe 1 bedeutet, dass sich die Schwermetallionen über die komplette Wegstrecke maximal verteilen. Dies zeigt somit eine hohe Retention an.

### 6.1.1 Analyse des Retentionsfaktors ( $R_f$ ) von $\text{Cu}^{2+}$ in wässriger Lösung in Eucalyptus-basierten Papieren

Die ermittelten  $R_f$ -Werte des Analyten ( $\text{Cu}^{2+}$ ) mit dem Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser (Eucalyptus-basierte Papiersubstrat der Grammaturen 40-100  $\text{g m}^{-2}$ ) sind in Abbildung 76 dargestellt. Die vier unterschiedlichen Flächengewichte der Eucalyptus-Laborblätter werden bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen betrachtet. Es fällt sofort auf, dass eine deutlich stärkere Retention mit zunehmender Grammaturn zu erkennen ist. Es wird zunächst auf das Verhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  eingegangen. Anschließend das Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser miteinbezogen.

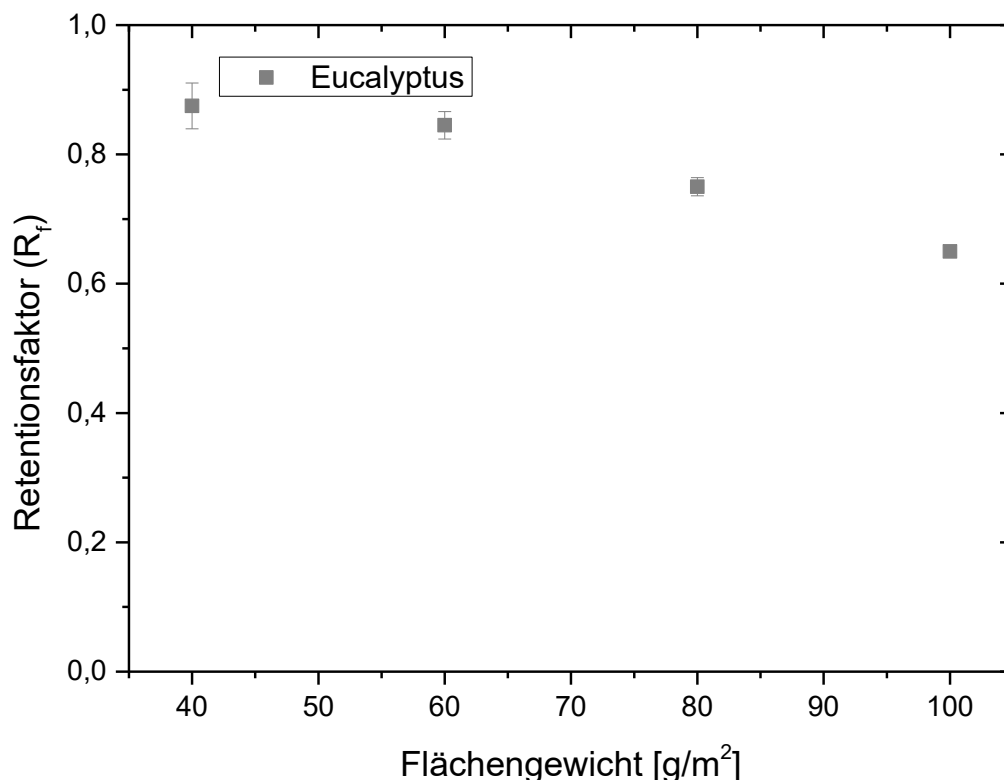


Abbildung 76: Retentionsfaktor als Funktion des Flächengewichts für applizierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung.  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung: 1  $\text{g mL}^{-1}$ ; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papier aus Eucalyptussulfatzellstoff 40-100  $\text{g m}^{-2}$ . Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei dem jeweiligen Flächengewicht.

Bei detaillierter Betrachtung des Verlaufs der  $R_f$ -Werte für  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in Abhängigkeit des Flächengewichts fällt auf, dass die Werte der Retentionsfaktoren im Rahmen des Fehlers, mit Zunahme des Flächengewichts stetig abfallen. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen werden vermutlich vermehrt von den negativen Ladungen der Cellulosefasern zurückgehalten. Hieraus kann geschlossen werden, dass mit Zunahme des Flächengewichts auch die Dichte der Fasern ansteigt und damit mehr Grenzfläche pro Volumen im Papier zur Verfügung steht. Dadurch würde sich auch eine höhere Anzahl an negativen Ladungen ergeben. Es können statistisch gesehen mehr Stöße der Schwermetallionen nicht nur gegenseitig, sondern auch mit den Fasern vorkommen. Dadurch kann eine stärkere Retention verursacht werden. In Abbildung 77 wird schematisch gezeigt, wie die Metallionen mit dem Papiergefüge als auch der flüssigen Phase, ladungsbasiert interagieren können. Aufgrund von unterschiedlichen Ladungsstärken der Analyten ist es für eine mögliche spätere Auftrennung unterschiedlicher Analyten für Sensoren interessant.

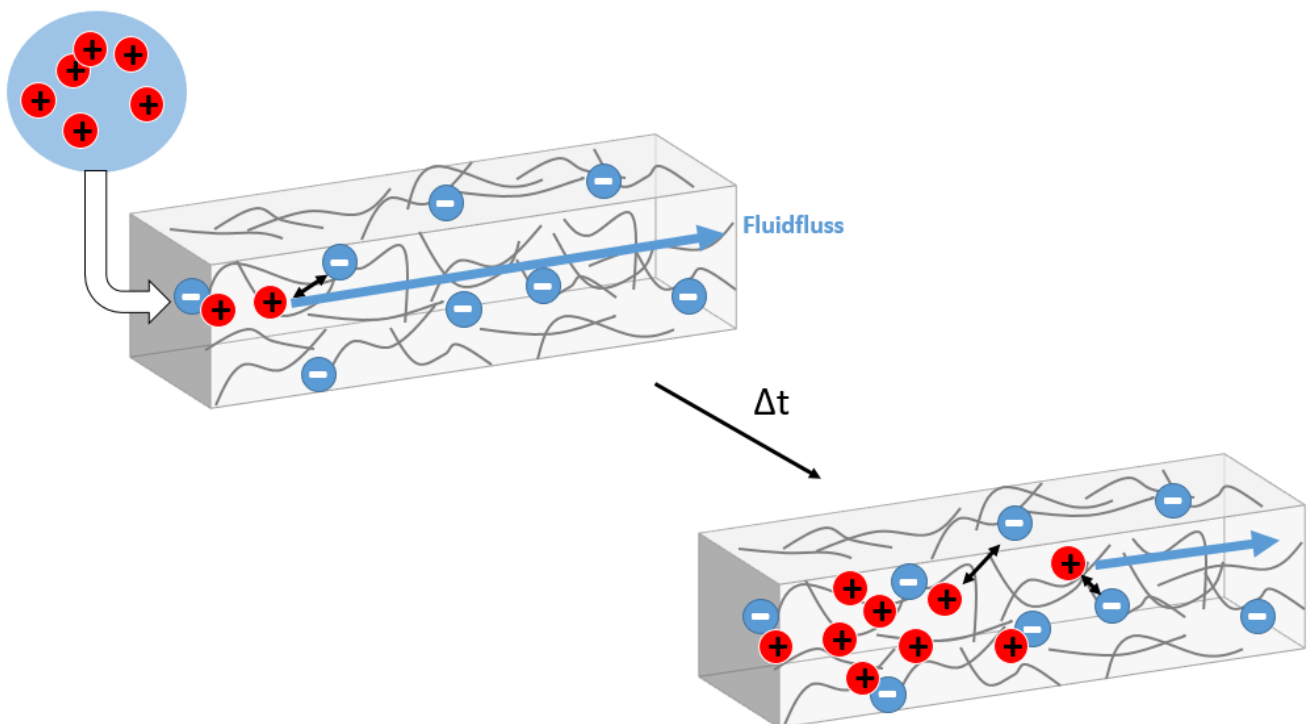


Abbildung 77: Abstrakte Darstellung der elektrostatischen Wechselwirkung der Analytationen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) während des kapillargetriebenen Transports durch das negativ geladene Cellulosenetzwerk (blau). Dabei können die positiv geladenen Analytationen (rot) mit den Carboxylgruppen der Cellulose interagieren und so unterschiedlich stark retenieren.

Dabei wird der Porenradius, durch die zuvor durchgeführten Quecksilbermessungen von ( $40\text{-}100\text{ g/m}^2$ ) von einem mittleren Porenradius von  $5,5\text{ }\mu\text{m}$  auf  $3,8\text{ }\mu\text{m}$  bei einer Grammaturn von  $100\text{ g/m}^2$  reduziert. Daraus ergibt sich eine Abnahme des Porenradius um etwa 30 Prozent. Es reduziert sich nach *Lucas-Washburn* als Folge der Änderung des mittleren Porenradius auch die Fluidgeschwindigkeit. Demnach steht bei höherem Flächengewicht ein größeres Zeitfenster zur Interaktion zur Verfügung. Die Interaktion mit dem Analyten bezieht

---

sich sowohl auf Fasern als auch Fluid. Zusätzlich wird durch Zunahme des Flächengewichts auch die Oberfläche an Fasermaterial durch Zunahme der Papierdicke wie in (Kapitel 4.1.) zuvor angeführt, erhöht. Zudem stehen dadurch eine höhere Anzahl an funktionellen Gruppen für die Interaktion mit den Kupferionen pro zurückgelegter Strecke zur Verfügung. Die Grammaturnabhängigkeit und die Beobachtung, dass die positiv geladenen Kupferionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) bei deutlich höherem Flächengewicht stärker retiniert werden, lässt ein Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkung vermuten. Dieser erste Versuch zeigt auch das zuvor erwartete Ergebnis. Dabei treten die elektrostatische Wechselwirkung der Cellulose befindlichen Carboxylgruppen mit entgegennahmiger Ladung, wie der der Schwermetallionen in Interaktion.

### **6.1.2 Analyse der Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) von $\text{Cu}^{2+}$ in wässriger Lösung in Eucalyptusbasierten Papieren**

Die Ergebnisse der Bandenverbreiterung korrelieren mit den Ergebnissen der Retentionsfaktoren ( $R_f$ ) für  $\text{Cu}^{2+}$ -Analyten. Für den Analyten ist für Eucalyptusbasierten Laborpapiere ( $40\text{-}100\text{ gm}^{-2}$ ) eine im Rahmen des Fehlers zu beobachtende Bandenverbreiterung im Bereich von ( $B_v=0,15\text{-}0,3$ ) zu erkennen. Dies weist erneut auf eine Grammaturnabhängige Änderung der Retention hin. Beziehungsweise die bei höherer Grammaturn zunehmende spezifischen Oberfläche und damit verbundenen Erhöhung an freien Carboxylgruppen. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen können in diesen Bereichen der Cellulosefasern stärker zurückgehalten werden. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der  $R_f$ -Werte zuvor. Die Bandenverbreiterung liegt für alle Grammaturn bei einem Maximalwert von etwa  $0,3$  deutlich niedrig. In Abbildung 78 ist die entsprechende Auftragung der Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) in Abhängigkeit des Flächengewichts für die Eucalyptusbasierten Papiere dargestellt.

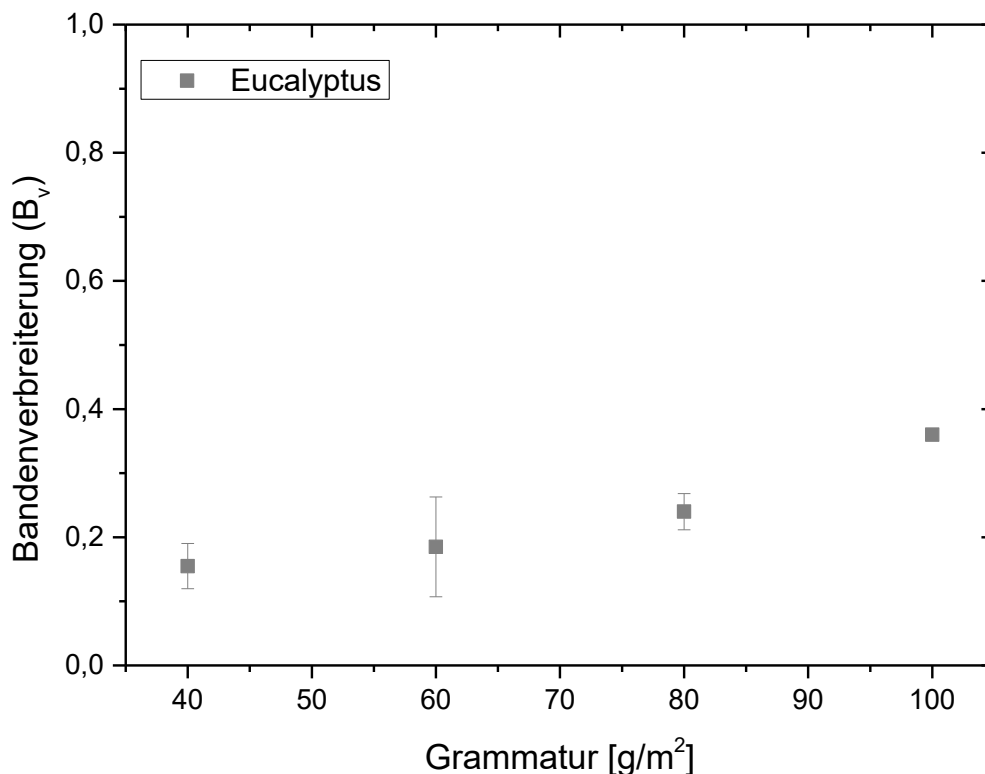


Abbildung 78: Bandenverbreiterung als Funktion des Flächengewichts Eucalyptus-basierte Papiere für applizierte Cu<sup>2+</sup>-Lösung. Cu<sup>2+</sup>-Lösung: 1g mL<sup>-1</sup>; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papiersubstrat 40-100 g m<sup>-2</sup> Eucalyptussulfatzellstoff. Die schwarzen Vierecke symbolisieren die mittlere Bandenverbreiterung mit Fehlerbalken bei der eingesetzten Grammatur.

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Retention des positiv geladenen Analyten sich als gering darstellt. Dies entspricht auch den zuvor getroffenen Erwartungen nach dem beobachteten Verlauf der R<sub>f</sub>-Werte. Ein geringer Wert, nahe 0 für B<sub>v</sub> bedeutet anschaulich, dass die Kupferionen (Cu<sup>2+</sup>) sich nicht über die gesamte zurückgelegte Strecke verteilen. Vielmehr der Analyt mit dem Laufmittel erfolgreich transportiert wird. Diese Beobachtungen könnte sich damit erklären lassen, dass aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen gegennahmig geladenen Molekülen des Laufmittels und weniger mit den zuvor mit Laufmittel benetzten Fasern zu Wechselwirkungen kommt. Zumindest der größte Teil der Analytionen nicht mit den Fasern interagiert. Dies würde auch die insgesamt geringen B<sub>v</sub>-Werte und die insgesamt hohen Retentionsfaktor-Werte (R<sub>f</sub>) erklären.

Aus diesem Abschnitt der Retentionsanalyse kann bereits erste Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- Schwermetallionen zeigen in wässriger Lösung in Eucalyptus-basierten Papier in den unterschiedlichen gemessenen Flächengewichten einen Retentionsfaktor zwischen (0,9-0,7) und eine Bandenverbreiterung (B<sub>v</sub>=0,15-0,3). Aufgrund der hohen Retentionsfaktoren und niedrigen

---

Bandenverbreiterungen, kann zunächst auf einen guten Transport des Analyten durch das Papiergefüge geschlossen werden. Dies könnte durch die hohe Fluidgeschwindigkeit einer wässrigen Lösung erklärt werden, sodass Adsorptionsprozesse eine untergeordnete Rolle einnehmen. Die freien Carboxylgruppen des Papiers könnte aber auch durch das Wasser bereits abgeschirmt sein.

- Schwermetallionen in wässriger Lösung zeigen mit zunehmenden Flächengewicht (Eucalyptus-basierte Papiere) eine deutliche stärkere Retention. Dies wird anhand von sinkenden ( $R_f$ )-Werten und zunehmender Bandenverbreiterung beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass mit Zunahme des Flächengewichts auch die Dichte der Fasern ansteigt. Dadurch ergibt sich auch mehr Grenzfläche pro Volumen im Papier. Hieraus kann auch eine höhere Anzahl an negativer Ladung durch Erhöhung an freien Carboxylgruppen resultieren, welche die ( $\text{Cu}^{2+}$ ) Ionen zurückhalten können

## **6.2 Analyse des Retentionsverhalten von Schwermetallionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) in wässriger Lösung in Papiere aus Kiefersulfatzellstoff**

Für weitere Erkenntnisse über die Rolle des Faserstoffs auf das Retentionsverhalten scheint es sinnvoll zu sein, den Einfluss des Fasertyps, anhand eines weiteren Faserstoffs zu betrachten. Die vorherigen Versuche des Analyten  $\text{Cu}^{2+}$  und dem Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser mit Eucalyptus-basierten Papieren werden nun mit Papieren aus Kiefersulfatzellstoff durchgeführt. Es werden vergleichbarer Flächengewichte aus Kiefersulfatzellstoff verwendet, um so einen direkten Vergleich zu ermöglichen. Auf weitere Faserstoffe, wie kommerziell erhältliches Filterpapier wird explizit verzichtet. Diese enthalten zum Teil noch Nassfestmittel mit zusätzlichen Ladungsquellen und erschweren so einen direkten Vergleich.

### **6.2.1 Analyse des Retentionsfaktors ( $R_f$ ) von $\text{Cu}^{2+}$ in wässriger Lösung in Papier aus Kiefersulfatzellstoff**

Der Analyt  $\text{Cu}^{2+}$  mit dem Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser wird bei den Retentionsversuchen konstant gehalten. Aus dem eingesetzten Kiefersulfatzellstoff werden Laborblätter der Flächengewichte 40-80  $\text{gm}^{-2}$  hergestellt. In Abbildung 79 werden die Ergebnisse der  $R_f$ -Werte graphisch dargestellt. Im Vergleich der drei unterschiedlichen Flächengewichten ist keine Änderung der Retention mit ab-/zu-nehmender Grammaturn zu erkennen.

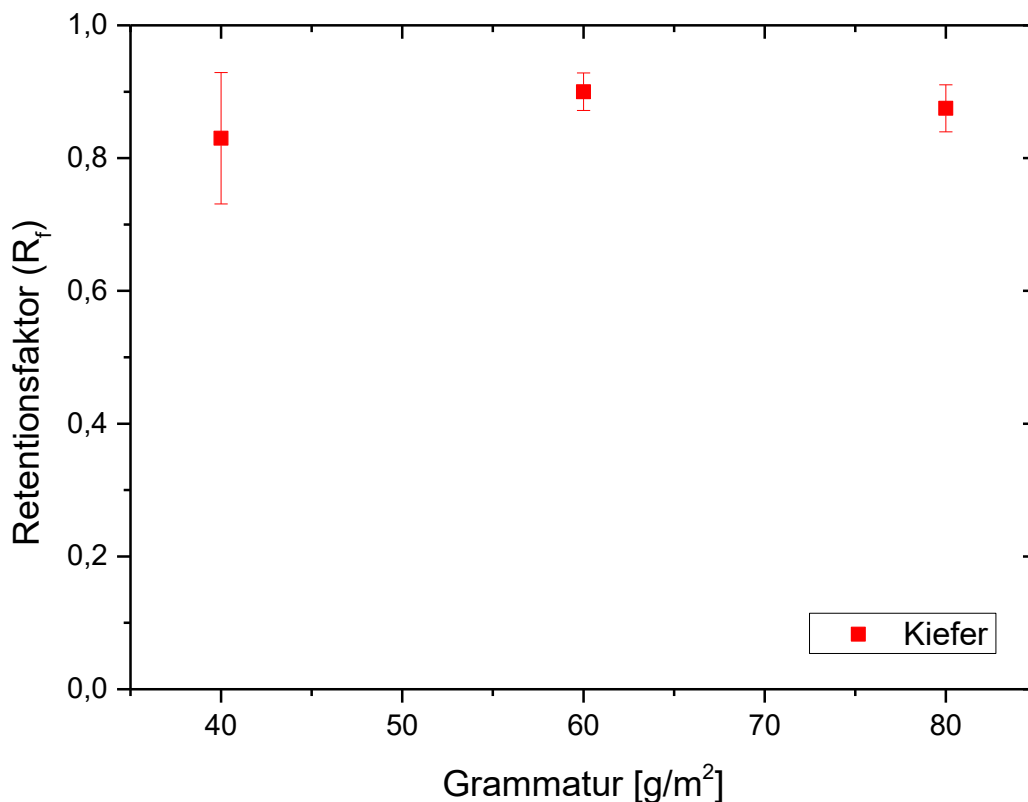


Abbildung 79: Retentionsfaktor ( $R_f$ ) als Funktion des Flächengewichts (Papier aus Kiefersulfatzellstoff) für applizierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung.  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung:  $1 \text{ g mL}^{-1}$ ; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papiersubstrat 40-80  $\text{g m}^{-2}$  Kiefersulfatzellstoff. Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei der jeweiligen Grammatuur.

Für die Betrachtung des Verhaltens der Analyten, kann die Wechselwirkung zwischen dem Analyten ( $\text{Cu}^{2+}$ ) mit dem Fasernetzwerk eine entscheidende Rolle spielen. Deshalb wird dieser erste Faktor für die Retentionsbetrachtung in den Fokus gerückt. Es soll ein direkter Vergleich der unterschiedlichen Fasertypen stattfinden. Die Änderung des Fasertyps sollte einen direkten Einfluss auf die Ladung der Cellulosefasern haben. Bei detaillierter Betrachtung des Verlaufs der  $R_f$ -Werte für ( $\text{Cu}^{2+}$ ) in Abhängigkeit des Flächengewichts ist zu erkennen, dass die  $R_f$ -Werte im Rahmen der Fehler als konstant angesehen werden können. Demnach ist kein signifikanter Einfluss auf die Retention der Metallionen zu erkennen. Diese erste Erkenntnis könnte einfach genutzt werden, durch eine gezielte Variation des Substrats, gezielte Kontrolle über die Retention von Analyten zu gewinnen. Bei der lediglich für eine mögliche Anwendung, eine Änderung des Substrates vorgenommen werden müsste. Der Einfluss des Fluidtransports im Fasernetzwerk wurde bereits von *Böhm et al.* untersucht.<sup>[8]</sup> Für die vorliegende Analyse, ist gerade in Bezug auf Variation des Fasertyps und Flächengewichts, diese Untersuchungen für eine erste Erklärung sinnvoll einzubeziehen.<sup>[189]</sup>



---

Es lässt sich beobachten, dass die positiv geladenen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) nicht stark retiniert werden. Das zu beobachtende Verhalten der positiv geladenen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) im Papiergefüge, wird im Vorfeld aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen vermutet. Aussagen bezüglich der elektrostatischen Wechselwirkung von Metallionen und Fasern gestalten sich in diesem Zusammenhang jedoch sehr schwierig. Es ist zwar bekannt, dass die Metallionen positiv geladen sind. Für eine nähere Betrachtung müsste bezüglich der eingesetzten Fasern die Oberflächenladung, mittels Zetapotentialmessung näher analysiert werden. Da sich die  $R_f$ -Werte aber durchweg sehr hoch nahe 1 darstellen, wird ein positiveres Zetapotential angenommen. In diesem Fall stoßen sich gleichnamige Ladungen ab. Dies würde auch die verringerte Retention erklären. Erklärt werden könnte diese Beobachtung auch anhand der unterschiedlichen Oberflächenchemie des jeweils eingesetzten Faserstoffs. Diese besitzen einen unterschiedlichen Anteil an Lignin als auch Hemicellulose. Diesbezüglich spielt gerade auch das unterschiedliche Aufschlussverfahren beider Substrate eine Rolle. Abhängig von dem Aufschlussverfahren können sich unterschiedliche chemische Gruppen an den jeweiligen Oberflächen der Fasern ausbilden.

## 6.2.2 Analyse der Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) von $\text{Cu}^{2+}$ in wässriger Lösung in Papiere aus Kiefersulfatzellstoff

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Bandenverbreiterung dargestellt. Diese korrelieren mit den Ergebnissen der Retentionsfaktoren. Die entsprechenden Retentionsfaktoren sind nahe 1. Bei einer niedrigen Retention im Papiergefüge, wird eine entsprechend niedrige Bandenverbreiterung erwartet. Die ermittelten Werte für die Bandenverbreiterung sind in Abbildung 80 dargestellt. Für Schwermetallionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ist im Rahmen des Fehlers, eine konstante Bandenverbreiterung im Bereich von ( $B_v \approx 0,2$ ) zu beobachten. Dies lässt auf eine konstant, niedrige Retention der Ionen an den Cellulosefasern in dem Faserstoff schließen. Es bestätigt zudem die Ergebnisse der  $R_f$ -Werte.

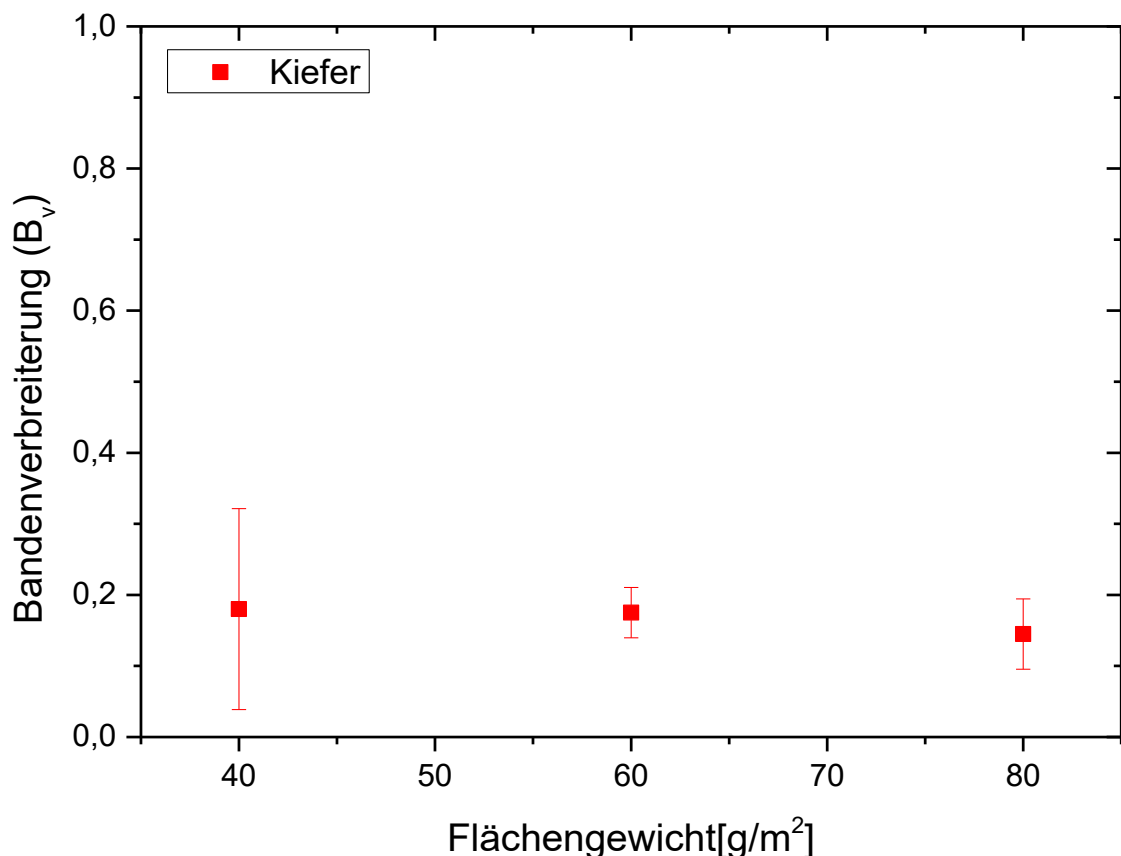


Abbildung 80: Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) als Funktion der Grammatur (Kiefer) für die jeweils applizierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung.  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung: 1 g mL<sup>-1</sup>; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papiere aus Kiefersulfatzellstoff 40-80 g m<sup>-2</sup>. Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren die mittleren Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) mit Fehlerbalken bei eingesetzter Grammatur.

Die Bandenverbreiterung liegt für alle eingesetzten Papiere durchweg sehr niedrig nahe 0. Ein Wert nahe 0 für  $B_v$  bedeutet anschaulich, dass sich die Kupferionen effektiv mit dem Eluat durch das Papiergefüge transportiert werden können. Dadurch wird die Annahme untermauert, dass bei dem vorliegenden Fluid Wasser, die

---

ladungsbasierten Wechselwirkungen der Analytionen mit Fluid benetzten Cellulosefasern, eine untergeordnete Rolle spielen.

Aus diesem Abschnitt können weitere Erkenntnisse aus der Retentionsanalyse wie folgt gewonnen werden:

- Schwermetallionen zeigen in wässriger Lösung in Papieren aus Kiefernulfatzellstoff in den unterschiedlichen gemessenen Flächengewichten einen Retentionsfaktor nahe 1 auf und eine Bandenverbreiterung ( $B_v \approx 0,2$ ). Auch bei dem vorliegenden Fasertyp kann aufgrund der hohen Retentionsfaktoren und niedrigen Bandenverbreiterungen, erneut wie bei den Eucalyptus-basierten papieren auf einen guten Transport des Analyten durch das Papiergefüge geschlossen werden. Dies könnte erneut durch die hohe Fluidgeschwindigkeit einer wässrigen Lösung erklärt werden, sodass Adsorptionsprozesse eine untergeordnete Rolle einnehmen. Die freien Carboxylgruppen des Papiers könnte aber auch durch das Wasser bereits abgeschirmt sein.
- Papiere basierend aus Kieferzellstoff weisen im untersuchten Bereich keinerlei Abhängigkeit der Retention bezogen auf das Flächengewicht auf. Bei den drei unterschiedlichen Flächengewichten ist keine Änderung der Retention zu beobachten. Dies kann dadurch erklärt werden, dass auch mit Änderung des Fasertyps auch einen direkten Einfluss auf die Ladung der Cellulosefasern haben sollte. Da die  $R_f$ -Werte durchweg sehr nahe 1 liegen wird ein positives Zetapotential angenommen. Erklärt werden könnte dies durch die unterschiedliche Oberflächenchemie des jeweils eingesetzten Faserstoffs.

---

### 6.3 Analyse des Retentionsverhalten von Schwermetallionen unter verschiedenen intrinsischen Papierparameter

Zunächst werden die beiden eingesetzten Faserstoffe ohne weitere Behandlung untersucht. In Hinblick auf den Faserstoff soll nun das Papier für weitere Untersuchungen noch näher betrachtet werden. Dazu werden in diesem Abschnitt die verschiedene (Fasertyp, Flächengewicht, Faserlänge) Parameter variiert. Anschließend wird das Retentionsverhalten dementsprechend analysiert. Es soll dabei analysiert werden, inwieweit es mittels intrinsischer Parameter möglich ist, Einfluss auf die Retention zu nehmen. Die Untersuchungen zum Retentionsverhalten werden anknüpfend an den Erkenntnissen aus den Fluidikuntersuchungen weitergeführt. Im Gegensatz zu den mikrofluidischen Untersuchungen der fluiden Phase, ist nun kein signifikanter Einfluss der mikrostrukturierten Papiere auf das Retentionsverhalten zu beobachten. Eine Änderung der Papierdichte oder auch Faserlänge ändert wie zuvor in Kapitel 4 und 5 gezeigt, maßgeblich die Papierstruktur der untersuchten Papiere. Demnach könnte dies neben dem Einfluss auf die Fluidgeschwindigkeit auch Einfluss auf das Retentionsverhalten bewirken. Durch Variation des Fasertyps als auch Faserlänge, sowie Grammatur werden diese Parameter eingestellt. Alle weiteren Parameter werden bei den Untersuchungen konstant gehalten.

#### 6.3.1 Analyse der Retention $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ mit dem Fluid Millipore® Wasser anhand verschiedener intrinsischer Papierparameter

Zunächst wird der Einfluss verschiedener Gegenionen der Kupferionen, auf die Retention betrachtet.

Im Anschluss werden erst weitere Untersuchungen bezüglich der intrinsischen Parameter durchgeführt. Dazu werden die zuvor beschriebenen Versuche mit dem gleichnamigen Kation  $\text{Cu}^{2+}$  durchgeführt. Dies mit dem Anion  $(\text{NTf}_2)^-$ . Hierbei wird das gleiche Anionen, wie auch im nächsten Schritt im Fluid [HBET]  $[\text{NTf}_2]$  vorhandenem Anion eingesetzt. Untergeordnetes Ziel ist es, einen möglichen Einfluss, unterschiedlicher Ladungsstärke der Anionen, auf die Retention zu überprüfen. Das  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  wird wie schon zuvor eingesetzt und die Analysen entsprechend durchgeführt. Abbildung 81 zeigt die Ergebnisse der Retentionsversuche.

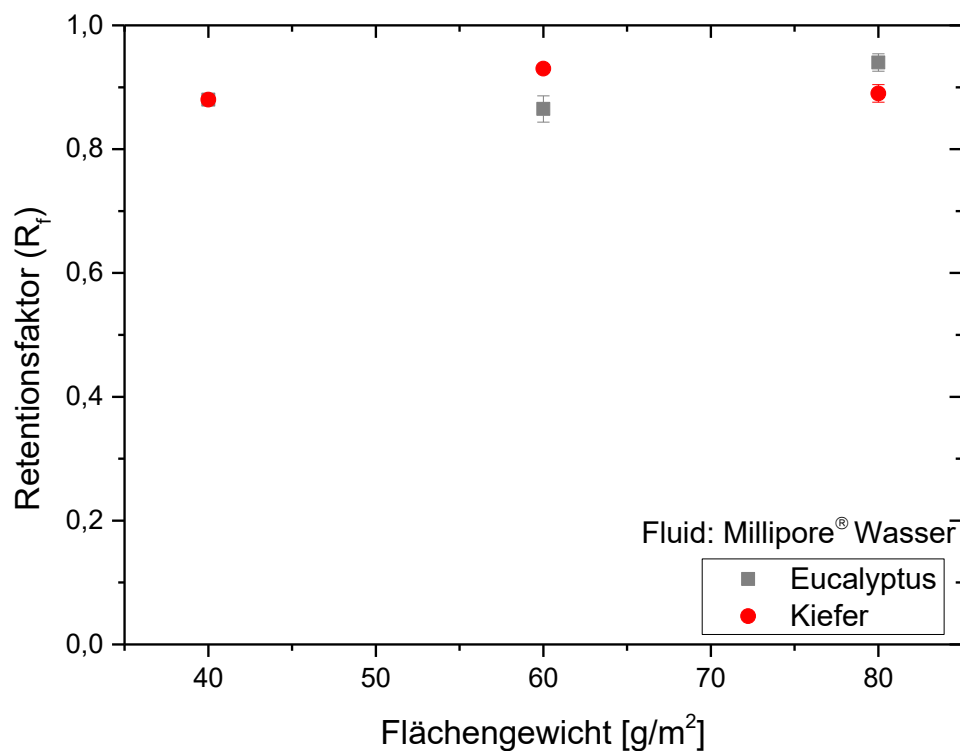


Abbildung 81: Retentionsfaktor als Funktion des Flächengewichts für applizierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung.  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung:  $1\text{ g mL}^{-1}$ ; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papiersubstrat  $40\text{--}80\text{ g m}^{-2}$  Eucalyptussulfat-, Kiefersulfat-Zellstoff. Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei dem jeweils eingesetzten Flächengewicht für Eucalyptuszellstoff, (rote) Vierecke stellen den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei der eingesetzten Grammat für Kiefersulfatzellstoff dar.

Die ermittelten  $R_f$ -Werte für beide Faserstoffe, Eucalyptus und Kiefer sind durchweg bei den eingesetzten Grammaturen, nahe 1 angesiedelt. Im direktem Vergleich der beiden eingesetzten Anionen ( $\text{NTf}_2^-$ ) und ( $\text{Cl}^-$ ) ist kein signifikanter Unterschied im Retentionsverhalten zu beobachten. Dementsprechend interagiert der Analyt nur geringfügig mit dem Faserstoff. Dieses Verhalten kann durch einen hohen  $R_f$ -Wert von ( $R_f \sim 0,9$ ) belegt werden.

Die Ergebnisse der Bandenverbreiterungen sind mit denen zuvor vergleichbar und nahe 0. Im Rahmen des Fehlers sind die Werte der Bandenverbreiterung konstant bei ( $B_v \sim 0,15$ ) angesiedelt.

Die Ergebnisse der Bandenverbreiterung für die eingesetzten Faserstoffe Eucalyptus und Kiefer korrelieren mit den Ergebnissen der vorherigen Messung mit ( $\text{Cu}^{2+}$ ) und dem Chlorid-Anionen. Für  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  ist im Rahmen des Fehlers eine konstante Bandenverbreiterung von ( $B_v \sim 0,15$ ) durchweg zu beobachten (Abbildung 82).

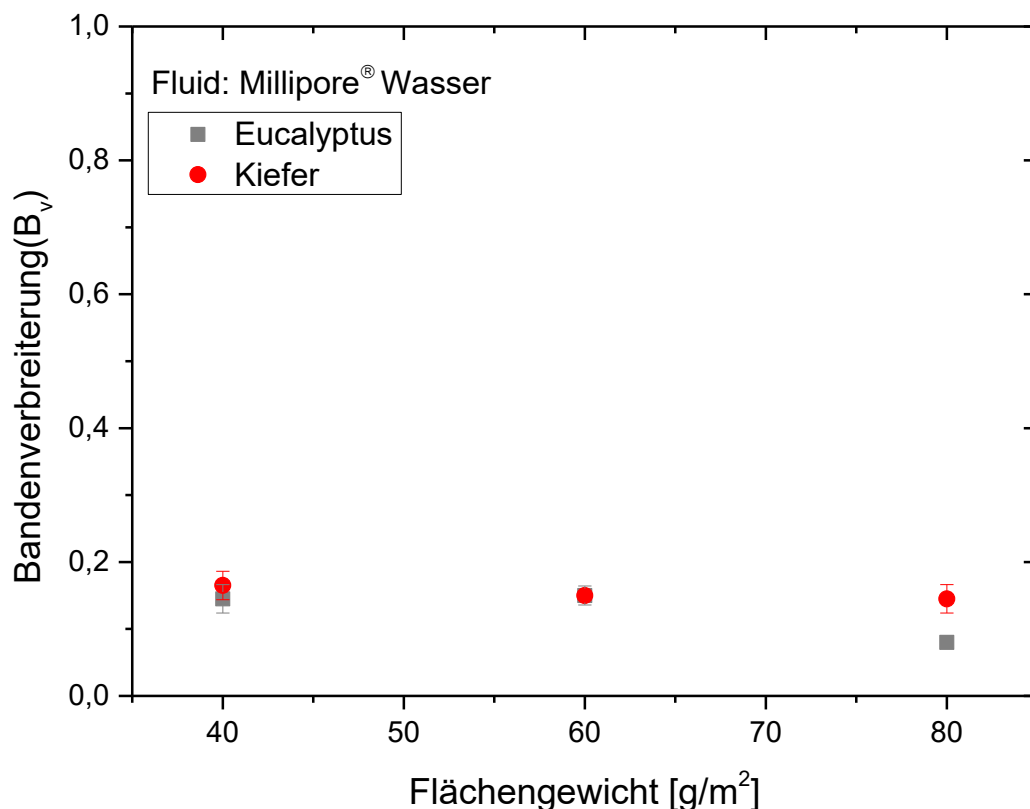


Abbildung 82: Bandenverbreiterung als Funktion des Flächengewichts (Eucalyptus/Kiefer) für applizierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung.  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung:  $1\text{ g mL}^{-1}$ ; Laufmittel *Millipore®* Wasser. Papiere aus Eucalyptussulfatzellstoff und aus Kiefersulfatzellstoff  $40\text{-}80\text{ g m}^{-2}$ . Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren die mittleren Bandenverbreiterung mit Fehlerbalken, bei dem eingesetzten Flächengewicht. Dabei stellen die (roten) Vierecke den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei der eingesetzten Grammaturs für Kiefersulfatzellstoff dar.

Aus den voranstehenden Ergebnissen kann festgehalten werden, dass es nur zu einer geringen Retention der Kupferionen an den Cellulosefasern kommt. Der Wert für die Bandenverbreiterung ist mit  $\sim 0,15$  nahe 0. Für die Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) bedeutet dies anschaulich, dass sich der Analyt ( $\text{Cu}^{2+}$ ), während des Versuches nur geringfügig auf der Wegstrecke im Papiergefüge verteilen kann und somit nicht signifikant von den Cellulosefasern zurückgehalten werden kann. Diese Beobachtung könnte sich dadurch erklären lassen, dass die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den geladenen Schwermetallionen und den Gegenionen im Vergleich zu den Adsorptionsplätzen an der Cellulose überwiegen. Die Fasern zumindest hier nur einen geringen Teil der Ionen physisorbieren. Ein weiterer Erklärungsansatz ist, dass bei der eingesetzten Analytkonzentration die Adsorptionsplätze des Fasernetzwerks besetzt sind (Monolage). Dies wird von *Batmaz et al.* anhand von kationischer Farbstoffe mit Cellulose mit dem Langmuir-Modell beschrieben und so makroskopisch betrachtet der  $R_F$ -Wert trotz Adsorptionsprozesse nahe 1 angesiedelt ist.<sup>[151]</sup>

---

Da die Bandenverbreiterung nahe 0 ist, kann auch darauf geschlossen werden, dass die Desorptionsrate der Kupferionen, die sich während des Transports durch das Papiergefüge auf der Faseroberfläche adsorbiert werden können, zudem hoch einzustufen ist.

Die Wechselwirkung zwischen den Schwermetallionen  $\text{Cu}^{2+}$  und dem Fasernetzwerk spielt eine entscheidende Rolle bei dessen Retention. Dies soll nachstehend für eine fundierte Aussage bzgl. dessen Einflusses näher analysiert werden. Es könnte eine gezielte Variation von intrinsischen Papierparametern, wie im Folgenden anhand der Änderung der mittleren Faserlänge vorgenommen werden. Das Retentionsverhalten könnte so mutmaßlich, wie zuvor in der Fluidik schon erfolgreich gezeigt, signifikant beeinflusst werden.

Die Geometrie der Fasern kann geändert werden. Eine mechanische Einwirkung mittels Laborrefiners, könnte hierzu verwendet werden. Es könnte so eine gezielte Kontrolle über die Retention des Analyten bewirken. Im nächsten Schritt könnte dieser Analyt, ortsspezifisch detektiert werden. Denkbare Ansätze stellen eine elektrochemisch oder auch kolorimetrische Methode dar. Hierzu müssen zuvor grundlegende Einflussparameter evaluiert werden. In Kapitel 5 wird bereits erfolgreich gezeigt, wie sich verschiedene Papierparameter auf den Fluidfluss auswirken. So ist der Einfluss unterschiedlicher Fasernetzwerkezusammensetzung zu nennen. Hierunter zählt der Einsatz verschiedener mittlerer Faserlängen. Dieser Trend und der direkte Einfluss auf den Fluidtransport kann anhand der mikrofluidischen Untersuchungen gezeigt werden. Zusätzlich wird auch das Flächengewicht variiert bzw. die Papierdichte. In der vorliegenden Arbeit zeigt dies keinen signifikanten Einfluss auf Fluidgeschwindigkeit bei ionischen Flüssigkeiten. Wohingegen der Einfluss der Faserlänge nun vielversprechend erscheint. Durch die Variation der Faserlänge kann ein Einfluss auf den Fluidtransport beobachtet werden. Dessen Einfluss, auf die Retention der Schwermetallionen soll nun analysiert werden. Es wird angenommen, dass aufgrund der längeren Laufzeit, bedingt durch abnehmende Porenradien bzw. Porosität, mehr Möglichkeit zur Wechselwirkung der Schwermetallionen mit den Cellulosefasern besteht. Dies könnte zu einer erhöhten Retention führen.

Es soll soweit möglich, allgemeine Erkenntnisse über die Retention von Modellanalyten am Beispiel von  $\text{Cu}^{2+}$  in mikrostrukturierten Papieren erhalten werden.

Abbildung 83 zeigt den direkten Einfluss der unterschiedlich mikrostrukturieren Papiere, verschiedener Flächengewichte auf den Retentionsfaktor ( $R_f$ ). Es kann zunächst festgestellt werden, dass der Retentionsfaktor von  $\text{Cu}^{2+}$  mit zunehmender Faserlänge nicht abnimmt. Es ist nur ein geringfügiger Trend bei höherer Grammaturn zu erkennen. Es ist jedoch kein signifikanter Einfluss auf das Retentionsverhalten zu beobachten. Der Retentionsfaktor befindet sich quantitativ gesehen, durchweg nahe 0,9. Untersucht werden die mikrostrukturierten Papiere in einem horizontalen System, wie in Abbildung 73 schematisch dargestellt ist. Dadurch soll der Einfluss der fluiden Phasen vernachlässigt werden kann. Es werden sämtliche Retentionsversuche der mikrostrukturieren Papiere, auch bei unterschiedlichen Flächengewichten, mit *Millipore*<sup>®</sup> Wasser durchgeführt. Die Konzentration des Analyten wird beibehalten.

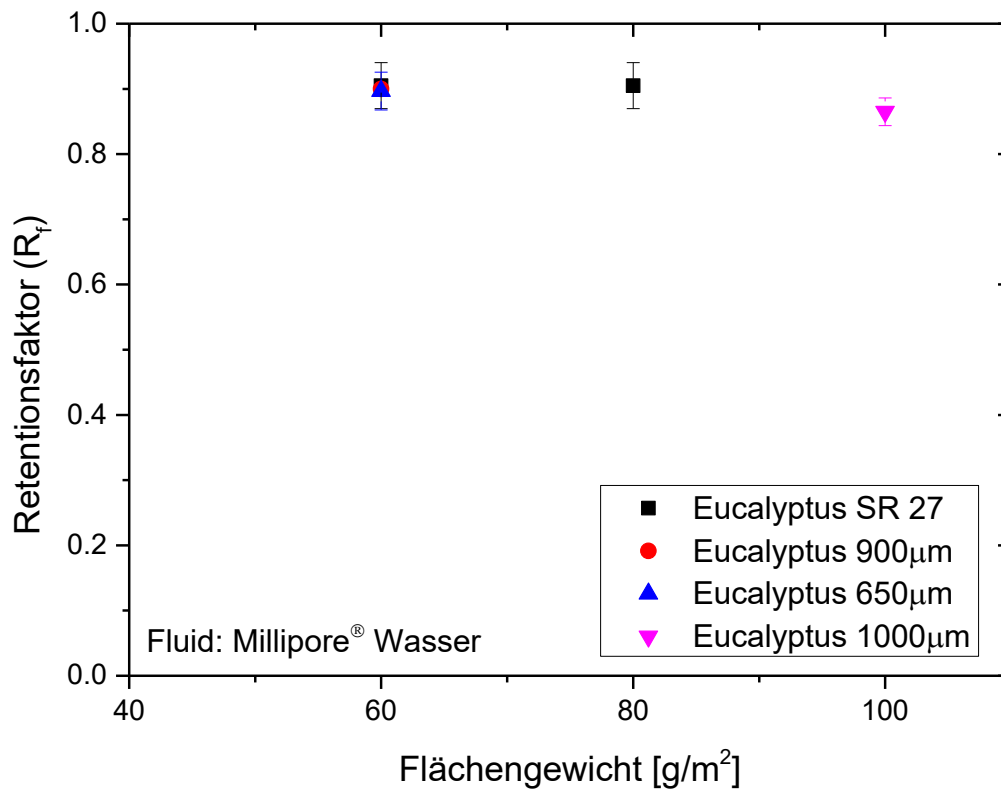


Abbildung 83: Retentionsfaktor als Funktion des Flächengewichts (Eucalyptus), verschiedener mittlerer Faserlänge (0,65-1 mm), sowie einem Mahlgrad von SR 27 für applizierte Cu<sup>2+</sup>-Lösung. [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-Lösung: 1 g mL<sup>-1</sup>; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papiersubstrat 40-80 g m<sup>-2</sup> Eucalyptussulfatzellstoff.

In Abbildung 84 wird die dazugehörige Bandenverbreiterung (B<sub>v</sub>) von Cu<sup>2+</sup> in Abhängigkeit des Flächengewichts unterschiedlicher Faserlängen dargestellt. Genauer betrachtet wird dabei die Variation des Flächengewichts in Verbindung mit unterschiedlichen Faserlängen. Zusätzlich wird die Auswirkung einer möglichen Behandlung der Fasern mittels Laborrefiners betrachtet. Aus den Ergebnissen der Bandenverbreiterung soll soweit dies möglich ist, weitere Erkenntnisse zur Retention von Schwermetallionen in mikrostrukturierten Papieren erhalten werden.



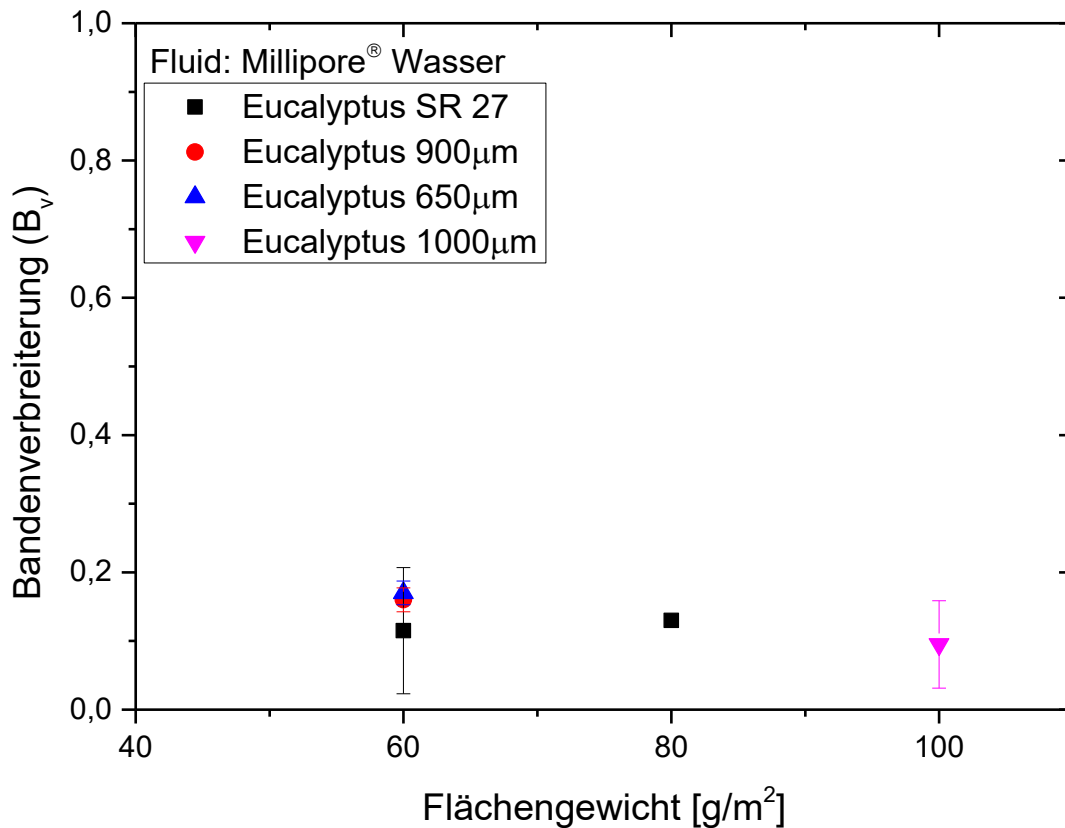


Abbildung 84: Bandenverbreiterung als Funktion des Flächengewichts (Eucalyptus) verschiedener mittlerer Faserlänge (0,65-1 mm), sowie Laborpapiere (Mahlgrad: SR 27) für applizierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung.  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung:  $1\text{ g mL}^{-1}$ ; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papiersubstrat 60-100  $\text{g m}^{-2}$  Eucalyptussulfatzellstoff. Die jeweiligen farblichen Symbole für die unterschiedliche mittlere Faserlänge der Papiere, sowie zusätzliche Papiere aus gemahlenen Faserstoff, die mittleren Bandenverbreiterung mit Fehlerbalken, bei den eingesetzten Flächengewichten.

Dennoch wird kein signifikanter Einfluss auf das Retentionsverhalten beobachtet. Dabei nimmt der Porenradius wie u.a. von *Böhm et al.* direkten Einfluss auf die Fluidgeschwindigkeit, wie es auch über die *Lucas-Washburn*-Beziehung beschrieben werden kann.<sup>[147]</sup>

Dementsprechend ist bei konstanter Strecke der Retentionsversuche ein Unterschied der Laufzeiten gegeben. Die Laufzeit kann beim Vergleich der unterschiedlichen Messreihen nicht mehr als konstant angesehen werden. Die variierenden Laufzeiten werden jedoch von den intrinsischen Papierparametern der jeweiligen Probe ausgelöst. Dessen Eigenschaften soll gerade genau untersucht werden. Deshalb werden auch die Retentionsexperimente auf dieser entsprechenden Weise und Bedingungen durchgeführt.

Dieser erste Abschnitt der Retentionsanalyse verfolgt zunächst das Ziel, ein besseres Verständnis der Retention von Schwermetallionen anhand des Modellanalyten  $\text{Cu}^{2+}$  in wässriger Lösung bei unterschiedlichen Papierparametern zu erarbeiten. Bei den ersten Untersuchungen zur Wechselwirkung der Schwermetallionen

---

mit unterschiedlichem Faserstoff und weiterer intrinsischen Parametern kann bereits eine Reihe neuer Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- Es kann zunächst beobachtet werden, dass Eucalyptuspapiere als auch Papiere aus Kiefersulfatzellstoff eine geringe Retention des Analyten  $\text{Cu}^{2+}$  mit dem Gegenionen ( $\text{NTf}_2^-$ ) zeigen. Es ist nur ein geringfügiger Trend bei höherer Grammaturn zu erkennen. Dieser kann durch die Änderung der Papierdichte erklärt werden
- Schwermetallionen weisen in *Millipore*<sup>®</sup> Wasser mit dem Gegenionen ( $\text{NTf}_2^-$ ) eine relativ geringe Retention in Eucalyptus- als auch Kiefersulfat-basierten Papieren auf. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Analyt nur geringfügig mit den beiden verwendeten Faserstoffen interagiert. Diese Beobachtung könnte sich auch dadurch erklären lassen, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Schwermetallionen und den Gegenionen sowohl zuvor mit ( $\text{Cl}^-$ ) als auch ( $\text{NTf}_2^-$ ) im Vergleich zu den Adsorptionsplätzen an der Cellulose überwiegen. Die Fasern hier nur einen geringen Teil der Ionen physisorbieren können. Ein weiterer Erklärungsansatz ist, dass bei der eingesetzten Analytkonzentration die Adsorptionsplätze als Monolage besetzt sind.
- Bei der Variation des Flächengewichts von Eucalyptus-basierten Papier in Verbindung mit unterschiedlichen Faserlängen ist kein signifikanter Einfluss auf die Retention zu beobachten. Wie zuvor in Kapitel 4 gezeigt nimmt der Porenradius direkten Einfluss auf die Fluidgeschwindigkeit. Die Laufzeiten der unterschiedlichen Messreihen sind bei dem direkten Vergleich nicht mehr als konstant anzusehen. Die variierenden Laufzeiten werden jedoch von intrinsischen Parametern der jeweiligen Probe bestimmt, wie hier jedoch gezeigt werden kann, wird dadurch die Retention nicht signifikant beeinflusst. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Unterschiede auf Seiten des Papiers zu geringfügig sind.

Diese Ergebnisse bieten einen guten Ansatzpunkt für eine Erweiterung des Verständnisses der Retention eines Schwermetallions in Papier ablaufende Prozesse für weitere Fluide. Wie im vorliegenden Fall nun anhand von ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden soll. Hierbei rücken gerade die ionischen Wechselwirkungen noch stärker in den Vordergrund.

---

### 6.3.2 Analyse des Retentionfaktors ( $R_f$ ) von $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ mit dem Fluid $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$ unter verschiedenen intrinsische Papierparameter

In Hinblick auf eine mögliche Anwendung im Bereich der Sensorik, ist die Kontrolle des Analyten im Papier von großer Bedeutung. Für eine Schwermetalldetektion in geringen Konzentrationen (ppm)-Bereich im Papier, ist eine gezielte Steuerung und Kenntnis der Retention in der dafür gezielt eingesetzten ionischen Flüssigkeit  $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$  essentiell.

Für einen möglichen Einsatz in der Sensorik ist es interessant, Schwermetallionen aus einer wässrigen Phase in eine IL-Phase zu überführen. Demzufolge aus der wässrigen Phase zu extrahieren und anschließend im Papiergefüge der IL-Phase detektieren zu können. Es muss hierzu auch überprüft werden, ob eine erhöhte Sensitivität mit der Verwendung der IL bewirkt werden kann. Dabei soll zunächst in diesem Abschnitt die Grundlage anhand von Retentionsversuchen in IL erarbeitet werden. Es soll untersucht werden, ob die geladene viskose Flüssigkeit eine signifikant unterschiedliche Retention der Modellanalyten in Papier bewirken kann. Es soll auch explizit mit (PMMA-co-MABP)-modifizierte Papiere, Untersuchungen durchgeführt werden. Diese zeigen in Vorversuchen erfolgreich, dass eine Auftrennung einer Mischung aus wässriger und ionischer Phase bei dem Analyten ermöglicht werden kann. Der beschriebene Einfluss der Flüssigkeit soll dabei auch genutzt werden um die Auftrennung durch Papierparameter zu optimieren. Die Ergebnisse der Beobachtungen werden in Abbildung 85 und 86 anhand der  $R_f$ - und  $B_v$ -Werte quantifiziert und miteinander verglichen, sowie in Bezug zu den zuvor mit dem Fluid *Millipore*<sup>®</sup> Wasser gesetzt.

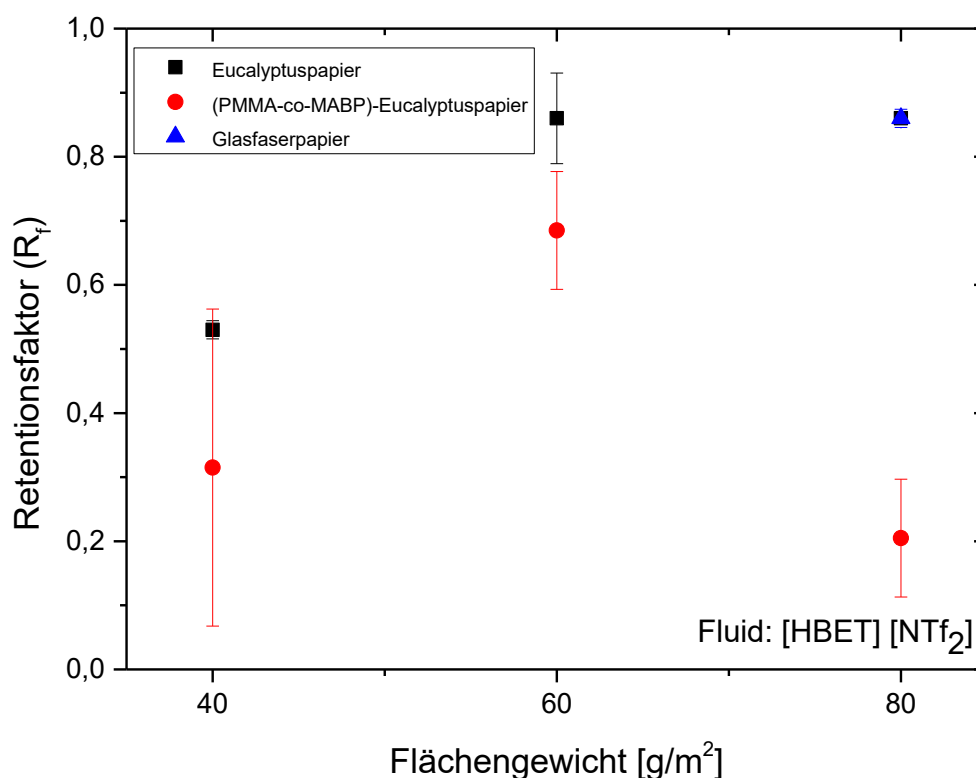


Abbildung 85: Retentionsfaktor in Abhängigkeit des Flächengewichts für applizierte  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung. Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren das eingesetzte Substrat Eucalyptus ohne Einsatz von Copolymer, (rote) Punkte mit (PMMA-co-MABP)-modifizierten Eucalyptus-basiertem Papieren. Blaue Dreieck zeigt den Retentionsfaktor von Glasfaserpapier.

Unabhängig von dem Substrat, fällt schon instantan bei den Untersuchungen auf, dass unter Einsatz der ionischen Flüssigkeit  $[\text{HBET}] [\text{NTf}_2]$ , eine fluidabhängige Änderung der Retention generell zu erkennen ist. Die zuvor erwarteten elektrostatischen Wechselwirkungen können so mutmaßlich in einem ersten Schritt, als mögliche Quelle angeführt werden.

Es kann auch festgestellt werden, dass der Retentionsfaktor, bei mit (PMMA-co-MABP) -funktionalisierten Papiersubstraten, in den durchgeführten Retentionsversuchen durchweg eine höhere Retention aufweist. Im direkten Vergleich zu dem eingesetzten Basissubstrat, zeigt es konstant niedrige Retentionsfaktoren auf. Der Retentionsfaktor des reinen Eucalyptuspapiers ist zumindest bei höheren Grammaturen (60-80 g/m²) mit den zuvor durchgeführten Messungen mit *Millipore*® Wasser im Rahmen des Fehlers, gleichbleibend. Für eine genauere Betrachtung muss hierzu noch die Bandenverbreiterung einbezogen werden (Abbildung 86). Hierbei sollen erste Erkenntnisse erhalten werden, inwieweit sich der Analyt in der ionischen Flüssigkeit befindlich, über das Papier verteilen kann. Es werden auch weitere Aufschlüsse über die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den geladenen Schwermetallionen und den negativ geladenen Cellulosefasern erwartet.

---

Weiterhin soll es eine mögliche Abhängigkeit von der Variation der fluiden Phase besser beschreiben. Aus der Abbildung 85 zeigt sich der Einfluss der ionischen Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] auf das Retentionsverhalten. Es kann festgestellt werden, dass ein Wert von nahe 1 für den Retentionsfaktor bei den mit Eucalyptus-basierten Retentionsversuche erhalten wird. Dies wird nachfolgend mit der Betrachtung der Bandenverbreiterung (Abbildung 86) noch näher beleuchtet. Inwieweit sich der Analyt Cu<sup>2+</sup> im Verlauf über die gesamte Wegstrecke verteilt.

### 6.3.3 Analyse der Bandenverbreiterung (B<sub>v</sub>) von [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit dem Fluid [HBET] [NTf<sub>2</sub>]

In Abbildung 86 werden die Ergebnisse der Bandenverbreiterung dargestellt. Für den Analyt Cu<sup>2+</sup> kann mit dem Fluid [HBET] [NTf<sub>2</sub>] im Rahmen des Fehlers, für sämtliche auf Eucalyptus-basierten Papieren, auch mit (PMMA-co-MABP)-modifizierte Papieren, konstant hohe Bandenverbreiterungen im Bereich von (B<sub>v</sub> ~ 0,9) beobachtet werden. Dies lässt auf eine konstant hohe Retention der Schwermetallionen im Papiergefüge schließen. Zusätzlich bestätigt es den Trend, der bei den R<sub>f</sub>-Werten in Abbildung 85 bereits beobachtet werden kann. Bei den gegebenen Messbedingungen muss angefügt werden, dass die ionische Flüssigkeit nicht als reines Salz vorliegt. Stattdessen stellt es eine komplexere Mischung aus [HBET] [NTf<sub>2</sub>] gesättigt mit (~ 15 wt%) *Millipore*<sup>®</sup> Wasser dar. Bei den gegebenen Messbedingungen (23°C) würde die reine ionische Flüssigkeit ansonsten als Feststoff vorliegen. Folglich müssen solche Fluide aufwendig vorbereitet und einen konstanten Anteil an Wasser zugefügt werden, damit eine Analyse ermöglicht werden kann. Der Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf die Retention des Modellanalyt Cu<sup>2+</sup> wird nun näher untersucht. Zusätzlich wird dazu auch mit Copolymer funktionalisierte Papier bei ansonsten gleicher Bedingung betrachtet. Durch die ansonsten konstanten Bedingungen soll ein Vergleich der Flüssigkeiten ermöglicht werden. Das Papiersubstrat soll während der Retentionsversuchen konstant gehalten werden. Hierdurch soll ein direkter Vergleich der unterschiedlich geladenen Flüssigkeiten ermöglicht werden. Dazu soll die ionische Flüssigkeit im Vergleich zur reinen wässrigen Lösung gesetzt werden.

Abbildung 86 zeigt die Bandenverbreiterung des Analyten Cu<sup>2+</sup> für Flächengewichte von 40-60 g/m<sup>2</sup>. Zusätzlich wird auch die Bandenverbreiterung für ein mit Copolymer funktionalisierte Eucalyptus-basierte Papier dargestellt. Dabei wird im gesamten zu vermessenden Bereich, sowohl für Eucalyptus-basierte Papiere von 40-60 g/m<sup>2</sup>, eine hohe Bandenverbreiterung beobachtet. Dies wird auch mit Copolymer funktionalisieren Papier beobachtet.

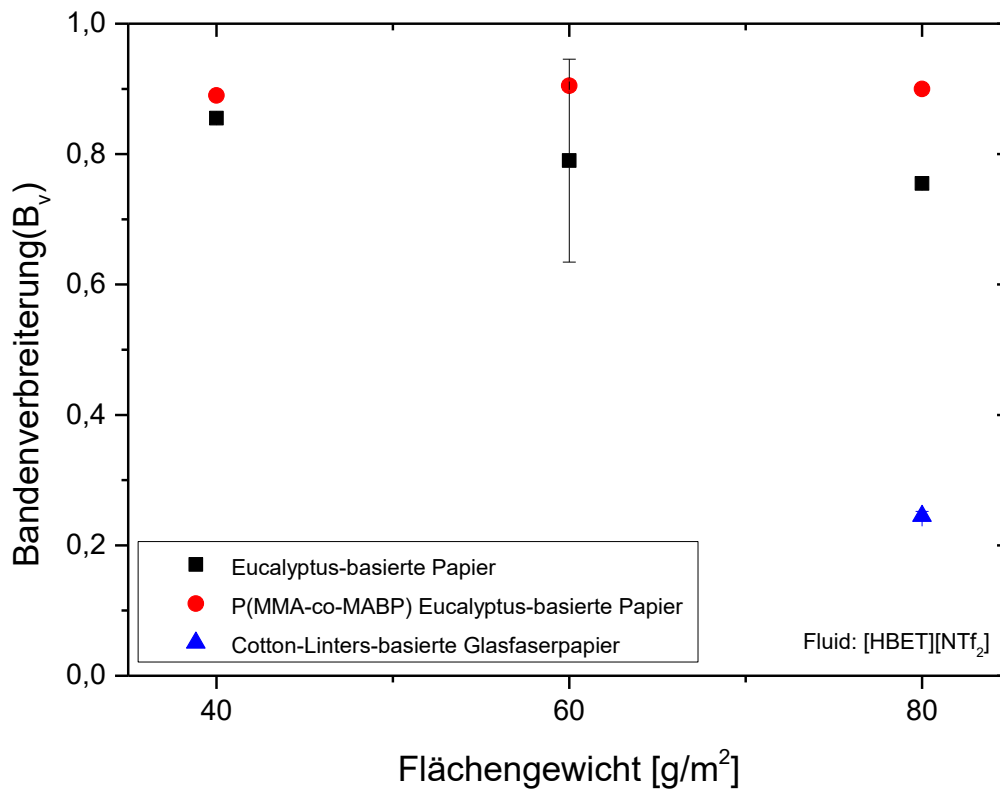


Abbildung 86: Bandenverbreiterung als Funktion des Flächengewichts für applizierte  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung. Laufmittel: ionische Flüssigkeit  $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$ ; Papiersubstrat: Eucalyptussulfatzellstoff und Cotton-Linters.

Konkret kann aus der Auswertung der Bandenverbreiterung zunächst festgestellt werden, dass bei einer wässrigen IL-Phase von  $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$  im Vergleich zur reinen wässrigen Lösung es zu einer signifikanten Erhöhung der Bandenverbreiterung kommt. Der Analyt wird über die gesamte zurückgelegte Wegstrecke verteilt. Diese Beobachtung könnte dadurch erklärt werden, dass durch die starken elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen gegennamiger Ladungen und Fasern zumindest ein großer Teil der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen dauerhaft physisorbiert werden. Bei reiner wässrigen Lösung wird bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen das Phänomen nicht beobachtet. Dies kann auch durch die insgesamt geringen  $B_v$ -Werte bestätigt werden. Ein weiterer Unterschied der beiden Messungen, ist die Viskosität. Damit verbunden auch die längere Laufzeit der ionischen Flüssigkeit. Dadurch kann die Laufzeit beim Vergleich der verschiedenen Fluide, bei ansonsten konstanten Substratbedingungen nicht mehr als konstant angesehen werden. Allerdings sind die variierenden Laufzeiten extrinsische Eigenschaften der Fluide und zuvor bekannt. Zudem ist es aufgrund des verlangsamten Fluidflusses auch denkbar, dass die Adsorptions- bzw. vielmehr die Desorptionsprozesse an der Cellulosefaser verlangsamt stattfinden. Entsprechend eine höhere Bandenverbreiterung verursachen könnte. Dies erhöht effektiv den Wert der Bandenverbreiterung. Der jedoch im Verhältnis hohe Retentionsfaktor, zeigt auch, dass es visuell möglich ist mit der vorliegenden IL Schwermetallionen im Papiergefüge zu transportieren. Die

---

Bandenverbreiterung könnte so auch darauf zurückgeführt werden, dass sämtliche Adsorptionsplätze zunächst von dem Analyten an der Cellulosefaser besetzt werden. Dabei wird auch beobachtet, dass der Überschuss des Analyten, welcher nicht auf der Cellulose adsorbiert wird, mit dem Fluid transportiert werden kann.

Dieser Abschnitt der Retentionsanalyse verfolgt zunächst das Ziel, ein besseres Verständnis der Retention von Schwermetallionen anhand des Modellanalyten  $\text{Cu}^{2+}$  in ionischer Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] bei unterschiedlichen Papierparametern zu erarbeiten. Bei den ersten Untersuchungen zur Wechselwirkung der Schwermetallionen mit unterschiedlichem Faserstoff und weiterer intrinsischen Parametern kann bereits eine Reihe neuer Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- Schwermetalltione weisen in [HBET] [NTf<sub>2</sub>] eine relativ hohe Retention in sämtlichen vermessenen Eucalyptus-basierten Papieren auf. Dies kann auch bei (PMMA-co-MABP)-funktionalisierten Papieren beobachtet werden. Es werden in den vorliegenden Messungen Bandenverbreiterungen von ( $B_v \approx 0,9$ ) beobachtet. Daraus ergibt sich, dass der Analyt über die gesamte zurückgelegte Strecke verteilt wird. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die ionische Flüssigkeit im Vergleich zu Wasser eine höhere Viskosität aufweist. Aufgrund des verlangsamten Fluidflusses ist es auch denkbar, dass die Adsorptions bzw. die Desorptionsprozesse an den Cellulosefasern verlangsamt stattfinden. Dadurch könnten auch die höheren Bandenverbreiterungen erklärt werden.
- Der Retentionsfaktor ist für Schwermetallionen in [HBET] [NTf<sub>2</sub>] in sämtlichen vermessenen Eucalyptus-basierten Papieren hoch. Dadurch, dass der Retentionsfaktor durchweg hoch ist, zeigen die Versuche aber auch, dass es möglich ist mit der vorliegenden IL, Schwermetallionen im Papiergefüge zu transportieren. Aufgrund der hohen Bandenverbreiterungen, kann auch davon ausgegangen werden, dass zunächst die Adsorptionsplätze im Papiergefüge von den Schwermetallionen besetzt werden und vielmehr der Überschuss an Schwermetallionen durch das Papiergefüge transportiert werden kann.

---

## 6.4 Analyse des Retentionsverhaltens in Anhängigkeit von Temperatur/Viskosität

Der Fluidtransport hängt, wie anhand der Gleichung 6.3 gezeigt, von der Viskosität des Fluids ab. Die Viskosität kann durch eine Änderung der Temperatur eingestellt werden. Im nächsten Schritt ist es interessant zu untersuchen, ob die Retention signifikant von der Temperatur beeinflusst werden kann. Eine signifikant höhere Temperatur verursacht nicht nur bei Wasser, sondern insbesondere bei der ionischen Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] eine Erniedrigung der Viskosität.

Zur Beschreibung des Einflusses der Viskosität auf das Fließverhalten lässt sich anhand der *Washburn*-Gleichung erläutern:<sup>[107]</sup>

$$x(t) = \sqrt{\frac{tr\cos\theta}{2\eta}} \quad \text{Gleichung 6.3}$$

Die temperaturabhängige Viskosität ( $\eta$ ) des Fluids steht im Nenner. Die Viskosität steht umgekehrt proportional zur dynamischen Messgröße. Wird die Viskosität erniedrigt, ist eine Steigerung der Fluidgeschwindigkeit zu erwarten. Fluidseitig kann die Viskosität bei Veränderung der Temperatur demnach variiert werden. Es muss so bei den Retentionsmessungen mit einbezogen werden. Dabei muss stets geprüft werden, dass sich im Verlauf der Messung, die Temperatur nicht signifikant ändert.<sup>[13,107]</sup>

Die Viskosität nimmt somit direkten Einfluss auf das Fließverhalten. Dies wird auch anhand der *Lucas-Washburn*-Beziehung in der Gleichung 6.3 deutlich. Die Fluidgeschwindigkeit steht damit in direkter Verbindung mit der Viskosität. Die ermittelte Viskosität ist bei gegebener Temperatur für eine Aussage hinsichtlich der Retention eines Analyten in ionischer Flüssigkeit bei unterschiedlicher Temperatur essentiell. Der nachstehenden Tabelle 8 ist die Viskosität der entsprechenden Temperatur zu entnehmen. Die gemessene Viskosität liegt in einem Bereich von (9-27,5 mPas) im gemessenen Temperaturbereich von 23-50 °C. Durch Temperaturerhöhung wird die Viskosität, wie in Tabelle 8 gezeigt deutlich erniedrigt.



Tabelle 8: Überblick der gemessenen Viskosität bei gegebener Temperatur und die dazugehörige Zeit, die das Fluid für eine definierte Wegstrecke von 3 cm, innerhalb des Papiergefüges benötigt.

<i>Temperatur</i> (°C)	<i>Zeit (min)</i> [Strecke 3 cm]	<i>[HBET] [NTf<sub>2</sub>] Viskosität</i> $\eta$ (m Pa*s)
23	141,5	27,5
25	91	24
30	63	19
35	48,5	17
40	61	13
45	61	12,5
50	71,5	9

#### 6.4.1 Analyse der Laufzeiten von [HBET] [NTf<sub>2</sub>] in Eucalyptus-basierten Papier bei unterschiedlicher Temperatur

Es wird die Zeit analysiert, die das Fluid für einen 3 cm langen und 0,5 cm breiten Papierstreifen benötigt, diesen vollständig zu passieren. Dazu wird die Fluidfront verfolgt und die jeweilige Laufzeit der Proben festgehalten. Es werden jeweils die Mittelwerte der Laufzeiten für alle Proben eines Experiments dargestellt. Es kann bereits vor Beginn der Retentionsversuche gezeigt werden, dass sich die Laufzeit bei niedriger Temperatur unter 30 °C deutlich höher sind, als im Bereich von 30-50 °C. Ansonsten sind alle Parameter vergleichbar, sowie das gegebene Substrat Eucalyptus. Daher soll dies auch mutmaßlich einen Einfluss auf die untersuchte Retention der Schwermetallionen haben. Da der Fluidtransport in dem porösen Papiergefüge mit Hilfe der *Lucas-Washburn* Gleichung in Näherung beschrieben wird, kann hierdurch auch anhand des entscheidenden Parameters der Viskosität für alle Proben dies erklärt werden. Hierdurch können auch die Laufzeiten einer immer gleichbleibenden Wegstrecke im Rahmen eines Messfehlers sich mit  $\sqrt{1/\eta}$  ändern, erklärt werden. Da sich jedoch die Laufzeiten bei weiterer Temperaturerhöhung bis 50 °C nicht weiter verändern, muss ein weiteres Phänomen, neben der Viskositätsänderung eine Rolle spielen. Ansonsten kann nicht das Stagnieren der Laufzeiten erklärt werden. Es wird angenommen, dass es bei höherer Temperatur zur Quellung der Faser kommt. Dies hätte direkten Einfluss auf die Porenradien des Papiergefüges, welche sich hierdurch reduzieren würden. Diese Erklärung könnte so die erhöhten Laufzeiten, bei ansonsten niedrigeren Viskosität erklären. Im nachstehenden Kapitel 6.4.3. werden diesbezüglich erste Untersuchungen zum temperaturabhängigen Quellverhalten durchgeführt. Hierdurch soll diese Hypothese in einem ersten Schritt bestätigt werden. Zur

Veranschaulichung ist in Abbildung 87 exemplarisch ein Ausschnitt von der Analytaufgabe bis Ende eines Retentionsexperimentes für  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  bei  $50^\circ\text{C}$  fotografisch dargestellt.

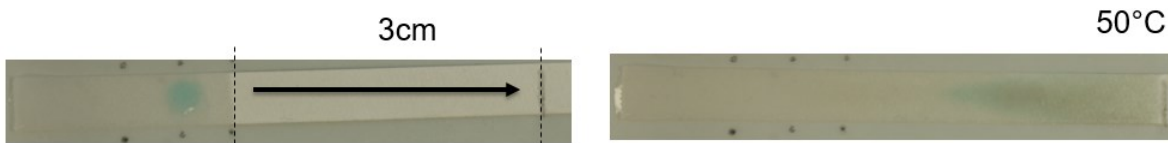


Abbildung 87: Exemplarische Fotografien des Retentionsexperimentes für  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung, bei einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$ , (links) zeigt den Analytspot direkt nach Applikation. Das rechte Foto verdeutlicht die von der Fluidfront maximal zurückgelegte Wegstrecke (3cm) und stellt zudem das Ende des Retentionsexperiments dar. Es ist im rechten Foto visuell zu erkennen, inwieweit sich der Analyt auf der zurückgelegten Strecke verteilt.

In Abbildung 88 sind die für die einzelnen Temperaturen benötigte Zeit für die zuvor festgelegte Strecke von 3 cm der Fluidfront, sowohl für das Basissubstrat Eucalyptus, als auch mit dem Zusatz von Glasfasern als Referenz bei  $23^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  exemplarisch dargestellt.

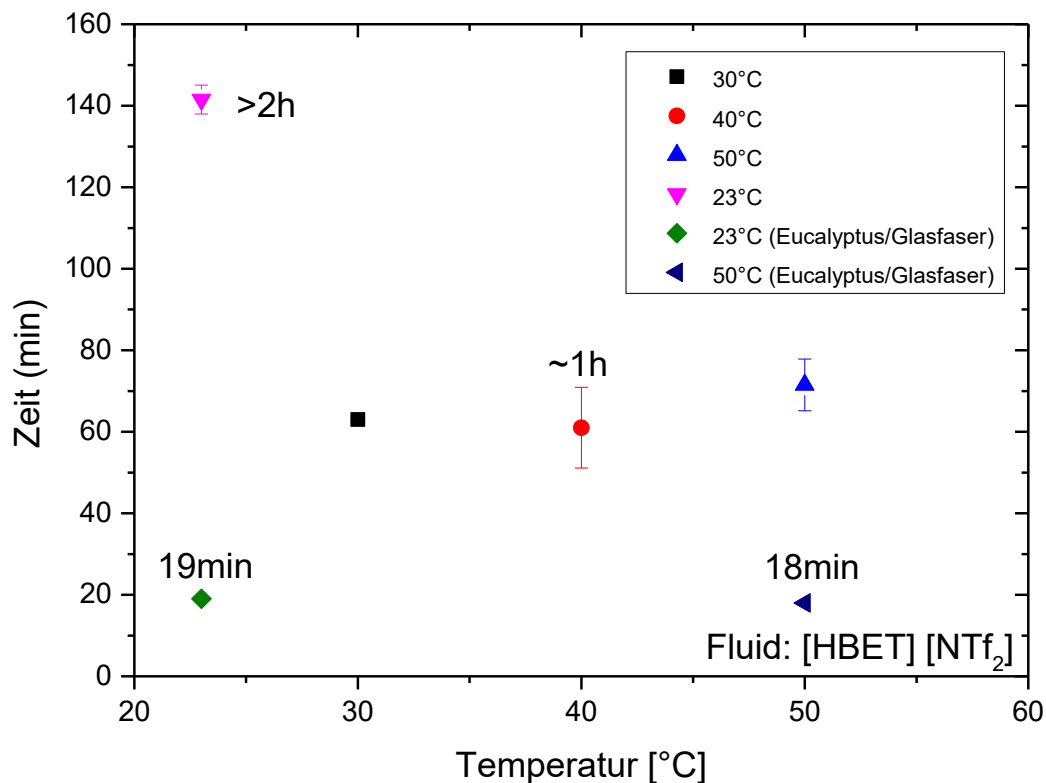


Abbildung 88: Laufzeit der einzelnen Retentionsversuche als Funktion der Temperatur. Als Papiersubstrat wird Eucalyptussulfatzellstoff eingesetzt. Zusätzlich wird bei den Temperaturen von  $23^\circ\text{C}$  als auch  $50^\circ\text{C}$  eine weitere Messung mit Glasfaserpapier durchgeführt. Hierdurch soll zusätzlich eine erste Erkenntnis über ein mögliches Quellverhalten der Cellulosefasern erhalten werden.

Die Fluidfront der ionischen Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] benötigt in einem Eucalyptus-basierten Papierstreifen im Mittel etwa 2 h für eine Wegstrecke von 3 cm bei einer Temperatur von 23 °C. Wohingegen bei einer Temperatur von 30 °C lediglich nur noch 1 h benötigt wird. Darüber hinaus bleibt bei zunehmender Temperaturerhöhung die Fluidgeschwindigkeit annähernd konstant. Eine mögliche Ursache hierzu, wird im nachstehenden Kapitel untersucht und anschließend diskutiert. Dabei wird auf die Quellung der Fasern eingegangen. An diesem Punkt kann bereits auf die Messung unter dem Einsatz von Glasfaserpapier verwiesen werden. Hierdurch kann bereits die Vermutung angestellt werden, dass durch den Einsatz von Glasfasern nicht nur durchweg die Fluidgeschwindigkeit erhöht werden kann. Es ist auch naheliegend, dass es zu keiner Quellung der Glasfasern kommt. Die Laufzeiten werden relativ konstant gehalten und nur geringfügig durch Temperaturänderung verändert, lediglich um etwa 5 %. Zudem weisen die eingesetzten Glasfasern eine gute Chemikalienbeständigkeit auf. Dies konnte auch schon in Vorversuchen erfolgreich untersucht werden. Damit diese ersten Beobachtungen bestätigt werden können, werden weitere temperaturabhängige Messungen in einem engeren Temperaturintervall durchgeführt und nachstehend ausgewertet. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse werden diese nun zusammen in einer Grafik von 23 °C bis 50 °C in der Abbildung 89 dargestellt.

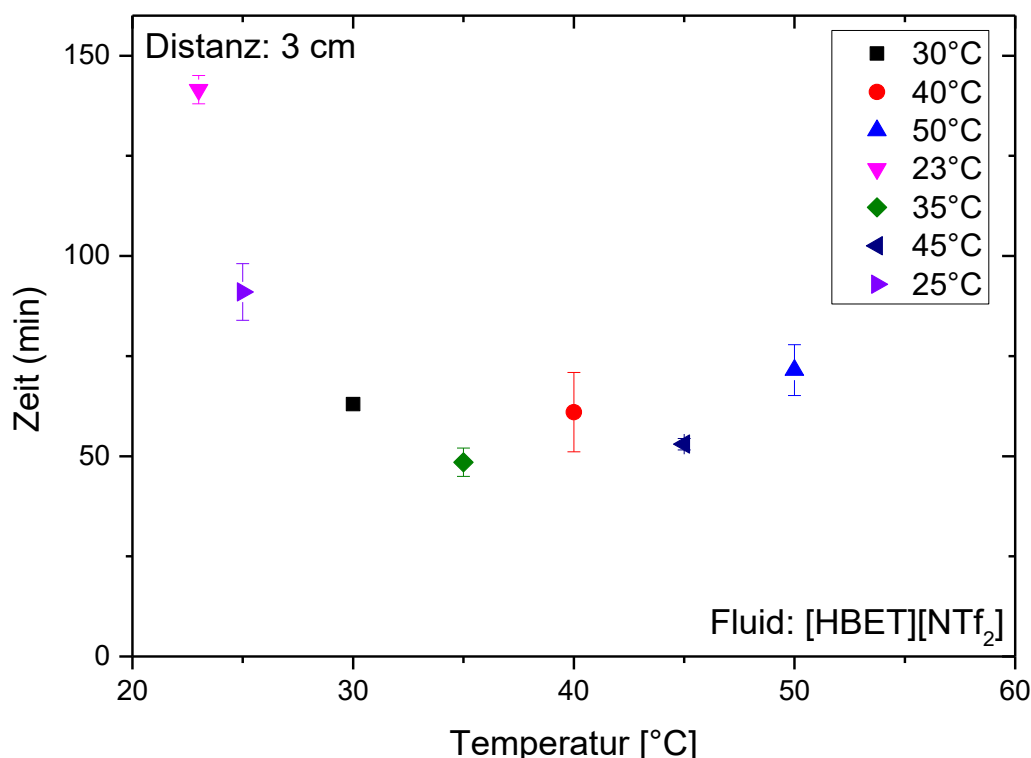


Abbildung 89: Laufzeit der einzelnen Retentionsversuche, als Funktion der Temperatur. Als Papiersubstrat wird Eucalyptussulfatzellstoff eingesetzt. Temperaturen werden von 23°C bis 50°C in einem engmaschigen Temperaturintervall für eine Analyse der Abhängigkeit des Laufverhaltens verfolgt.

---

Die Änderung der Laufzeiten der temperaturabhängigen Retentionsversuche, korreliert bis zu einer Temperatur von 30 °C mit dem zuvor erwarteten Trend. Mit zunehmender Temperaturerhöhung, verringert sich einhergehend die Viskosität. Hieraus folgt, dass auch die Laufzeiten, wie es beobachtet wird signifikant reduzieren. Es ist ersichtlich, dass der zuvor beobachtete Trend bei Temperaturen  $T > 30$  °C erfolgreich bestätigt werden kann. Im Rahmen des Fehlers ist die Laufzeit konstant bei etwa 1 h zu verfolgen. In Hinblick auf eine mögliche, spätere Anwendung für elektrochemische Detektionen ist es von großem Interesse dieses Verhalten bei höherer Temperatur näher zu untersuchen. Daraus soll eine fundierte Aussage über das Rückhaltevermögen, aber auch mögliche detektionsstörende Faktoren aufdecken.

#### **6.4.2 Analyse des Retentionsverhaltens [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in Anhängigkeit von Temperatur/Viskosität in [HBET] [NTf<sub>2</sub>] mit Eucalyptus –u. Glasfaserpapieren**

In diesem Abschnitt soll anhand von temperaturabhängigen Retentionsversuchen des Modellanlyten Cu<sup>2+</sup> in Eucalyptus-basierten Papieren die temperaturabhängig betrachtet werden. Es wird explizit der Fokus auf die Temperatur gelegt. Dabei einhergehenden die Änderung der Viskosität, als auch dem Quellverhalten eingegangen und im nächsten Schritt diskutiert. Abbildung 90 zeigt den Einfluss der Temperatur auf den Retentionsfaktor  $R_f$ . Dabei kann festgestellt werden, dass der Retentionsfaktor von [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] zunächst mit zunehmender Temperatur sinkt. Dies wird bis zu einer Temperatur von etwa 30 °C beobachtet. Anschließend wird ein konstanter mittlerer Retentionsfaktor von etwa ( $R_f \approx 0,5$ ) bis zu einer Temperatur von 40 °C beobachtet. Bei weitere Temperaturerhöhung nahe der (UCST) der IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] wird erneut ein Anstieg des Retentionsfaktors beobachtet.

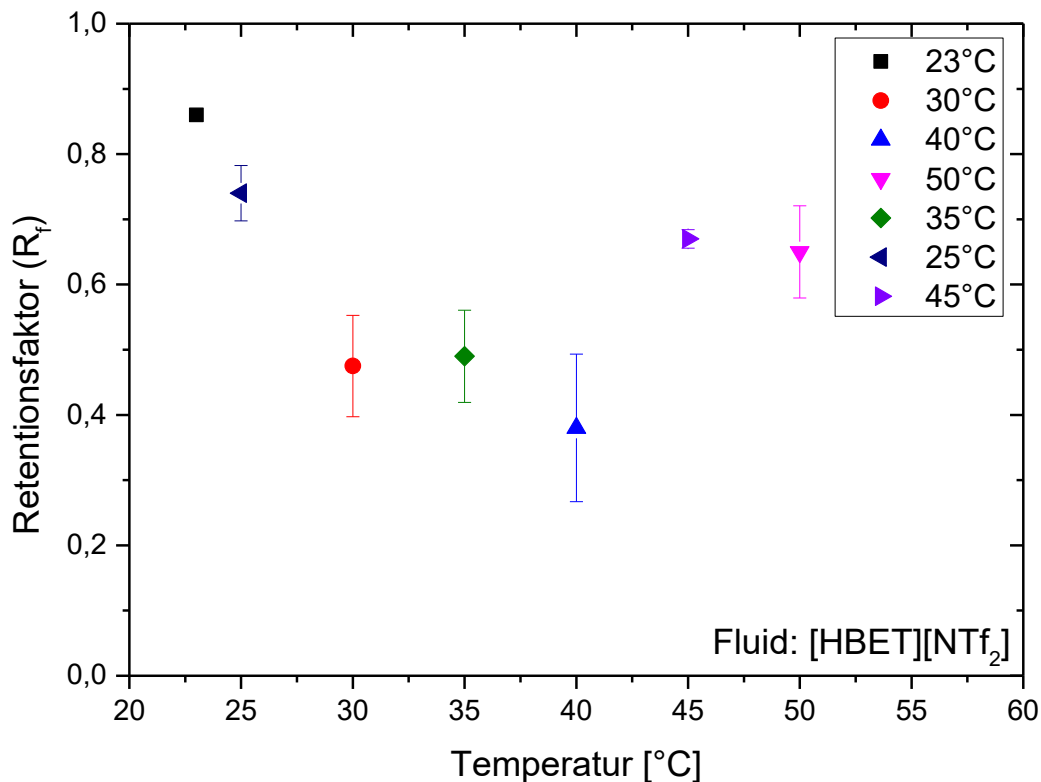


Abbildung 90: Retentionsfaktor als Funktion der Temperatur für applizierte  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  mit einer  $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$  Lösung. Im Vergleich der temperaturabhängigen Retentionsuntersuchungen ist eine temperaturabhängige Änderung des Retentionsfaktors zu erkennen. Bis zu einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  wird eine Reduzierung des Retentionsfaktors beobachtet. Von  $30\text{--}40^\circ\text{C}$  wird ein konstant mittlerer Retentionsfaktor verfolgt. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird erneut der Retentionsfaktor erhöht; Papiersubstrat: Eucalyptussulfatzellstoff  $80\text{ g/m}^2$ .

In diesem Zusammenhang ist als möglicher Erklärungsansatz für das zu beobachtende Phänomen die Quellung erneut einzubeziehen. Anhand von weiterführende Analysen soll dies möglichst bestätigt werden. Mit Kontakt zur wässrigen IL könnte es mit zunehmenden Anstieg der Temperatur, zur Quellung der Fasern kommen. Dieser Erklärungsansatz wird auch im nachstehenden Kapitel bei vergleichbarer höheren Temperatur versucht zu bestätigen. Dies indem das Wasser- sowie ionische Flüssigkeits-Rückhaltevermögen der Fasern quantitativ verfolgt wird. Demnach soll eine indirekte Aussage über das Quellverhalten erhalten werden. In ersten Versuchen kann erfolgreich gezeigt werden, dass mit ionischer Flüssigkeit bei erhöhter Temperatur das Rückhaltevermögen zunimmt. Wodurch es zu einer Quellung der Faser kommen muss. In diesem Zusammenhang gibt es verschiedene Theorien, welche dieses physikochemische Phänomen betrachten. In diesen Theorien wird davon ausgegangen, dass sich Wasserstoffbrückenbindungen direkt oder indirekt zwischen den freien Hydroxylgruppen zwischen der Faser und des Fluids Wasser gebildet werden, die frei zugänglich sind. In diesem Fall ist sogar denkbar, dass die in der ionischen Flüssigkeit vorhandenen Wassermoleküle oder auch die IL selbst mit den funktionellen Gruppen der Cellulosefasern in Interaktion treten.<sup>[152]</sup>

In Abbildung 91 wird die Bandenverbreiterung, der temperaturabhängigen Retentionsversuche dargestellt. Bei der Bandenverbreiterung ist im Rahmen des Fehlers erneut ein signifikanter Einfluss der Temperatur zu beobachten. Es bestätigt zudem den angeführten Erklärungsansatz der Quellung.

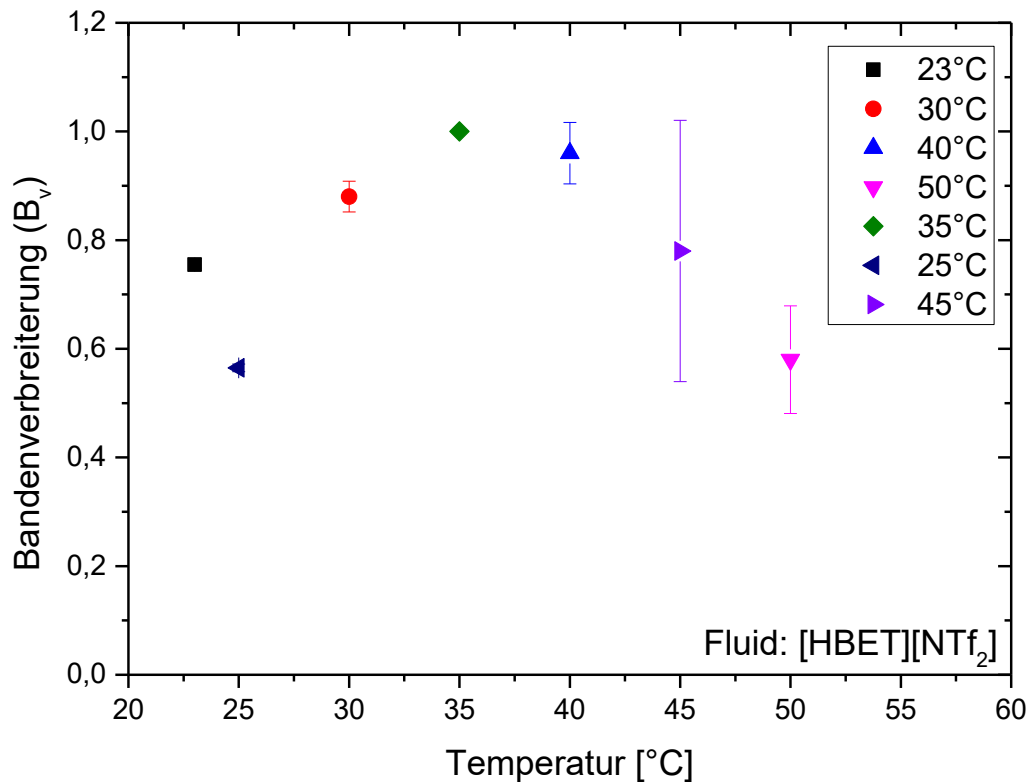


Abbildung 91: Bandenverbreiterung als Funktion der Temperatur für  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  in  $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$  Lösung. Im Vergleich der temperaturabhängigen Retentionsuntersuchung ist eine temperaturabhängige Änderung der Bandenverbreiterung zu beobachten. Im Temperaturbereich von 30-45°C wird durchweg eine konstant hohe Bandenverbreiterung beobachtet. Eine weitere Temperaturerhöhung zeigt ein Trend zur Erniedrigung der Bandenverbreiterung an. Papiersubstrat: Eucalyptussulfatzellstoff 80 g/m<sup>2</sup>. Generell kann festgestellt werden, dass der Modellanalyt über ein Großteil der Wegstrecke verteilt wird.

Die Änderung der Bandenverbreiterung korreliert größtenteils mit den zuvor durchgeführten Untersuchungen der  $R_f$ -Werte bei Änderung der Temperatur. Für  $\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2$  ist bis zu einer Temperatur von etwa 35 °C, eine Zunahme der Bandenverbreiterung zu erkennen. Wohingegen in diesem Temperaturbereich es zuvor zu einer Erniedrigung des Retentionsfaktors gekommen ist. Dies entspricht auch den Erwartungen, dass bei Erniedrigung des Retentionsfaktors, die Retention im Papiergefüge zunimmt. Demnach sollte es auch einen Einfluss auf die Bandenverbreiterung haben. Es wird gerade in diesem Bereich auch eine Erhöhung der Bandenverbreiterung beobachtet. Folglich führt dies dazu, dass mehr Ionen des Analyten retiniert werden. Dies bedeutet, dass eine erhöhte Anzahl an positiven Ionen auf den Cellulosefasern adsorbiert werden. Aufgrund der gegennamigen Ladung mehr  $\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2$  retiniert werden. Wohingegen negativ geladene Modellanalyten folglich mit nur geringer Retention kapillargetrieben durch das negativ geladene Papiergefüge transportiert würden. So werden

---

jedoch positiv geladene  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, gerade deutlich stärker retiniert. In einem Temperaturbereich von 30-45 °C wird eine konstant hohe Bandenverbreiterung beobachtet. Bei Messungen der Laufzeiten kann bereits eine Trendwende zu konstanten Laufweiten in diesem Temperaturbereich beobachtet werden. In diesem Bereich benötigt das Fluid eine Laufzeit von etwa 1 h, für eine Laufstrecke von 3 cm. Das Quellverhalten wird als mögliche Ursache, neben reinem Diffusionsvorgängen in Abhängigkeit der Zeit in Fokus gerückt. Da es auch mit zunehmender Temperaturerhöhung, nicht zu einer weiteren Laufzeiterniedrigung in diesem Bereich kommt. Dies wird jedoch erwartet, da mit zunehmender Temperatur die Viskosität abnimmt. Zusätzlich auch die Wasserlöslichkeit der ionischen Flüssigkeit verbessert wird. Dies würde die Viskosität weiter erniedrigen. Cellulose ist zwar unlöslich in Wasser, da jedoch die ionische Flüssigkeit einen stark sauren Charakter aufweist, ist ein Quellen der Cellulosestrukturen in diesem Medium [HBET] [NTf<sub>2</sub>] denkbar. Dies wird im nachstehenden Kapitel in weiteren Untersuchungen analysiert. Hierdurch soll dieser Ansatz, wie beschrieben bestätigt werden. Zunächst bedeutet das Quellen der Cellulosestrukturen, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Cellulosemolekülen zunehmend durch Wechselwirkung von Cellulosemoleküle mit dem Lösungsmittel ersetzt werden. Daraus folgt eine Zunahme des Volumens durch Einlagerung des Lösungsmittels. Es kommt aufgrund der Struktur der Cellulosefasern primär zur Volumenzunahme im Querschnitt der Fasern, wohingegen die Faserlänge relativ konstant bleibt.<sup>[42]</sup>

Die Quellung wird differenziert in interkristalline Quellung und intrakristalline Quellung.<sup>[153]</sup> Bei der interkristallinen Quellung erreicht das Lösungsmittel nur die gut zugänglichen amorphen Bereiche. Im Gegensatz dazu können bei der intrakristallinen Quellung auch die Kristallite erreicht werden. In dieser Arbeit wird jedoch primär von reiner interkristalline Quellung ausgegangen, da die eingesetzte IL [HBET][NTf<sub>2</sub>] nur einen schwachen sauren Charakter aufweist. Für eine intrakristalline Quellung werden besondere Bedingungen benötigt, damit die Kristallite aufgebrochen werden können. Hierzu könnten z. B. stark alkalische Lösungen verwendet werden.<sup>[153]</sup> In Vorversuchen kann bereits erfolgreich gezeigt werden, dass die IL über einen Langzeitversuch (im Schüttler, 24 h) die Fasern nicht auflösen kann.

Bei der Betrachtung der ionischen Flüssigkeit [HBET][NTf<sub>2</sub>], gesättigt mit (~ 15 wt%) *Millipore*<sup>®</sup> Wasser als Lösungsmittelgemisch wird beobachtet, dass bei höherer Temperatur nahe der (UCST) der IL die Quellung der Fasern verstärkt wird. Erste Ergebnisse hierzu sind im nachstehenden Kapitel dargestellt. Bei dem Prozess der Quellung kann entweder *Millipore*<sup>®</sup> Wasser aufgrund der niedrigeren Dichte aber grundsätzlich auch die ionische Flüssigkeit zum Teil in die Zellwand der Fasern eindringen. Dies soll anhand des (Wasser-ionische) Flüssigkeits-Rückhaltevermögen analysiert werden. Zusätzlich zu der beschriebenen Messmethode, wird mittels Glasfaser/Eucalyptuspapieren ein zusätzlicher Ansatz zur Erklärung verwendet. Dazu wird als Referenzversuch ein Retentionsversuch mit zusätzlichen Glasfasern als Substrat verwendet. Hierdurch soll gezeigt werden, dass Eucalyptusfasern durch die Flüssigkeit quellbar sind, jedoch nicht die Glasfasern. Die ermittelten  $R_f$ -Werte für  $\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2$  bei gegebenen Temperaturen sind vergleichend in Abbildung 92 dargestellt. Im Vergleich der beiden

Temperaturen fällt dabei sofort auf, dass eine höhere Temperatur eine deutlich geringere Retention aufweist als bei Raumtemperatur.

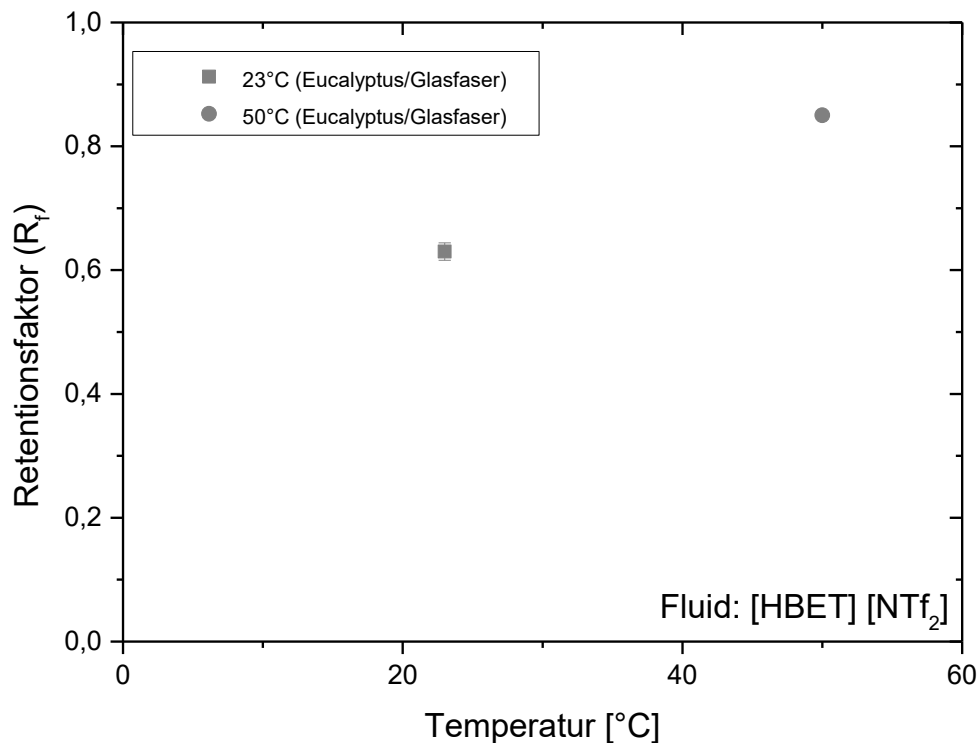


Abbildung 92: Retentionsfaktor ( $R_f$ ) als Funktion der Temperatur bei 23°C und 50°C. Substrat Eucalyptussulfatzellstoff mit Glasfasern.

Bei detaillierter Betrachtung der zwei  $R_f$ -Werte, als Vertreter für Raumtemperatur (schwarzes Viereck) und einer hohen Temperatur nahe der UCST (roter Punkt) der IL ist ein klarer erster Trend zu erkennen. Dabei ist der Retentionsfaktor für hohe Temperatur im Rahmen des Fehlers für 50 °C, bei ( $R_f \sim 0,90$ ). Bei Raumtemperatur ist jedoch ein deutlicher Abfall des  $R_f$ -Wertes auf ( $R_f \sim 0,65$ ) zu erkennen. Dies lässt auf eine erhöhte Retention schließen. Ein direkter Vergleich mit reinen Eucalyptuspapieren ist in diesem Zusammenhang nicht möglich, da sich die Laufzeiten bei Glasfaserpapieren deutlich verringern. Zusätzlich werden auch die Porenradien beeinflusst. Dies verhindert eine direkte Aussage treffen zu können. Deshalb wird an dieser Stelle lediglich die Temperatur miteinander bei gleichem Substrat verglichen. Da die Ergebnisse umgekehrt der Beobachtungen mit reinen Eucalyptusfasern sind, wird die Quellung der Eucalyptusfasern im Vergleich zu den Glasfasern als naheliegende Ursache vermutet. Dies kann jedoch durch diese ersten Ergebnisse noch nicht alleine bestätigt werden. Diese Vermutung wird durch die Rückhaltevermögensanalysen im fortlaufenden Kapitel versucht zu bestätigen. In der nachstehenden Abbildung 93 werden zu dem temperaturabhängigen Retentionsversuch die dazugehörige grafische Auftragung der Bandenverbreiterung gezeigt.



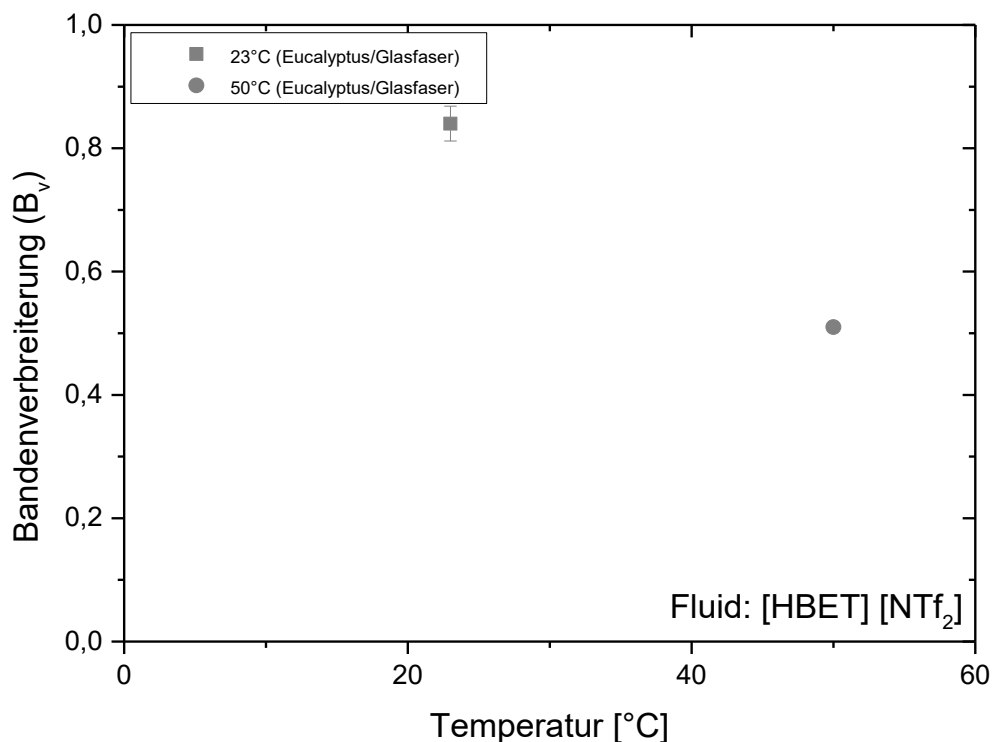


Abbildung 93: Bandenverbreiterung als Funktion der Temperatur bei 23°C und 50°C. Substrat Eucalyptussulfatzellstoff mit Glasfasern.

Bei der Betrachtung der zwei  $B_v$ -Werte, als Vertreter für Raumtemperatur (schwarzes Viereck) als auch hoher Temperatur nahe der UCST (roter Punkt) der IL ist zu erkennen, dass der Wert für hohe Temperatur im Rahmen des Fehlers für 50 °C, bei ( $B_v \sim 0,5$ ) sich befindet. Im direkten Vergleich der beiden untersuchten Temperaturen ist zu erkennen, dass die Bandenverbreiterung bei höherer Temperatur sinkt. Dies deutet auf eine geringere Retention bei höheren Temperaturen hin.

Dieser Abschnitt der temperaturabhängigen Retentionsanalyse verfolgt zunächst das Ziel, ein besseres Verständnis der temperaturabhängigen Prozesse von Schwermetallionen in ionischer Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] zu erarbeiten. Bei den ersten temperaturabhängigen Untersuchungen können bereits eine Reihe neuer Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- [HBET] [NTf<sub>2</sub>] benötigt in einem Eucalyptus-basierten Papierstreifen im Mittel etwa 2h für 3 cm Wegstrecke bei Raumtemperatur. Mit zunehmender Temperatur bis 30 °C verringert sich die Laufzeit. Bei weiterer Temperaturerhöhung verringern sich die Laufzeiten nicht weiter. Dies kann dadurch erklärt werden, dass neben der Viskositätserniedrigung ein weiterer Prozess bei höheren Temperaturen stattfinden muss. Ein möglicher Erklärungsansatz ist hierfür die Quellung. Diese hätte direkten Einfluss auf die Porenradien des Papiergefüges, welche sich hierdurch reduzieren würden.

- 
- Der Retentionsfaktor verhält sich vergleichbar. Der Retentionsfaktor für  $\text{Cu}^{2+}$  sinkt zunächst bis 30 °C. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis 40 °C bleibt dieser konstant bei ( $R_f=0,5$ ). In diesem Zusammenhang ist als möglicher Erklärungsansatz erneut für das zu beobachtende Phänomen, die Quellung einzubeziehen. Die Bandenverbreiterung ist auch im gleichen Temperaturbereich vergrößert. Dies bestätigt zudem den angeführten Erklärungsansatz der Quellung.

---

### 6.4.3 Fluidrückhaltevermögen bei unterschiedlicher Temperatur [HBET][NTf<sub>2</sub>]

Die zuvor beobachtete niedrige Fluidgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen nahe der UCST von [HBET][NTf<sub>2</sub>], soll nun anhand von Fluidrückhaltevermögens-Untersuchungen eingehender betrachtet werden. Zur Abschätzung des Porenvolumens des gequollenen Faserstoffs wird für das Messen von wässrige Lösungen das Wasserrückhaltevermögen (WRV) bestimmt. Dieses Verfahren soll auch für das Messen von ionischen Flüssigkeiten dienen. Diese Methode Bedarf nur einem geringen apparativen Aufwand.

Das Phänomen der Quellung wird erneut aufgegriffen. Hierbei könnte der Kontakt zur (wässrigen)-ionischen Flüssigkeit mit Anstieg der Temperatur zur signifikanten Quellung der Fasern führen.

Die Analyse des Rückhaltevermögen der Fasern, soll eine indirekte Aussage über das Quellverhalten ermöglichen. Für diese Methode wird die Zellstoffprobe in Abbildung 94a) mit einem Überschuss an Fluid versetzt. Unter definierten Bedingungen gequollen, zerfasert und bei 3000-facher Erdbeschleunigung in der in Abbildung 94b) dargestellten Zentrifuge abgeschleudert.

Durch Bestimmung des Gewichts der abgeschleuderte Papierprobe und dem Vergleich der zuvor trockenen Probe können Rückschlüsse über das Rückhaltevermögen gezogen werden. Dieser Prozess ist nötig, da im Vergleich zur Bestimmung des WRV, es nach der Zentrifugation nicht möglich ist, durch Trocknung die ionischen Flüssigkeiten vollständig zu entfernen. Deshalb ist es nötig von dem Normverfahren der Bestimmung abzuweichen. Demnach wird das nach dem Zentrifugationsprozess verbleibende Fluid in der Fasermasse bestimmt. Dieses Restfluid wird, auf das Gewicht des enthaltenen Eucalyptuszellstoff bezogen. Es wird in Prozent des Zellstofftrockengewichts angegeben und als Fluidrückhaltevermögen bezeichnet. Für die Bestimmung des Fluidrückhaltevermögens wird davon ausgegangen, dass unter der Einwirkung der 3000-facher Erdbeschleunigung alles an der Faseroberfläche, als auch zwischen den Fasern befindliche IL, sowie Wasser entfernt wird. Das Ausmaß der Quellung wird so anhand der Stärke des Rückhaltevermögens indirekt betrachtet. In Abbildung 95 sind die Fluidrückhalte-Werte unterschiedlicher Fluiden und Temperaturen dargestellt.

Die Quellung bewirkt eine Volumenzunahme der Fasern, die wiederum hauptsächlich in Richtung des Faserquerschnittes beruht. Dies hätte einen direkten Einfluss auf die Porengröße des Papiers. Dies könnte eine mögliche Erklärung für den verlangsamten Fluidfluss bei höheren Temperaturen sein. Es werden Papierproben, jeweils bei Raumtemperatur mit gesättigter ionischer Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>], als auch bei 50 °C ausgesetzt. Als Referenz dient eine nahezu wasserfreie IL [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], als auch *Millipore*<sup>®</sup> Wasser.

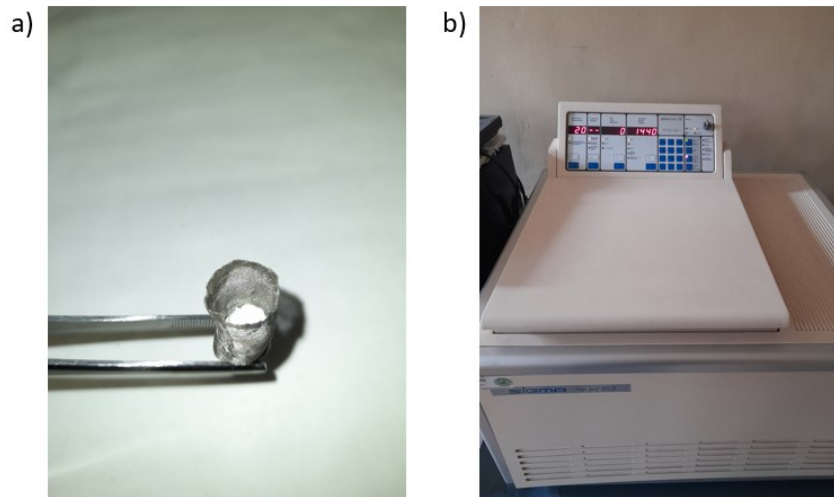


Abbildung 94: (a) Fotografie des Faserbreis in Nickelsieb vor dem Einsetzen in ein Zentrifugeneinsatz zur Bestimmung des Fluidrückhaltevermögens. b) Die für die Bestimmung des Fluidrückhaltevermögens verwendete *Sigma 3K-Laborzentrifuge*, bei 21°C für 10 min und einer Geschwindigkeit von 5000 U/min.

In Abbildung 95 werden die Ergebnisse der Papierproben, jeweils bei Raumtemperatur mit der gesättigten ionischen Flüssigkeit [HBET][NTf<sub>2</sub>] und der nahezu wasserfreien IL [BMIM][NTf<sub>2</sub>] ausgesetzt, dargestellt. Zudem wird die ionische Flüssigkeit [HBET][NTf<sub>2</sub>] und *Millipore*<sup>®</sup> Wasser bei 50 °C gequollen. Ziel dabei ist, den Einfluss der Temperatur auf das Quellverhalten hin zu analysieren.

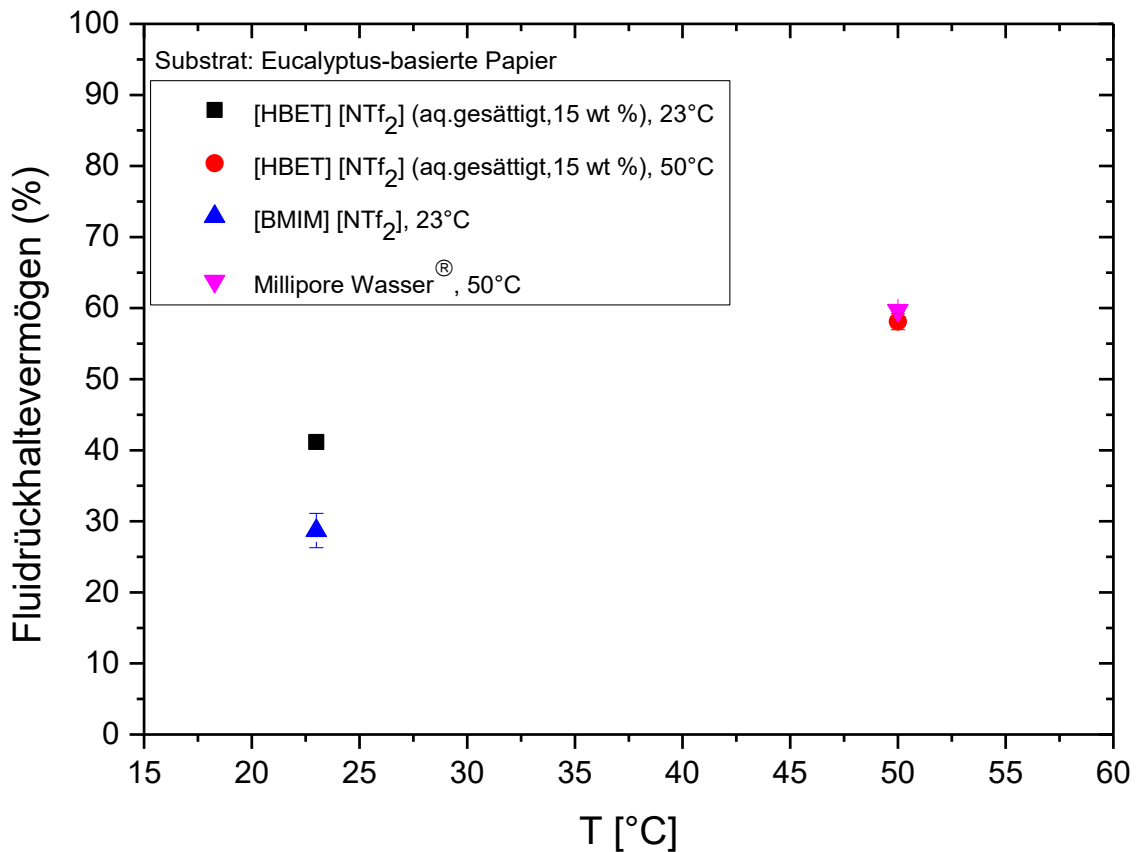


Abbildung 95 Fluidrückhaltevermögen als Funktion der Temperatur für [HBET][NTf<sub>2</sub>] und [BMIM][NTf<sub>2</sub>] als auch *Millipore*<sup>®</sup> Wasser; Substrat: Eucalyptussulfatzellstoff.

Das Fluidrückhaltevermögen korreliert sehr gut mit dem Porenvolumen der Fasern, beziehungsweise mit dem FSP. Hierzu ist nach *Carles* und *Scallan et al.* eine direkte Proportionalität zwischen den beiden Größen zu erkennen. Aus dem Graphen in Abbildung 95 ist in einem direkten Vergleich der beiden ionischen Flüssigkeiten bei Raumtemperatur zunächst zu erkennen, dass das Fluidrückhaltevermögen bei mit Wasser gesättigter [HBET][NTf<sub>2</sub>] um etwa 10 % größer ist.<sup>[154,156]</sup>

Hieraus kann darauf geschlossen werden, dass das in der ionischen Flüssigkeit vorhandene Wasser sich in die Fasern einlagert. Wohingegen die IL sich vielmehr auf der Faseroberfläche befindet und durch das Abschleudern entfernt werden kann. Dies lässt folglich auch auf ein besseres Quellverhalten der wässrigen IL schließen. Hierbei muss aber auch das zusätzliche saure Verhalten der IL miteinbezogen werden. Wird jedoch [HBET][NTf<sub>2</sub>] mit *Millipore*<sup>®</sup> Wasser bei einer Temperatur von 50 °C direkt verglichen. So ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass sich die beiden Fluide vom Quellverhalten aufgrund des beidseitigen wässrigen System stark ähneln. Zudem ist zu erkennen, dass die höhere Temperatur im Vergleich zu 23 °C eine Steigerung des Rückhaltevermögens bewirkt (Abbildung 96). Hierdurch wird auch die Quellwirkung verbessert. Dies hat wiederum Einfluss auf das

Porenvolumen. Dies würde im nächsten Schritt die zuvor bei höheren Temperaturen beobachtete niedrigere Fluidgeschwindigkeit erklären. Da die Poren im Papiergefüge durch das zunehmende Quellen der Fasern bei höherer Temperatur verringert werden, wird hierdurch durch Änderung der Porengröße auch direkt Einfluss auf den Fluidtransport genommen.<sup>[155]</sup>

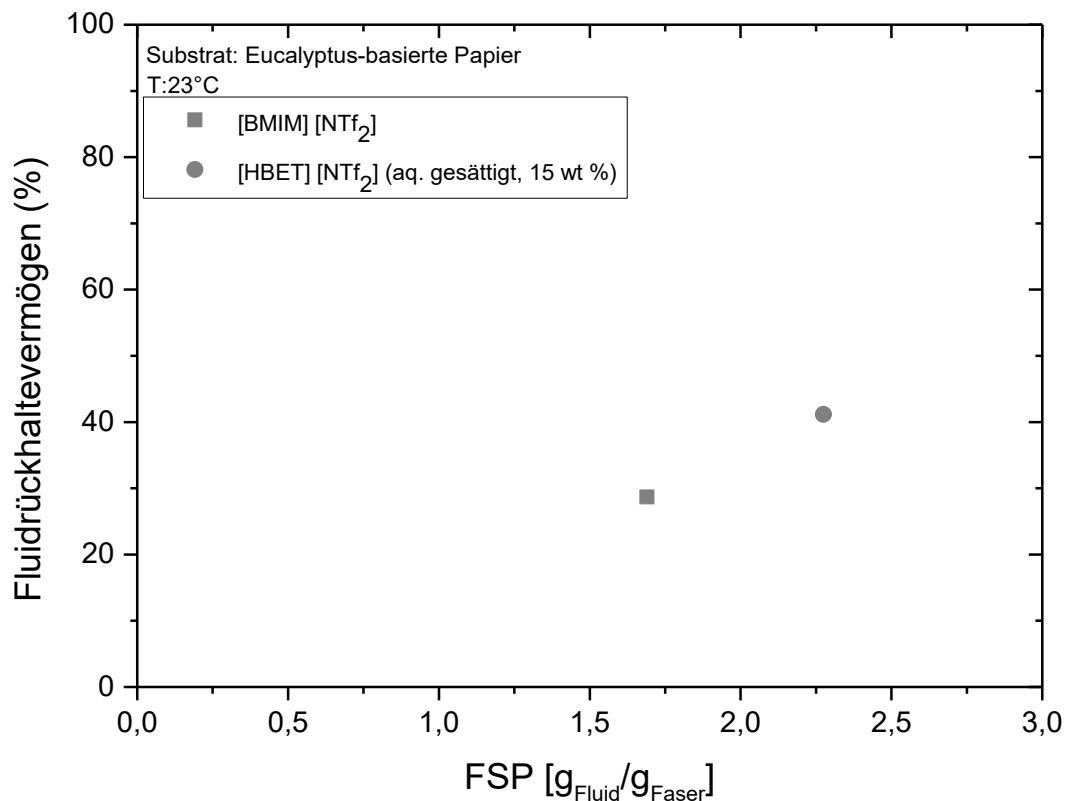


Abbildung 96: Zusammenhang zwischen Fluidrückhaltevermögen und Fasersättigungspunkt nach Carles und Scallan.<sup>[156]</sup>

Dieser Abschnitt der Analyse des Fluidrückhaltevermögens verfolgt zunächst das Ziel, ein besseres Verständnis für das Quellverhalten von Papier mit ionischer Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] zu erarbeiten. Bei den ersten Untersuchungen können bereits eine Reihe neuer Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- Im direkten Vergleich der beiden ILs bei Raumtemperatur ist zu beobachten, dass das Fluidrückhaltevermögen bei mit Wasser gesättigter [HBET] [NTf<sub>2</sub>] um etwa 10 % größer ist als bei der nahezu wasserfreien IL [BMIM] [NTf<sub>2</sub>]. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das in der IL vorhandene Wasser sich in die Fasern einlagert. Wohingegen die IL sich auf der Faseroberfläche befindet und

abgeschleudert werden kann. Dies lässt auch auf ein besseres Quellverhalten der wässrigen II schließen. Hierbei muss zusätzlich das saure Verhalten der II mit einbezogen werden.

- Im direkten Vergleich der wässrigen [HBET] [NTf<sub>2</sub>] mit *Millipore*<sup>®</sup> Wasser bei einer Temperatur von 50 °C, ist zu erkennen, dass sich die beiden Fluide vom Rückhaltevermögen ähneln. Hierdurch kann erneut die Quellung durch das vorhandene Wasser bestätigt werden.
- Zudem ist zu beobachten, dass die höhere Temperatur im Vergleich zu Raumtemperatur eine Steigerung des Rückhaltevermögens bewirkt. Hierdurch kann die Quellung bei höherer Temperatur erklärt werden, da nun das Rückhaltevermögen von der wässrigen [HBET] [NTf<sub>2</sub>] zunimmt. Dies hat wiederum Einfluss auf das Porenvolumen. Hierdurch könnte auch die zuvor bei höherer Temperatur beobachtete niedrigere Fluidgeschwindigkeit erklärt werden.

#### 6.4.4 Analyse der Retention von imprägnierten [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] Papieren

Um zu klären, inwieweit die Retention der Schwermetallionen von den Cellulosefasern im Papiergefüge beeinflusst werden kann, werden diese in direkten Kontakt gebracht. Hiermit soll überprüft werden, ob es möglich ist die Schwermetallionen von der Faser abzulösen. Im nächsten Schritt sollen diese Ionen mittels wässriger oder ionischer Flüssigkeit, durch das Papiergefüge transportiert werden.

Es soll so auch der Frage nachgegangen werden, ob die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Kapiteln, hier für einen Erklärungsansatz helfen können. Ziel ist es eine Aussage über die Effektivität der beiden eingesetzten Flüssigkeiten, für den Transport durch das Papiergefüge zu erhalten. Dagegen stehen die Adsorptionsvorgänge mit den Adsorptionsplätzen auf den Fasern, ausgehend von den funktionellen Gruppen auf den Fasern. Durch diese Analyse wird versucht die Interaktion mit dem Papiergefüge näher zu betrachten. Gerade die Anziehungskraft der ionischen Flüssigkeit sollte hier eingehender betrachtet werden.

Die Wechselwirkung zwischen dem Modellanalyten (Cu<sup>2+</sup>) und dem Fasernetzwerk, spielt bei der Retention eine entscheidende Rolle von zunächst auf dem Papier imprägnierten Analyten. Dazu muss der Modellanalyt in die entsprechende Phase (wässrig/IL) übergehen. Vor dem eigentlichen Retentionsversuch wird der Analyt auf das Papier aufgetragen und getrocknet. In der Abbildung 97 ist der zuvor präparierte Analyt, getrocknet auf dem Papier dargestellt.



Abbildung 97: Fotografische Aufnahme des eingetrockneten Analyten [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] vor dem eigentlichen Retentionsversuchs in der linken Bildhälfte. Die Fluidaufgabe wird jeweils mit [HBET][NTf<sub>2</sub>]/*Millipore*<sup>®</sup> Wasser durchgeführt.

---

Es wird gezielt die Retention an den Fasern untersucht. Es soll so gezeigt werden, ob oder inwieweit der Analyt von der ionischen Flüssigkeit oder auch von reinem *Millipore*<sup>®</sup> Wasser transportiert werden kann. Ziel ist es Rückschlüsse über die Interaktion zwischen Analyt und Faser zu ziehen. Es müssen dazu grundlegende Parameter, wie die Fluidgeschwindigkeit im Vorfeld evaluiert werden. Nachdem bereits der Einfluss der intrinsischen und extrinsischen Papierparameter im Kapitel 5 genauer untersucht wird. Im Folgenden wird der Einfluss des Fluids auf die Retention des Modellanalyten analysiert. Betrachtet wird dabei die Retention von Modellanalyten mit der ionischen Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>]. Diese besitzt ausschließlich geladene Ionen und ist deshalb auch interessant für die zu untersuchende Wechselwirkung. Diese unterscheidet sich grundlegend von dem weiteren eingesetzten Fluid, *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Wie beschrieben befindet sich der Analyt zunächst auf der trockenen Faser. Das Papiersubstrat wird dabei konstant gehalten. Hieraus sollen soweit möglich, Erkenntnisse zur Retention der Schwermetall-Modellanalyten in Papier unterschiedlicher Fluide erhalten werden. Untersucht werden, auf eine Breite von 5 mm zugeschnittene Papierstreifen ohne weitere Mikrostrukturierung oder chemische Behandlung im horizontalen Zustand. Für alle Retentionsversuche wird auf der einen Seite *Millipore*<sup>®</sup> Wasser verwendet, auf der anderen Seite mit (~ 15 wt%) Wasser versetzte, ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>]. Im Gegensatz zu den Untersuchungen der fluiden Phase mit reinem *Millipore*<sup>®</sup> Wasser können nun die Laufzeiten der verschiedenen Fluide nicht vernachlässigt werden. Bei ionischen Flüssigkeiten, wie [HBET] [NTf<sub>2</sub>] ändert sich maßgeblich die Viskosität im direkten Vergleich der beiden Fluide und hat so auch einen signifikanten Einfluss auf die Fluidgeschwindigkeit. Damit kann die Laufzeit bei beiden Fluiden in den durchgeführten Messreihen nicht mehr als konstant angesehen werden.

Untersucht werden, wie beschrieben zugeschnittene Papiere auf Basis von Eucalyptussulfatfasern mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup>. Die ermittelten R<sub>f</sub>-Werte und B<sub>v</sub>-Werte sind zum Vergleich für beide Fluide, des gleichen Analyten, in Abbildung 98 dargestellt. Im Folgenden wird zunächst auf das Retentionsverhalten bei zuvor eingetrockneten Analyten auf die Cellulosefasern eingegangen.



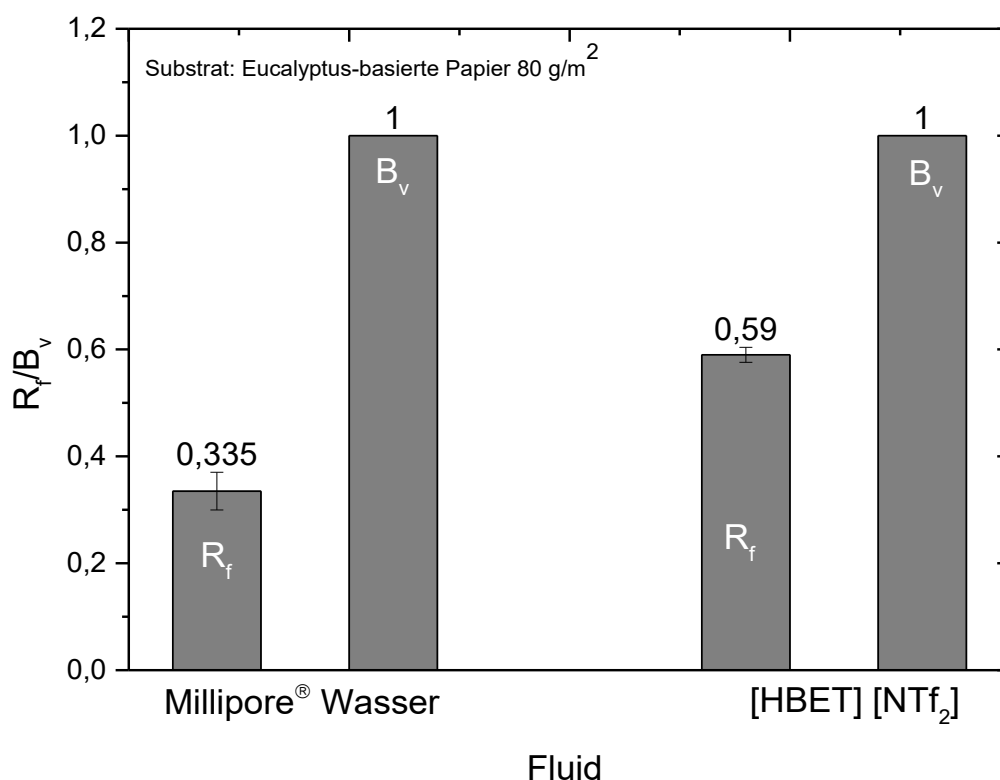


Abbildung 98: Retentionsfaktor ( $R_f$ ) und Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) in Abhängigkeit des Fluids. Die linken zwei Balken des Graphen stellen *Millipore*® Wasser dar, die rechten zwei Balken stellen die ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] dar; Papiersubstrat 80 g/m<sup>2</sup> Eucalyptussulfatzellstoff.

Wie im Graphen der Abbildung 98 zunächst zu erkennen ist, zeigen beide Versuche, dass es mit beiden Fluiden nicht zu einem vollständigen Ablösen des Analyten von der Faser kommt.

Ein direkter Vergleich der beiden Retentionsversuche, in Abhängigkeit der Flüssigkeiten, *Millipore*® Wasser und [HBET] [NTf<sub>2</sub>] ist dennoch anzuführen. Es fällt auf, dass die  $R_f$ -Werte im Rahmen der Fehler für die eingesetzte ionische Flüssigkeit einen höheren  $R_f$ -Werte als für *Millipore*® Wasser beobachtet werden kann. Dies etwa 1,8-mal höher als bei *Millipore*® Wasser. Dies lässt auf eine niedrigere Retention bei der ionischen Flüssigkeit schließen. Es zeigt aber auch, dass der Analyt besser von den Cellulosefasern desorbiert und von dem Eluat durch das Papiergefüge transportiert wird. Anhand beider Untersuchungen kann gezeigt werden, dass der positiv geladene Analyt nach einer Eintrocknung auf die Fasern, mutmaßlich durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Fasern und Schwermetallionen schwierig gelöst werden kann. Demnach auch unter erschwerten Bedingungen aufgrund dessen Wechselwirkung, durch das Papiergefüge ausgetragen werden kann. Dies zeigt sich auch daran, dass die Bandenverbreiterungen in beiden Fällen hoch, beziehungsweise gegen 1 konvergiert. Dies bedeutet explizit, dass der Analyt in beiden Fällen über die gesamte Strecke verteilt wird.

---

Dieser Abschnitt der Retentionsanalyse verfolgt zunächst das Ziel, ein besseres Verständnis der Prozesse von Schwermetallionen in ionischer Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] mit Papier zu erarbeiten. Bei den Untersuchungen können bereits neue Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- Es werden bei zuvor auf den Fasern eingetrocknetem Analyt (Cu<sup>2+</sup>) durchweg höhere Retentionswerte für [HBET] [NTf<sub>2</sub>] als mit Millipore® Wasser beobachtet. Dies lässt auf eine niedrigere Retention mit der IL schließen. Es zeigt aber auch, dass der Analyt besser von der Cellulosefaser desorbiert und von dem Eluat durch das Papiergefüge transportiert wird. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Schwermetallionen durch eine mutmaßlich stärkere elektrostatische Wechselwirkung besser von der Cellulose im Vergleich abgelöst werden kann. Es kann aber auch durch die bessere Lösefähigkeit für Schwermetallionen erklärt werden.
- Die Schwermetallionen können mit bei beiden Fluiden nicht vollständig abgelöst und durch das Papiergefüge transportiert werden. Dies kann auch durch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Carboxylgruppen der Fasern und den Schwermetallionen als Konkurrenz dazu erklärt werden, wodurch der Prozess der Adsorption und Desorption, bei eingetrocknetem Analyt eine wichtige Rolle einnimmt.

In dem vorliegenden Kapitel 6 wird die Retention von Schwermetallionen in Papier, während des kapillarkraftgetriebenen Fluidflusses untersucht. Dabei kann erfolgreich gezeigt werden, dass durch die gezielte Variation, als auch Modifikation der fluiden und soliden Phase der Transport des Modellanalyten gesteuert werden kann. Dabei kann so eine Grundlage geschaffen werden, papierbasierte elektrochemische Detektoren zu etablieren. Den Fokus auf die Aspekte der Sensitivität und Spezifität zu legen und weiter zu entwickeln als auch zu optimieren. Die Retentionsexperimente von Kupferionen dienen als erstes Modellsystem und soll so erste Erkenntnisse hinsichtlich des Transports im Papiergefüge hervorbringen. Zudem kann beobachtet werden, dass unter Einsatz von [HBET] [NTf<sub>2</sub>] im Vergleich zu reinem Wasser, es zu einer verbesserten Lösefähigkeit von Schwermetallen kommt. Dadurch werden die Schwermetallionen vermehrt durch das Papiergefüge transportiert.

---

## 7 Analyse des Extraktionsverhaltens von Schwermetallionen

---

In diesem Kapitel wird in einem ersten Schritt ein einfaches Extraktionsverfahren eingesetzt, bevor es im nächsten Schritt auf ein papierbasiertes System transferiert werden kann. Es sollen Schwermetallionen aus einer wässrigen Phase in eine Phase bestehend aus einer IL übergehen und anschließend analysiert werden. Als IL sollen [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] und [HBET] [NTf<sub>2</sub>] zum Einsatz kommen. Für die Analyse werden die Vorteile der ILs ausgenutzt. Für [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] wird die Eigenschaft ausgenutzt, dass diese bei Raumtemperatur mit Wasser nicht mischbar ist. Hingegen ist [HBET] [NTf<sub>2</sub>] mit Wasser mischbar. [HBET] [NTf<sub>2</sub>] weist jedoch eine UCST auf, die für die Extraktion interessant ist. Es wird zunächst angestrebt in der IL Phase Modellanalyten am Beispiel von Schwermetallionen via (UV-Vis) Spektroskopie nachzuweisen.

### 7.1 Einfluss der Verdunstung während des Zeitraums einer Extraktion (Normklima)

Zunächst wird der Einfluss der Verdunstung während des Zeitraums einer möglichen Extraktion innerhalb des Papiergefüges, in wässriger ionischer Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] näher betrachtet. Analog zu den vorangegangenen Experimenten werden unbehandelte Papiere (Eucalyptus), mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> verwendet. Dazu werden die Papiere in mit einer wässrigen Lösung aus [HBET] [NTf<sub>2</sub>] (15 wt % Wasser) getränkt, abgetupft und auf eine Petrischale in ein konstantes Klima (50 % rel. Luftfeuchte, 23 °C) überführt und ein möglicher Gewichtsverlust (Verdampfung von Wasser) über einen Zeitraum von ca. 4 Stunden beobachtet. Die Gewichtsänderung wird mittels einer digitalen Analysewaage erfasst.

Die Gewichtsänderung des gesamten mit wässriger IL benetzten Papiers, wird in (Abbildung 99) in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

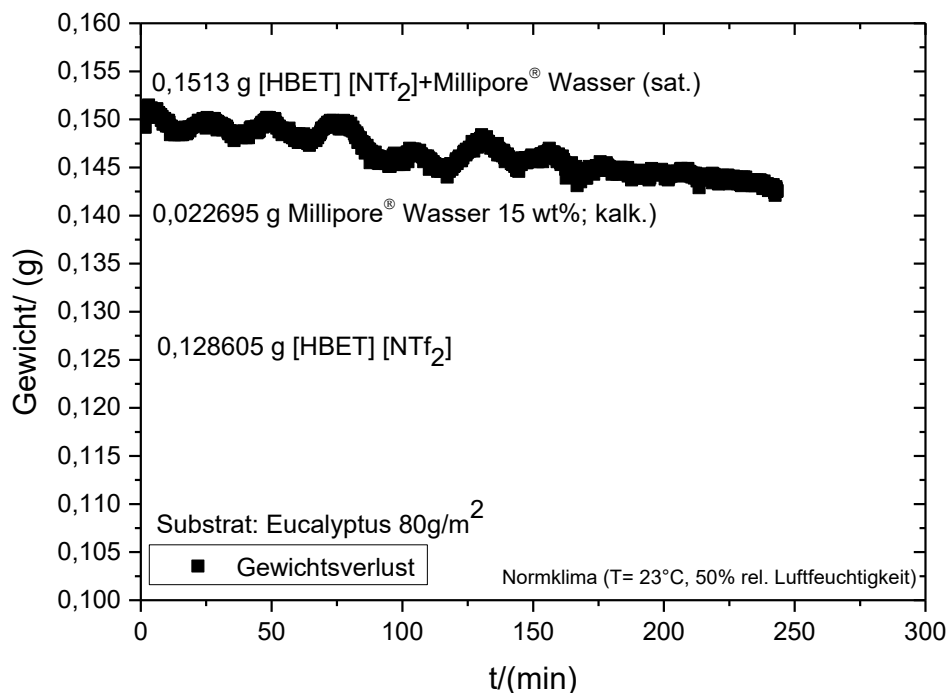


Abbildung 99: Gewichtsverlust eines mit gesättigter (wässriger) [HBET][NTf<sub>2</sub>] versetzten Eucalyptuspapier. Gewichtsermittlung findet dabei mittels Analysewaage statt und wird (unter Normklima 23 °C, 50% Luftfeuchte), als Funktion der Zeit dargestellt.

Abbildung 99 zeigt das Ergebnis der Messung, über einen Zeitraum von über 4 Stunden. In definierten Zeitabständen wird mit einer Software *Adam Du* der Analysenwaage das Gewicht digital erfasst. Hier ist zwar eine Gewichtsabnahme der Probe, durch mögliche Verdunstung zu erkennen. Die Verdunstung stellt sich jedoch wie in der Grafik in Abbildung 99 zu erkennen ist über ein sehr langes Zeitfenster vernachlässigbar dar.

Dieser erste Abschnitt der Analyse verfolgt zunächst das Ziel, die Verdunstung während einer möglichen Extraktion im Papiergefüge näher zu quantifizieren und zu überprüfen ob diese während einer Extraktion berücksichtigt werden muss. Bei den ersten Untersuchungen zur Verdunstung von einer wässrigen Lösung aus [HBET] [NTf<sub>2</sub>] (15 wt % Wasser) getränkten Papieren, kann bereits die Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- In einem Zeitraum von 4 Stunden ist ein vernachlässigbarer Gewichtsverlust der Eucalyptus-basierten Papierprobe zu beobachten. Für eine mögliche Extraktion im Papiergefüge bei Raumtemperatur kann die Verdunstung von Wasser als Störfaktor ausgeschlossen werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die IL bei Raumtemperatur einen niedrigen Dampfdruck besitzt.

## 7.2 Analyse von Schwermetallionen in ionischer Flüssigkeit [BMIM][NTf<sub>2</sub>]

Zur chromatischen Analyse eines Extraktionsprozesses von Schwermetallionen können Komplexbildner, wie Dithizon eingesetzt werden. Diese können eine Schwermetall-Spezies während des Prozesses, durch eine Farbänderung visualisieren (Abbildung 100). Bei einem Prozess bei dem sich das Absorptionsspektrum der Ausgangsspezies und der gebildeten Spezies unterscheidet, stellt sich in einem ersten Schritt die (UV-Vis) Spektroskopie als eine geeignete Methode zur Verfolgung dar. Wie bei den gängigsten Spektroskopiearten, wird die Abnahme der Intensität elektromagnetischer Strahlen beim Durchgang durch die zu messende Probe verfolgt. Bei der eingesetzten Spektroskopie, wird die Absorption von (UV)-Licht als auch für das menschliche Auge sichtbaren Wellenbereich (Vis) gemessen. Diese liegt im Wellenlängenbereich von etwa (200-800 nm). Damit eine Umwandlung der schwermetallfreien Spezies (grün) in eine schwermetallhaltige Spezies (rot) verfolgt werden kann, ist der Wellenbereich von  $\lambda = (350-700 \text{ nm})$  entscheidend um diesen Prozesse näher zu betrachten.<sup>[157]</sup>

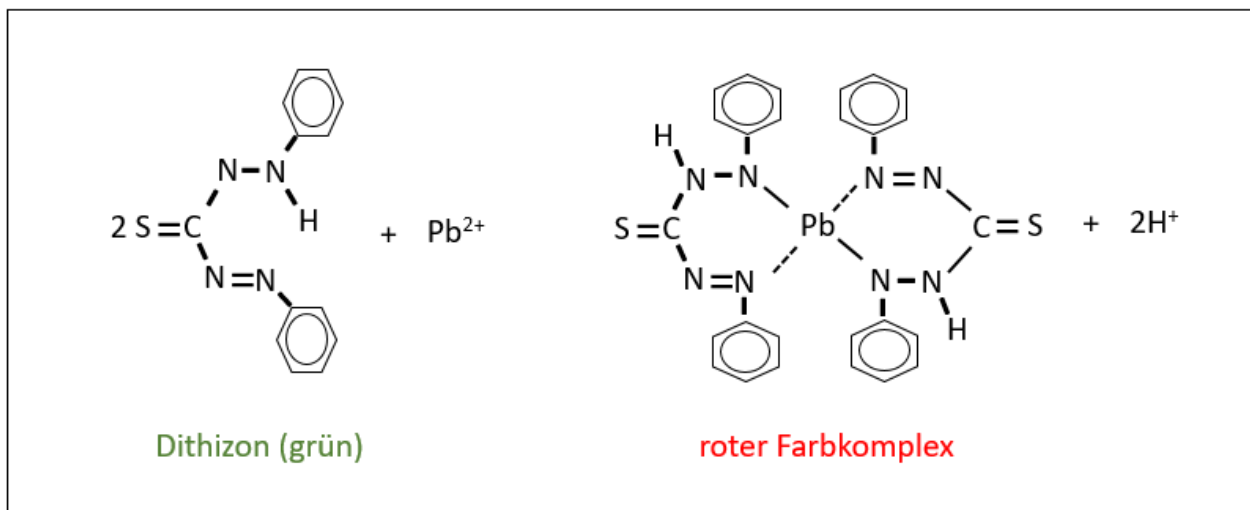


Abbildung 100: Schematische Darstellung der Komplexbildung von Dithizon mit einem Schwermetall ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Dabei wird ein roter Farbkomplex gebildet. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[158]</sup>

## 7.2.1 Detektion von Schwermetallionen in IL mittels (UV-Vis)- Spektroskopie

Zunächst soll ein erster Einblick und erste Erkenntnis der Extraktion von Schwermetallionen aus einer wässrigen in IL-Phase erhalten werden, bevor dies im nächsten Schritt im Papiergefüge angewendet werden soll. Dazu werden zunächst Untersuchungen in Lösung durchgeführt. Für ein besseres Verständnis der Farbänderung und damit einhergehend der Extraktion von Schwermetallionen in die IL-Phase, werden (UV-Vis)-Spektroskopiemessungen durchgeführt. Diese finden in der IL-Phase statt. Dazu wird die IL-Phase mit einem Komplexbildner (Dithizon) in einer Küvette gegeben. Diese mit einer wässrigen ( $\text{Pb}^{2+}$ )-Lösung überschichtet. Das entsprechende Analysefenster der Messung wird anhand eines Fotos der befüllten Küvette in Abbildung 101 dargestellt und mit einem rot markierten Bereich hervorgehoben.

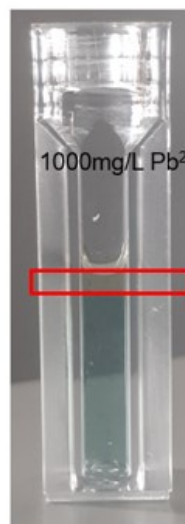


Abbildung 101: Fotografische Aufnahme einer Küvette mit einer Schwermetallkonzentration von 1000 mg/L  $\text{Pb}^{2+}$  Lösung der wässrigen Phase. In der unteren Phase befindet sich [BMIM]  $[\text{NTf}_2]$  mit dem Komplexbildner Dithizon. Zunächst ohne Bleiionen in grün dargestellt.

Für die eigentliche Analyse wird die entsprechende Küvette in die Probenkammer des (UV-Vis)-Spektrometers eingeführt. Der Strahlengang des Spektrometers befindet sich dabei in Höhe der Grenzfläche der beiden Phasen und strahlt in die IL-Phase ein. In der Grafik der Abbildung 102 sind die Ergebnisse der zeitlichen (UV-Vis)-Messung dargestellt. Die einzelnen Zeiten sind farblich entsprechend der jeweiligen Zeit hervorgehoben, dargestellt.

Bereits nach einem Zeitraum von etwa 20 min, kann eine signifikante Abnahme der Absorptionsbande bei etwa ( $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ ) beobachtet werden. Diese lässt wiederum Rückschlüsse auf die Bildung des Dithizon Komplexes mit Bleiionen schließen. Dabei verschiebt sich die Absorptionsbande bei etwa ( $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ ) mit zunehmender Zeit weiter. Nach etwa 90 Minuten ist ein Minimum der Absorptionsbande bei etwa ( $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ ) zu verfolgen.

Nach dieser Zeit ist die Absorption in diesem Bereich fast vollständig verschwunden. Hieraus kann darauf geschlossen werden, dass annähernd alle freien Ligandenplätze des Dithizons durch Blei-Ionen nun besetzt sind.

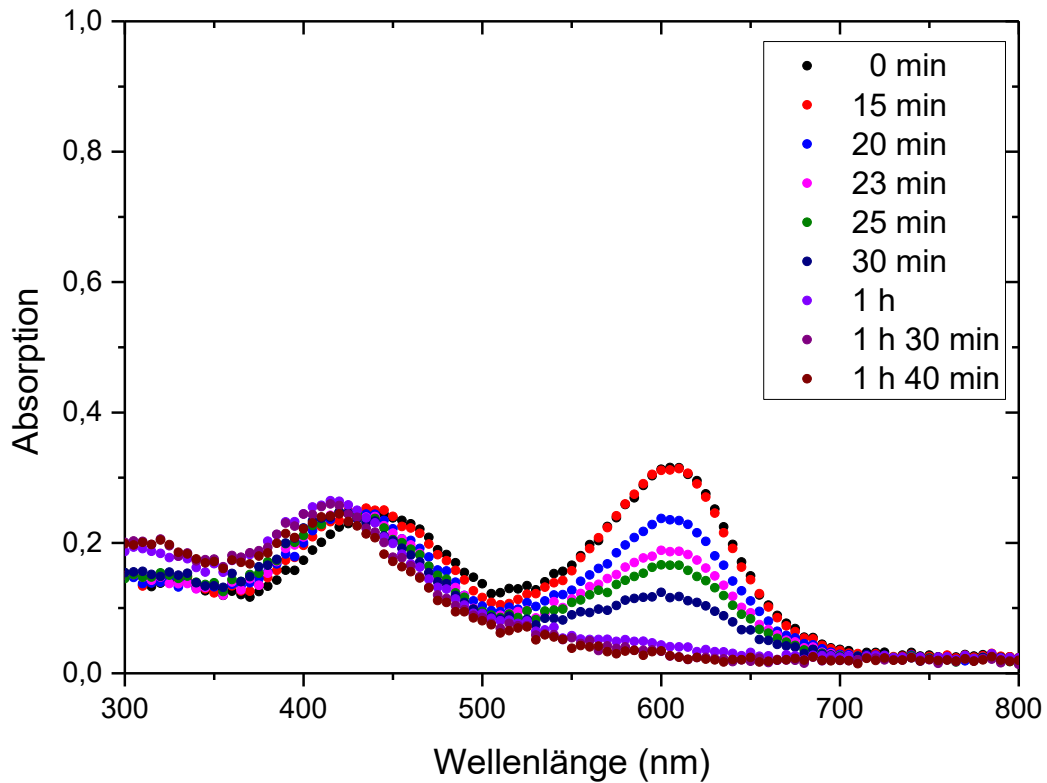


Abbildung 102: UV-Vis-Spektrum von Pb<sup>2+</sup> in der ionischen Flüssigkeit [BMIM][NTf<sub>2</sub>] mit Komplexbildner Dithizon, nach dem Kontakt mit einer Me<sup>2+</sup>-Lösung (1000 mg/mL)Pb<sup>2+</sup> in der wässrigen Phase.

Es kann zunächst festgehalten werden, dass die Extraktion von Schwermetallionen aus einer wässrigen, in eine IL-Phase mittels (UV-Vis)-Spektroskopie prinzipiell, wie zu erwarten, verfolgt werden kann. Demnach ist es geradezu Interessant zu überprüfen, ob dies auch innerhalb des Papiergefüges realisiert werden kann. So sollen im nächsten Abschnitt die Analysemethode innerhalb des Papiergefüges in den Fokus rücken.

## 7.2.2 Analyse von Schwermetallionen in IL-Phase im Papiergefüge mittels (UV-Vis)-Spektroskopie

Basierend auf dem ersten Verständnis der visuellen Verfolgung der Extraktion von Schwermetallen in Lösungen in Kapitel 7.2.1, wird nun auch das Substrat, Papier einbezogen. Dazu werden die zuvor durchgeführten (UV-Vis)-Spektroskopiemessungen, nun mit der ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] im Papiergefüge wiederholt. Da das Substrat Papier, welches sich zwischen der ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] befindet, die Absorption in den UV-Vis Bereich prinzipiell signifikant verschieben könnte, wird dies im ersten Schritt zunächst untersucht. Es soll überprüft werden ob oder inwieweit es zu einer Wechselwirkung zwischen dem in der Lösung befindlichen Substrat kommt. Dazu wird analog zu den vorangehenden Untersuchungen, das jeweilige Papier-Substrat in einer UV-Vis Küvette mit dem Umgebungsmedium [BMIM][NTf<sub>2</sub>] in Kontakt gebracht und vollständig benetzt. Der Versuchsaufbau wird im zuvor beschriebenen Zustand per UV/Vis-Spektroskopie vermessen. Die schrittweise durchgeführte Vorgehensweise der Messung mit Papier, wird mehrfach wiederholt. In Abbildung 103 sind die dazugehörigen UV/Vis-Spektren dargestellt, die die eingesetzten vollständig benetzten Papiere zeigen.

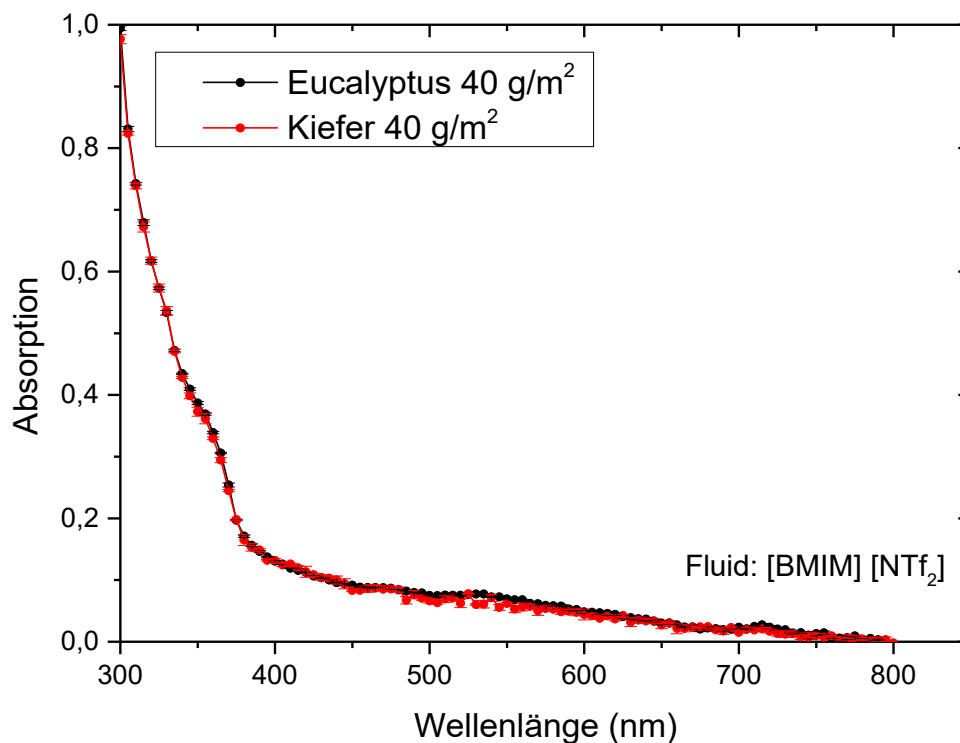


Abbildung 103: Ergebnis der Änderung der UV-Vis Spektren von ionischer Flüssigkeit [BMIM][NTf<sub>2</sub>] innerhalb von Papiersubstraten, unterschiedlichen Faserstoffs (Eucalyptus und Kiefersulfatfaserstoff, bei gleicher Grammatur von 40 g/m<sup>2</sup>). Die verschiedenen Farblinien stellen die UV-Vis Spektren der verschiedenen Faserstoffe Eucalyptus (schwarz) und Kiefer (rot) dar.



Es lässt sich aus den beiden UV-Vis Analyseergebnissen in Abbildung 103 zunächst ableiten, dass sich nach der Bestrahlung mit dem UV-Vis-Spektrometer im Bereich von 400-700 nm eine nur geringfügige Absorption für die Papiere zu erkennen ist. Die Absorption befindet sich in dem für die Detektion von Schwermetallionen entscheidenden Wellenlängenbereich durchweg unter ( $Abs. < 0,1$ ). Für die Verfolgung der Absorptionsbanden von Dithizon mit, als auch ohne Schwermetallionen, ist für eine erste qualitative Information, diese Absorptionsintensität im ausgewählten Wellenlängenbereich zu vernachlässigen.

Da die Komplexbildung zwischen dem Komplexbildner Dithizon und der Schwermetallionen  $Pb^{2+}$ , die Absorption in den UV-Vis Bereich verschieben kann. Wird die Absorption des gelösten Komplexes, in der  $Pb^{2+}$  Ionenlösung zunächst mit UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Für ein besseres Verständnis der Wechselwirkung zwischen dem Komplexbildner Dithizon und den Blei-Ionen ( $Pb^{2+}$ ) zu erhalten, wird dies analysiert.

In Abbildung 104 sind UV-Vis-Spektren unterschiedlicher Dithizon-Konzentration ( $c = 5-10$  mg/L) gelöst in ionischer Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], mittels Spektrometer aufgenommen, dargestellt.

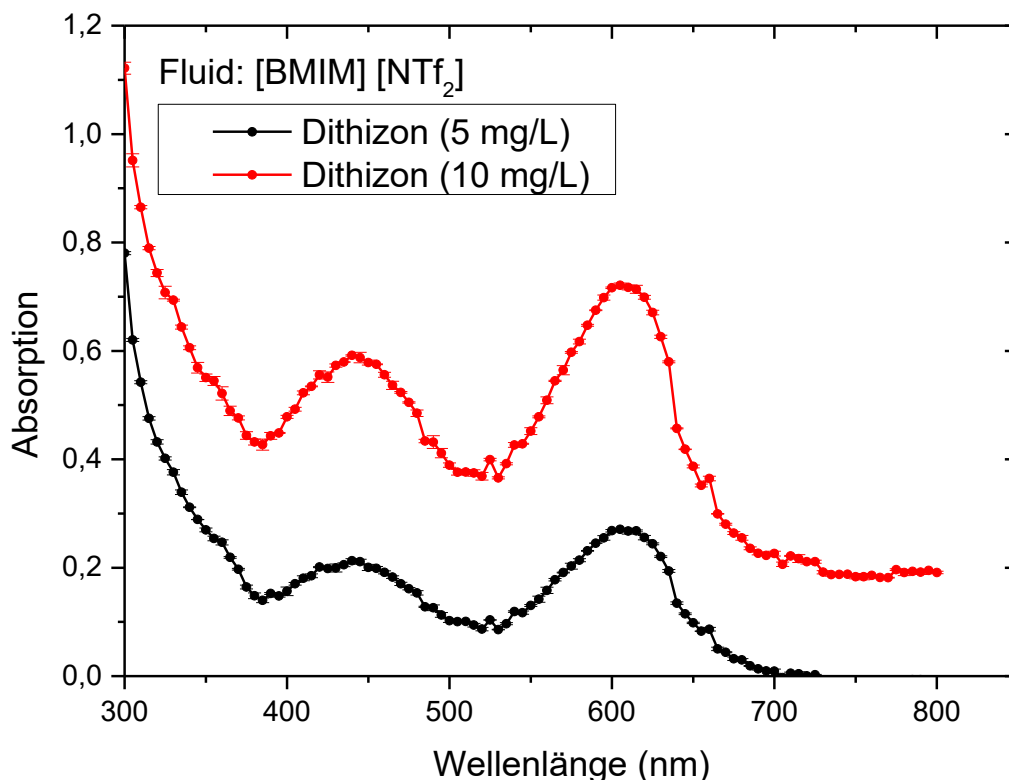


Abbildung 104: UV-Vis Spektren von [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], versetzt mit unterschiedlichen Konzentrationen an dem Komplexbildner Dithizon (5-10 mg/L).

Die gemessene Absorption bei  $\lambda_{max}$  (600 nm) liegt bei einer Dithizon-Konzentration ( $c = 10$  mg/L) bei etwa 0,75. Bei Erniedrigung der Komplexbildner-Konzentration (Dithizon,  $c = 5$  mg/L) ist die gemessene Absorption in diesem Wellenlängenbereich bei etwa 0,3. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass durch eine

---

Konzentration von Dithizon ( $c= 5 \text{ mg/L}$ ), gelöst in [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], noch eine unmittelbare Analyse des Komplexes, auch innerhalb des Papiergefüges (Abbildung 104) realisierbar ist.

Analog zu den beschriebenen Experimenten, wird die Schwermetallkonzentration innerhalb der IL-Phase [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] im Papiergefüge betrachtet. Dazu wird die ionische Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] mit verschiedenen Konzentrationen an Pb<sup>2+</sup>-Ionenlösung mit jeweils ( $c= 5 \text{ mg/L}$ ) Dithizon versetzt und unter vergleichbaren Messbedingungen durchgeführt. Hierdurch soll die Möglichkeit realisiert werden, eine lokale als auch konzentrationsabhängige Schwermetallanalyse, innerhalb des Papiergefüges realisieren zu können. Dies ist auch anhand der Fotografie in Abbildung 105 zu erkennen. Bei dem gezeigten Experiment handelt es sich um erste, „*proof of concept*“-Versuche. Dabei soll untersucht werden, ob es durch Variation der Konzentration an Schwermetallen, bei ansonsten gleicher Parameter möglich ist Konzentrationsänderung im Papier zu verfolgen. Die Detektion findet dabei während der Penetration im Papiergefüge statt.

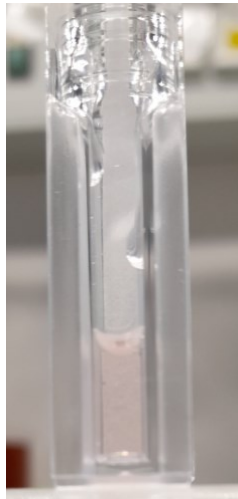


Abbildung 105: Fotografie des Messaufbaus für eine UV/Vis-Messung mit Fluid benetzten Papiersubstrat. Der Papierstreifen wird in einer UV/Vis-Küvette in eine Schwermetalllösung, definierter Konzentration an Schwermetallionen mit Dithizon versetzt, getaucht. Anschließend nach erfolgten kapillaren Flusses durch einen Papierstreifen, mittels Spektrometer analysiert.

In Abbildung 106 sind die aufgenommenen UV/Vis-Spektren, Dithizon in [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] gelöst in unterschiedlicher Konzentration an Pb<sup>2+</sup> ( $c=0-1 \text{ g/L}$ ) dargestellt. Das verwendete Papier-Substrat Eucalyptus mit einem Flächengewicht von  $40 \text{ g/m}^2$ , wird während der Analyse konstant gehalten.

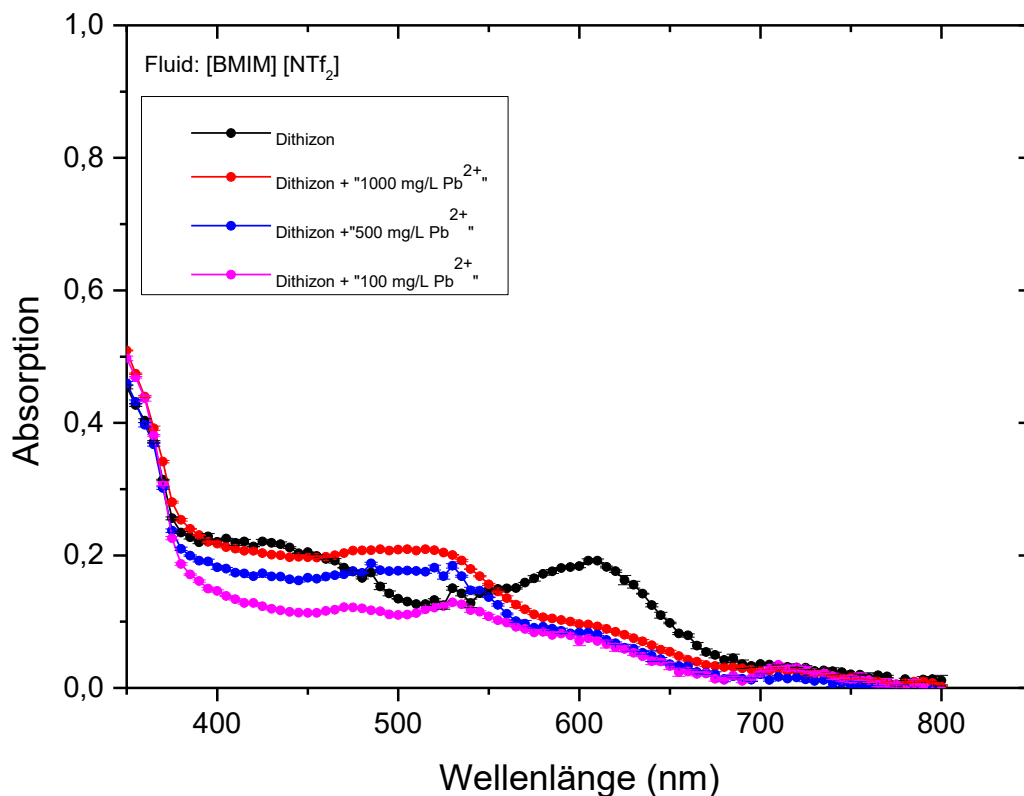


Abbildung 106: UV-Vis Spektren von 0 mg/L Pb<sup>2+</sup> (schwarzer Kurvenverlauf); 1000 mg Pb<sup>2+</sup> (roter Kurvenverlauf); 500 mg Pb<sup>2+</sup> (blauer Kurvenverlauf; 100 mg Pb<sup>2+</sup> (magenta Kurvenverlauf), Substrat Eucalyptus 40 g/m<sup>2</sup>, (Detektionslimit < 100 mg/L).

In Abbildung 106 ist für das ausgewählte Metallionen Blei, die jeweiligen UV/Vis-Spektren, verschiedener Konzentration gegenübergestellt. Zu beobachten ist eine Abnahme der Absorption bei Konzentrationsabnahme der Metallionen von 1000 mg/L bis 100 mg/L bei  $\lambda_{\max}$  (520 nm). Sofern die Konzentration der Bleilösung von 0 auf 1000 mg/L ansteigt, verschiebt sich die maximale Absorption von 600 nm auf 520 nm. Die Komplexbildung lässt sich also auch im Papiergefüge unter vergleichbaren Bedingungen realisieren. Zudem ist es möglich erfolgreich konzentrationsabhängig die Schwermetallionen zu verfolgen. Es sei hier noch erwähnt, dass aus den in Abbildung 106 durchgeführten UV/Vis-Experimenten, dennoch nur qualitative Informationen erhalten werden und es lediglich als Trend anzusehen ist. Für eine quantitative Analyse wird jedoch der Extinktionskoeffizient des Mediums benötigt, dieser ist jedoch unbekannt. Da eine quantitative Analyse in diesem Zusammenhang jedoch nicht das Ziel war, ist eine qualitative Aussage an dieser Stelle für das weitere Vorgehen ausreichend. Es lässt sich aus den Messungen ableiten, dass sich bei signifikanter Änderung der Konzentration, eine vergleichbare Änderung im Spektrum zu beobachten ist. Dies bei den Banden bei  $\lambda_{\max}$  (520 nm), die mit sinkender Konzentration von Schwermetallionen auch abnimmt. In Abbildung 106 stellt die

Bande der Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  (600 nm), bei einer Absorption von etwa 0,25 den noch Schwermetall-freien Komplexbildner dar.

Zusätzlich wird die Selektivität dieser Nachweismethode untersucht, damit der Stofftransport von verschiedenen Modellanalyten im Papier verfolgt werden kann. Als Referenz wird eine Cadmiumlösung ausgewählt. Die (UV-Vis)-Spektroskopiemessung wird vergleichbar, wie bei der obigen Bleilösung durchgeführt. Das Volumenverhältnis des Cadmiums und [BMIM] [NTf<sub>2</sub>]-Lösung ist mit 1000 mg/L entsprechend der Bleilösung. Die dazugehörigen UV-Vis Spektren sind in Abbildung 107 dargestellt.

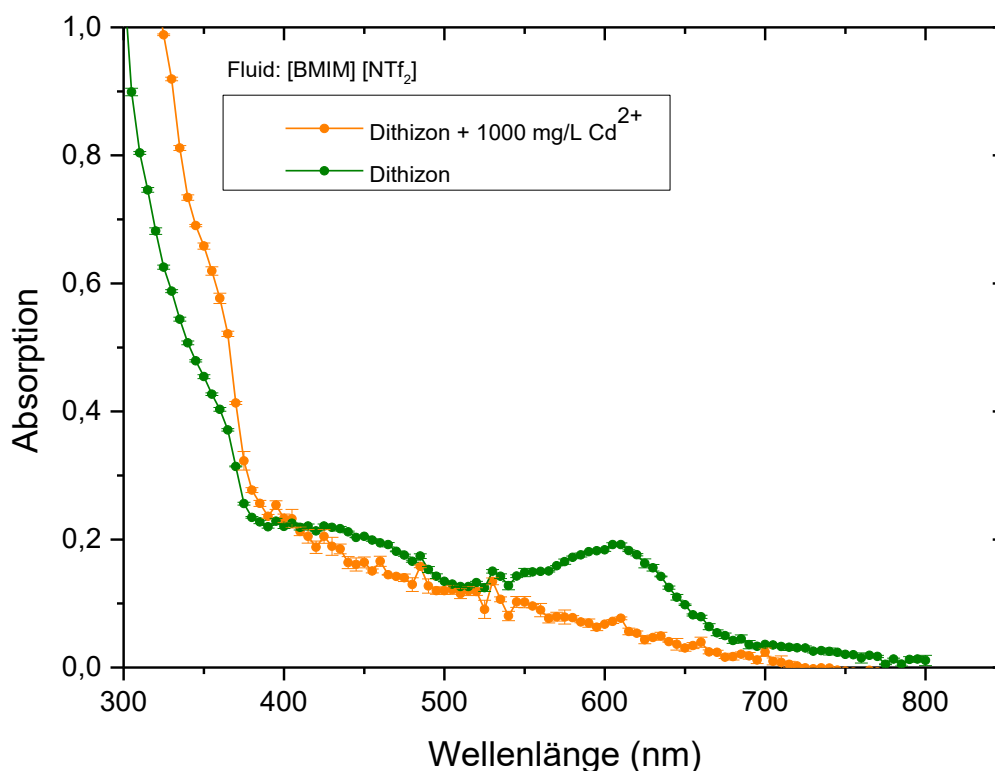


Abbildung 107 UV-Vis-Spektren von [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] im Papiergefüge (in Küvette) aufgenommen, mit variierender Konzentration an Cadmiumionen von (0-1000 mg/L).

Die maximale Absorptionswellenlänge des Dithizonkomplexes mit den Cadmiumionen der IL-Phase [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] beträgt etwa 400 nm für die gegebene Cadmiumkonzentration. Es ist eine Verschiebung der Wellenlänge zu niedrigen Wellenlängen zu erkennen. Zusätzlich wird die Abnahme des freien Dithizonkomplexes beobachtet. Demnach sind niedrigere Konzentrationen für Cadmiumionen mittels dieser Methode nicht realisierbar. Dies weist darauf hin, dass der Dithizon-Komplexbildner mit den Cadmiumionen ein Komplex bildet. Der wiederum in niedrigeren Wellenbereich als Blei detektiert werden kann. Der Nachweis von Cadmiumionen unter gleichen Bedingungen scheint somit mit diesem Ansatz ungeeignet zu sein. Für weitere Analysen ist dieser als

---

Modellanalyt somit auszuschließen. Es ist keine signifikant erkennbare Bande bei  $\lambda_{\max}$  zwischen (400-450 nm) im Vergleich zu Blei zu erkennen. Es kann dennoch eine entsprechende Selektivität aufgezeigt werden. Weitere niedrigere Konzentrationen aufzunehmen wird in diesem Fall verzichtet. Da das Licht im Bereich von 400-450 nm jedoch absorbiert wird, kann jedoch die qualitative Information erwähnt werden, dass die Spezies mit den Metallionen erfolgreich gebildet werden kann. Dies wird auch visuell durch die Farbänderung von orange bis gelb bei der Bildung des Komplexes beobachtet. Außerdem ist es von Interesse, den Einfluss der Ionenstärke der Lösung auf den Nachweis der Blei- als auch Cadmium-Ionen zu untersuchen. Dabei kann erfolgreich die Beziehung zwischen der Bleiionen-Konzentration und  $\lambda_{\max}$  in Abbildung 106 aufgebaut werden. Die maximale Absorptionswellenlänge  $\lambda_{\max}$  nimmt mit zunehmender Bleiionenkonzentration ab, bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Die in Abbildung 106 dargestellten Ergebnisse der durchgeführten Messungen kann für eine spätere erste Quantifizierung von Bleiionen in unbekanntem Lösungen im Papiergefüge zu verfolgen, verwendet werden. Das System weist dabei eine Empfindlichkeit von etwa 100 mg/L in der eingesetzten IL [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], für den reinen Nachweis von Bleiionen auf. Die Sensitivität steht im ersten Schritt nicht in Fokus, sondern vielmehr eine Methode neu aufzusetzen, mit der es in einem ersten Schritt möglich ist Schwermetallionen im Papiergefüge zu verfolgen. Beziehungsweise sogar während des Fluidflusses im Papier detektieren zu können. Diese ersten Erkenntnisse können dazu dienen in weiteren Schritten Schwermetallionen im Papiergefüge lokal zu detektieren und später das System auf eine elektrochemische Methode zu transferieren, um die gewünschten Detektionsgrenzen realisieren zu können.

Dieser erste Abschnitt der (UV-VIS) Analyse verfolgt zunächst das Ziel, die Detektion von Schwermetallionen im Papiergefüge qualitativ zu überprüfen ob diese Detektion im Papiergefüge zu realisieren ist und für eine Extraktion später eingesetzt werden kann. Bei den ersten (UV-VIS) Untersuchungen mit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] können bereits einige Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- Die eingesetzten Papiere aus Eucalyptus- und Kiefernulfatfasern (40 g/m<sup>2</sup>) weisen im gemessenen Wellenlängenbereich eine geringfügige Absorption auf. Diese geringe Absorption kann durch den Einsatz von Papiere mit einem geringen Flächengewicht erklärt werden. Durch das niedrige Flächengewicht weisen sie so eine hohe Transparenz auf. Pro Fläche sind weniger Fasern vorhanden, die eine Absorption hervorrufen können. Im entscheidenden Wellenlängenbereich für die Detektion von Pb<sup>2+</sup> ist diese Absorption zu vernachlässigen.
- Konzentrationsabhängige (0,1-1 g/L) Pb<sup>2+</sup>-Messungen sind mit Dithizon als Komplexbildner im Papiergefüge möglich, Cadmium wird auch erfolgreich bei hohen Konzentrationen (1 g/L) erfolgreich im Papiergefüge möglich. Die erfolgreichen konzentrationsabhängigen durchgeführten Messungen können dadurch erklärt werden, dass das Papiergefüge die Komplexbildung nicht hindert und der Komplex mit Pb<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> im Papiergefüge entstehen kann.

---

### 7.3 Analyse von Schwermetallionen [CuNTf<sub>2</sub>] in IL-Phase [HBET] [NTf<sub>2</sub>] mittels (UV-Vis)-Spektroskopie

Da die Komplexbildung zwischen Dithizon und Schwermetallionen, die Absorption der gebildeten Komplexe in den (UV-Vis) Bereich verschieben kann, wird im Kapitel 7.2 zunächst die Absorption der in der Lösung befindlichen Bleiionen mittels (UV-Vis)-Spektroskopie untersucht. Ziel dabei ist es, die Wechselwirkung zwischen dem Komplexbildner und den Bleiionen zu verstehen. Mit dieser Methode soll überprüft werden, ob es möglich ist Schwermetallionen, im Papiergefüge detektieren zu können. Mit der IL-Phase [HBET] [NTf<sub>2</sub>] wird wie zuvor für die IL-Phase [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] ein vergleichbarer Ansatz verfolgt. Es wird nun Kupfer als Metallionen eingesetzt. Als Gegenionen wird [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> verwendet, welches in der IL-Phase gelöst ist. Hierdurch soll ein Anionentausch möglichst vermieden werden. Da die eingesetzte ionische Flüssigkeit einen sauren Charakter aufweist, ist es nicht möglich einen Komplexbildner, wie Dithizon einzusetzen. Der vorliegende Komplexbildner kann in einem sauren Milieu, wie es bei [HBET] [NTf<sub>2</sub>] vorliegt, nicht komplexieren. Die vorliegenden Analysen werden entsprechenden mit Kupferionen weitergeführt. Da es mit dem vorliegenden Salz auch möglich ist, dies in der wässrigen IL-Phase via (UV-Vis)-Spektroskopie zu verfolgen.

#### 7.3.1 Analyse von Schwermetallionen am Modellanalyten [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] in wässriger Phase mittels (UV-Vis)-Spektroskopie

Für ein Verständnis der Farbänderung und damit einhergehend der Konzentrationsänderung von Schwermetallionen zu erhalten werden die nachfolgenden Untersuchungen durchgeführt. Für die folgende Messreihe wird der Modellanalyt Cu<sup>2+</sup> eingesetzt. Es werden dazu (UV/Vis)-Messungen der wässrigen Lösung durchgeführt. Die Farbänderung des Kupfers in wässriger Lösung ist bei entsprechend hoher Konzentration mit bloßem Auge sichtbar. Da in nachfolgenden Kapitel das Extraktionsvermögen von Schwermetallionen von wässriger Lösung in ionischer Lösung näher betrachtet werden soll, wird zunächst die Konzentrationsänderung in wässriger Lösung verfolgt. Dazu werden unter den zuvor beschriebenen Messbedingungen eine Reihe an Kupfer-Ionen Konzentrationen mittels (UV-Vis)-Spektroskopie analysiert. Die Absorptionsspektren werden in der Abbildung 108 dargestellt. Aus dem Graphen der Abbildung 108 ist jedoch auch zu erkennen, dass es aufgrund des Wechsels des zu analysierenden Schwermetallion in Form des eingesetzten Kupfersalzes zu einer starken Verschiebung der Absorptionsmaxima zu größeren Wellenlängen kommt. Hierbei werden die entsprechenden Absorptionsmaxima an die Grenzen des (Vis)-Messbereichs des Spektrometers verschoben. Die so erhaltenen Spektren, aufgenommen mit gleichen Lösungsmittel, können dennoch miteinander verglichen werden. Hieraus sollen erste Erkenntnisse gezogen werden, ob sich Kupferionen für die konzentrationsabhängige Messung im Papiergefüge, ohne den Einsatz von Komplexbildner eignet. Die

Konzentration der Kupferionen in der wässrigen Phase wird von 0 bis 100 mg/mL eingestellt und jeweils vermessen.

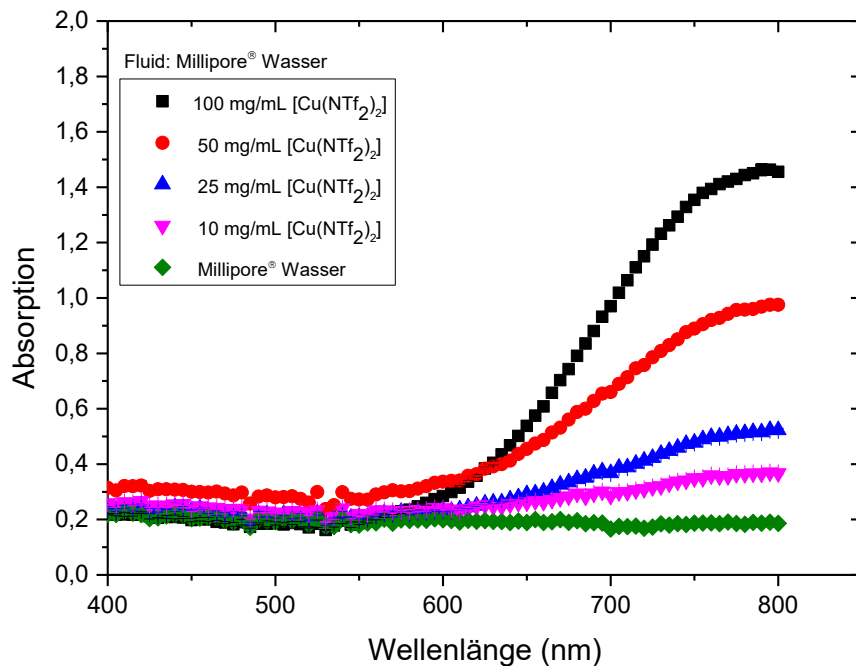


Abbildung 108: Graphische Darstellung von (UV/Vis)-Spektren einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von  $\text{CuNTf}_2$  (0-100 mg/mL). Auftragung der Änderung der Absorption als Funktion der Wellenlänge(nm).

Aus der Abbildung 108 ist zu erkennen, dass mit zunehmenden Anstieg der Kupferionenkonzentration, auch die zu erwartende Änderung der Absorption eintritt. Es wird ein Anstieg der Absorptionsbande bei einem Maximum im langwelligen Bereich bei etwa  $\lambda_{\text{max}} = 800 \text{ nm}$  beobachtet. Mit dem gleichen Aufbau wie zuvor mit einem Komplexbildner für  $\text{Pb}^{2+}$  ist es nun möglich, Metallionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ) verschiedener Konzentration in wässrigen Lösung zu detektieren. Es wird dabei keine Komplexbildung, wie zuvor bei  $\text{Pb}^{2+}$  benötigt. Diese Analyse sollte zunächst dazu dienen, Konzentration vor und nach einer möglichen Extraktion im Papiergefüge ermitteln zu können, indem jeweils vorher und nachher die Konzentration in der wässrigen Phase analysiert wird. Dies dient als Ausgangspunkt für die Verfolgung des Stofftransports bei niedrigen Konzentrationen, sowohl vor als auch nach der Extraktion. Dabei sollen die Schwermetallionen von einer wässrigen in eine IL-Phase überführt werden. Entsprechend in der IL-Phase im Anschluss detektiert werden, um so eine erste Aussage über das Extraktionsverhalten treffen zu können.

### 7.3.2 Analyse von Schwermetallionen am Modellanalyten $[CuNTf_2]$ in IL-Phase $[HBET][NTf_2]$ mittels (UV-Vis)

Es ist im nächsten Schritt von großem Interesse, gerade den Einfluss der Ionenstärke der verwendeten IL-Phase, auf den Nachweis von  $Cu^{2+}$  zu untersuchen. Dazu wird die (UV-Vis)-Spektroskopie erneut eingesetzt und wie zuvor unter Verwendung einer Konzentrationsreihe an Analyten durchgeführt.

Basierend auf dem Verständnis des  $Cu^{2+}$  Analyten unter wässrigen Bedingungen werden die Untersuchungen mit der IL-Phase  $[HBET][NTf_2]$  mit einer Konzentrationsreihe an Analyt wiederholt. In einem wässrigen System von dem  $Cu^{2+}$  Analyten, kann bereits eine erste konzentrationsabhängige Analyse realisiert werden. Nun soll überprüft werden, ob dies auch mit der IL-Phase  $[HBET][NTf_2]$  wiederholt werden kann.

Ziel sollte es sein, eine erste Aussage über die Konzentration von Metallionen in der IL-Phase treffen zu können. Gerade nach einer Extraktion ist diese Kenntnis über die Konzentration an Analyten in der IL-Phase wichtig zu bestimmen, damit die Extraktionsfähigkeit der IL-Phase beurteilt werden kann.

In Abbildung 109 werden die Absorptionsspektren, aufgenommen in  $[HBET][NTf_2]$  dargestellt. Dazu wird die Konzentration des  $Cu^{2+}$  Analyten zwischen 12,5 bis 50 mg/mL vermessen.

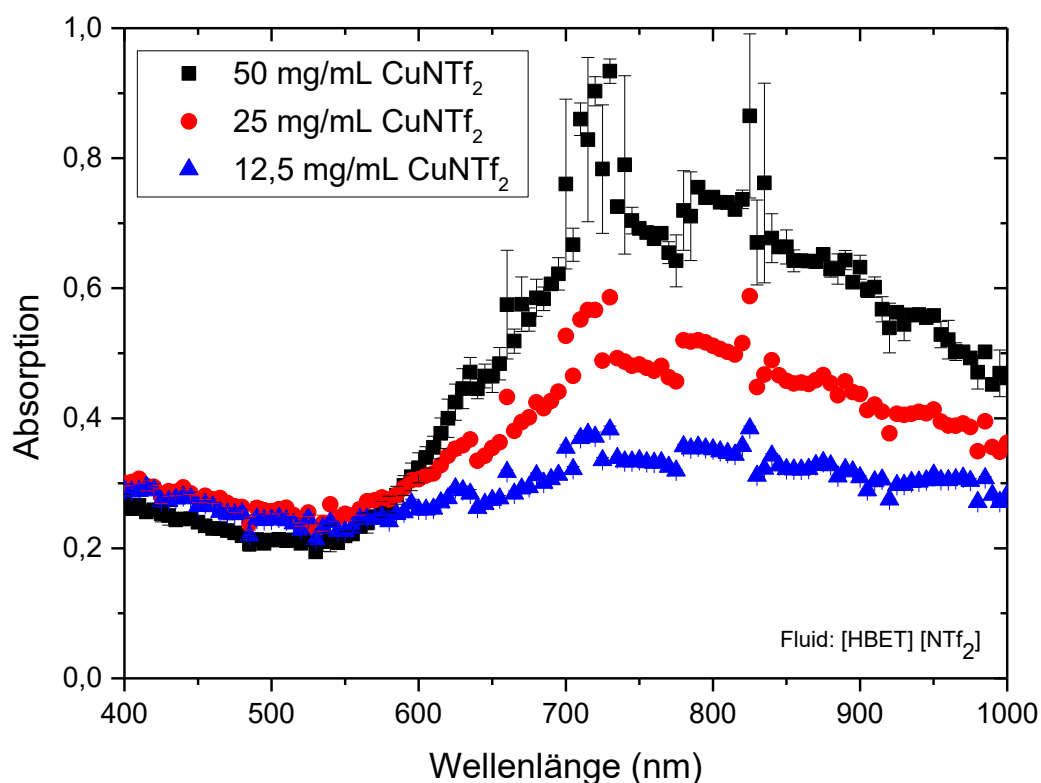


Abbildung 109: Graphische Darstellung von UV/Vis-Spektren einer IL-Phase  $[HBET][NTf_2]$  mit Konzentrationen von  $CuNTf_2$  (12,5-50 mg/mL). Auftragung der Änderung der Absorption als Funktion der Wellenlänge.



---

Die Konzentration von  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen in der IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] wird anhand von (UV-Vis)-Spektren verfolgt. Dazu werden wässrigen Lösungen, Konzentrationen an Kupferionen mit ionischer Flüssigkeit bereitet und untersucht. Wie zu erwarten, kann ein Shift im Absorptionsmaximum bei etwa  $\lambda_{\text{max}}=750$  nm beobachtet werden. Abbildung 109 verdeutlicht auch, die Änderung des Absorptionsmaximums in diesem Falle. Hierdurch kann die Änderung der Konzentration an  $\text{Cu}^{2+}$  prinzipiell verfolgt werden. Es ist auch zu beobachten, dass sich im Falle der eingesetzten ionischen Flüssigkeit, die Absorptionsbanden nicht homogen zeigen und die Absorptionsmaxima schwer zu erkennen sind. Dadurch ist eine spätere quantitative Aussage schwierig zu treffen. Die elektrostatische Wechselwirkung der IL-Phase untereinander und mit dem Analyten als mögliche Ursache aufzuführen. Dies entspricht auch den Erwartungen, dass sich mit zunehmender Anzahl an Metallionen, auch die elektronische Struktur des Mediums ändert. Wodurch auch die Absorption in diesem Wellenbereich deutlich stärker ausfällt, da sich die Umgebung der ionischen Flüssigkeit zwangsläufig ändert. Die Ergebnisse der in ionischer Flüssigkeit durchgeführten (UV-Vis)-Messungen bestätigen auch die Ergebnisse der wässrigen Lösung. Jedoch ist eine durchweg deutlich stärkere Absorption aufgrund der verschiedenen elektronischen Struktur zu verzeichnen.

Dieser Abschnitt der (UV-VIS) Analyse verfolgt zunächst das Ziel, die Detektion von  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  in wässriger Lösung als auch in der IL [HBET][NTf<sub>2</sub>] zu realisieren. Bei den ersten (UV-VIS) Untersuchungen mit  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  können bereits einige Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- $\text{Cu}^{2+}$  Ionen können erfolgreich in wässriger als auch in [HBET][NTf<sub>2</sub>] mit (UV-VIS)-Spektroskopie verfolgt werden. Für wässrige Lösungen können Konzentrationen zwischen 10-100 mg/mL detektiert werden für [HBET][NTf<sub>2</sub>] 12,5-50mg/mL. Die Streuung der Messwerte der Banden kann dadurch erklärt werden, dass das zu messende Medium mit IL eine höhere elektrische Ladung als das eingesetzte Wasser aufweist. Die starke Verschiebung der Absorptionsmaxima an die Grenzen des (VIS)-Messbereichs kann mit der Ladungsverschiebung erklärt werden. Diese ist umso größer, je höher die elektrische Polarisierbarkeit ist.

#### 7.4 Analyse von Schwermetallionen am Modellanalyten [CuNTf<sub>2</sub>] in IL-Phase [HBET] [NTf<sub>2</sub>] im Papiergefüge mittels (UV-Vis)

Analog zu den beschriebenen Analysen, aufgenommen in der ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], soll nun die Schwermetallkonzentration in der IL-Phase [HBET] [NTf<sub>2</sub>], im Papiergefüge näher untersucht werden. Dazu wird die IL-Phase [HBET] [NTf<sub>2</sub>] anhand einer Konzentrationsreihe an Cu<sup>2+</sup> Analyten weitergeführt. Andere Parameter wie Temperatur und Versuchsaufbau werden stets gleich gehalten und unter diesen Messbedingungen jeweils die (UV-Vis)-Messungen durchgeführt. Ziel soll es sein eine lokale als auch konzentrationsabhängige Schwermetallanalyse innerhalb des Papiergefüges mit der IL-Phase [HBET] [NTf<sub>2</sub>] zu realisieren. In Abbildung 110 wird der Versuchsaufbau gezeigt, mit dem die Schwermetallkonzentration innerhalb des Fluidflusses mittels (UV-Vis)- Spektroskopie analysiert werden soll.<sup>[97]</sup>



Abbildung 110: Fotografie des Messaufbaus für eine (UV/Vis)-Messung innerhalb des Papiergefüges. Küvette (links) zeigt ein Papierstreifen, getränkt mit einer Cu<sup>2+</sup> haltigen IL-Phase bestehend aus [HBET] [NTf<sub>2</sub>], rechts zeigt als Referenz ein mit bloßer ionischen Flüssigkeit[HBET][NTf<sub>2</sub>], getränkten Papierstreifen. Hierbei wird ein mit Copolymer PMMA-co-MABP-modifizierter Papierstreifen in einer (UV/Vis)-Küvette in zuvor bereitete Kupfer(Cu<sup>2+</sup>)-Lösung(Lösungsmittel:[HBET][NTF<sub>2</sub>] getaucht, definierter Konzentration an Kupferionen. Anschließend nach entsprechendem kapillaren Flusses durch einen Papierstreifen, mittels Spektrometer analysiert.

Die dazugehörigen Ergebnisse der durchgeführten UV-Vis Messung wird in der Grafik in Abbildung 111 dargestellt.

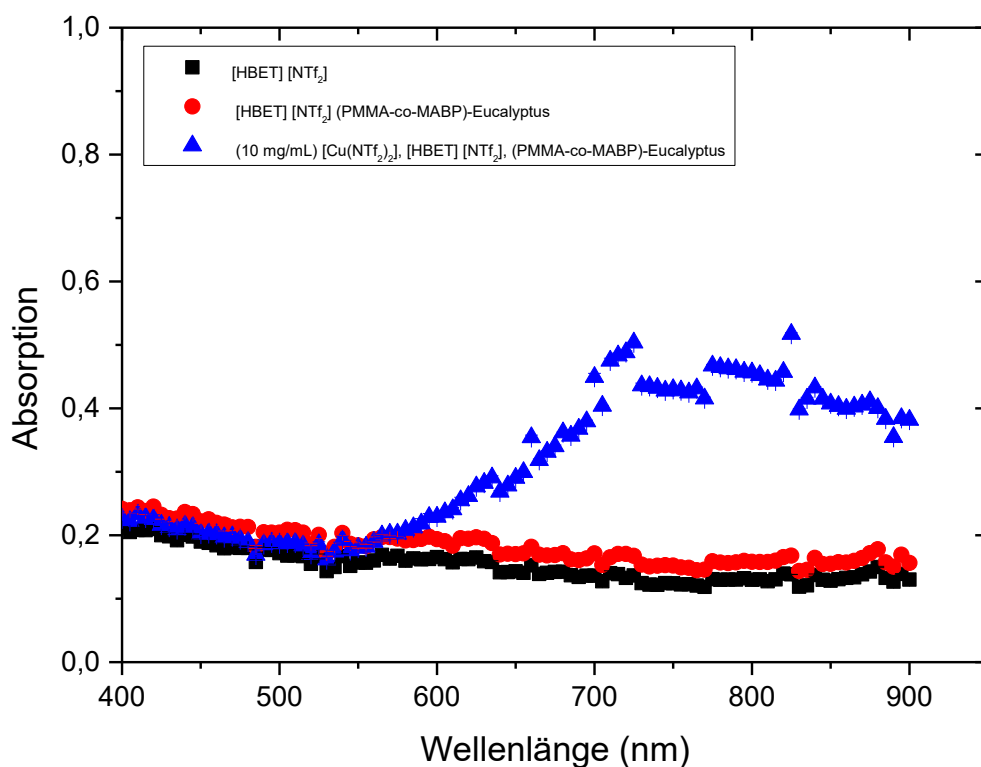


Abbildung 111: UV-Vis-Spektren von [HBET] [NTf<sub>2</sub>] im PMMA-co-MABP-modifizierten Papiergefuge (in Kuvette) aufgenommen (roter Kurvenverlauf), mit (c= 10 mg/mL) CuNTf<sub>2</sub> (blauer Kurvenverlauf) gleicher Grammatur Eucalyptusfaserstoff von 80 g/m<sup>2</sup> und als Referenz ausschließlich eine Messung mit der reinen ionischen Flüssigkeit [HBET][NTf<sub>2</sub>].

Aus der Abbildung 111 ist zunächst zu erkennen, dass es bei der Verwendung der ionischen Flüssigkeit sowohl im bulk als auch im Papiergefuge zu keiner erhöhten Absorption im Bereich von 500 nm bis 900 nm kommt. Die Absorption der reinen Flüssigkeit liegt, für die Messung der Schwermetallionen interessanten Messbereich durchweg unter 0,2, dies ist auch im Papiergefuge zu beobachten. Ein signifikanter Unterschied in der Absorption von reiner ionischer Flüssigkeit im Papiergefuge zu der mit Cu<sup>2+</sup> Ionen vorhandenen Probe ist zu erkennen. Dies lässt einen ersten Hinweis zu, dass ein quantitativer Nachweis von Cu<sup>2+</sup> -Ionen auch hier im Papiergefuge in der ionischen Flüssigkeit [HBET][NTf<sub>2</sub>] grundsätzlich realisiert werden kann. Dadurch kann der Modellanalyt in einem ersten Schritt, lokal bei niedrigen Schwermetallkonzentrationen im Papiergefuge verfolgt werden.

Dieser Abschnitt der (UV-VIS) Analyse verfolgt zunächst das Ziel, die Detektion von [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] innerhalb des mit Copolymer modifizierten Papiergefuges mit [HBET][NTf<sub>2</sub>] zu realisieren. Bei den ersten (UV-VIS) Untersuchungen mit [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] können bereits einige Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- Im modifizierten Papiergefuge kann erfolgreich [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit [HBET][NTf<sub>2</sub>] mittels (UV-VIS) Spektroskopie nachgewiesen werden. Es kann bei der Verwendung der ionischen Flüssigkeit sowohl im

---

bulk als auch im Papiergefüge eine erhöhte Absorption im Bereich von 500 nm bis 900 nm beobachtet werden. Die erhöhte Absorption kann dadurch erklärt werden, dass die IL im Vergleich zur wässrigen Lösung eine höhere Ionenstärke besitzt und die Ladung auch einen Einfluss auf  $\text{Cu}^{2+}$  haben kann.

## **7.5 Extraktion von Schwermetallionen im Papiergefüge mit IL [HBET][NTf<sub>2</sub>] und Auftrennung von Fluidgemischen während des Stofftransports**

In diesem Kapitel werden in einem ersten „*proof of concept*“ Versuch die wässrige Phase nach erfolgter Extraktion einer Schwermetalllösung von der IL-Phase möglichst abgetrennt. In einer Separation im Papiergefüge sollen die beiden Phasen getrennt, damit Schwermetallionen lediglich in der IL-Phase detektiert werden können. Hier ist es von großem Interesse die Vorzüge der IL-Phase für die elektrochemische Detektion zu nutzen.

Hierbei muss zunächst ein Messaufbau realisiert werden. Dieser Messaufbau muss eine Extraktion im Papiergefüge ermöglichen und es auch ermöglichen, den Fluidtransport visuell für eine spätere Analytik verfolgen zu können.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Retention geladener Schwermetallionen, im negativ geladenen Papiergefüge unter Einsatz verschiedener Fluide zeigten, dass eine Vielzahl an Faktoren eine Rolle spielen. Neben intrinsischen Papier-Parametern, wie Fasertyp, Flächengewicht, Faserlänge, Porenradius müssen noch weitere Parameter mit einbezogen werden. Hierunter zählt die elektrostatische Wechselwirkung und die Viskosität, sowie Quellung der Fasern. Ziel dabei sollte es auch sein, die IL-Phase von der wässrigen Phase möglichst zu trennen, damit in einem weiteren Schritt diese beispielsweise elektrochemisch bezüglich ihres Schwermetallgehaltes untersucht werden kann. Dieses Prinzip der Stoffauftrennung soll dazu dienen die Sensitivität sowie Spezifitätsverbesserung von mikrofluidischen Systemen in ionischen Systemen voranzutreiben. Im Folgenden wird zunächst beschrieben, wie Vorgegangen wird, um eine Trennung nach erfolgter Extraktion im Papier zu erzielen. Dazu wird die gesamte Vorgehensweise, wie in Abbildung 112 schematisch dargestellt, gewählt.

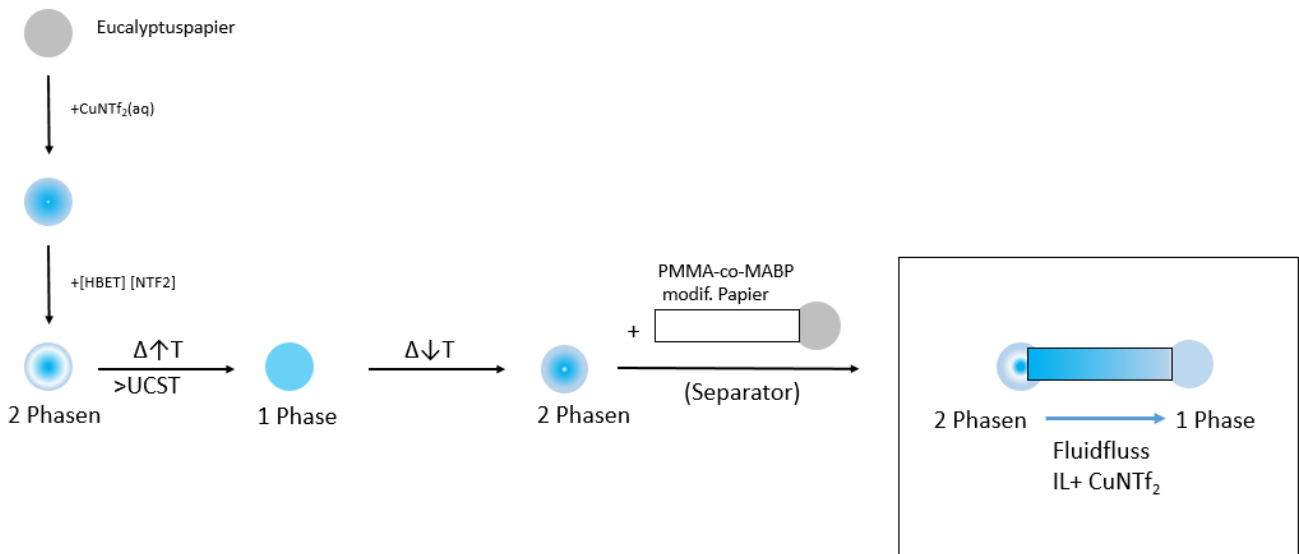


Abbildung 112: Schematische Darstellung der Vorgehensweise für eine Extraktion von Schwermetallionen im Papiergefüge(wässrige Flüssigkeit-IL ([HBET][NTf<sub>2</sub>])). Zusätzlich eine Auftrennung beider Fluide nach erfolgter Extraktion.

In einem ersten Schritt dient das Eucalyptuspapier lediglich als eine Art mikrofluidischer Reaktor, indem die Extraktion durchgeführt wird. Die eigentliche Extraktion findet bei erhöhter Temperatur, oberhalb der UCST (>60 °C) von [HBET][NTf<sub>2</sub>] statt. Hierdurch soll eine Einphasigkeit erreicht werden. Durch Abkühlung soll die Extraktion beendet werden und erreicht werden, dass wieder 2 Phasen entstehen. Die wässrige- und die IL-Phase sollte sich daraufhin wieder auftrennen. Aus vorherigen Kapiteln kann bereits erfolgreich gezeigt werden, dass Papier modifiziert mit PMMA-co-MABP eine Barriere gegenüber Wasser, jedoch nicht IL darstellt. Dieses Erkenntnis soll dazu genutzt werden die IL-Phase von der wässrigen Phase abzutrennen. Eine ionische Flüssigkeit, wie [HBET][NTf<sub>2</sub>] kann wie zuvor erfolgreich gezeigt, diese modifizierten Papiere passieren. Dieses Phänomen sollte nun dazu verwendet werden, die IL-Phase möglichst in einem ersten „proof of concept“ Versuch von der wässrigen Phase, nach erfolgter Extraktion einer Schwermetalllösung zu trennen. Schließlich kann auch das gezielte Abbrechen eines bestimmten Flüssigkeitsstroms wie von der wässrigen Phase für eine spätere elektrochemische Analyse äußerst interessant sein. Nach Abkühlen und erfolgter Extraktion wird durch einfache Kontaktierung eines entsprechenden mit (PMMA-co-MABP) modifizierten Papierstreifen der Fluidfluss gestartet und mit einem Eucalyptuspapier als Flüssigkeits-Saugpad verbunden, wie in Abbildung 113 ersichtlich.<sup>[97]</sup>

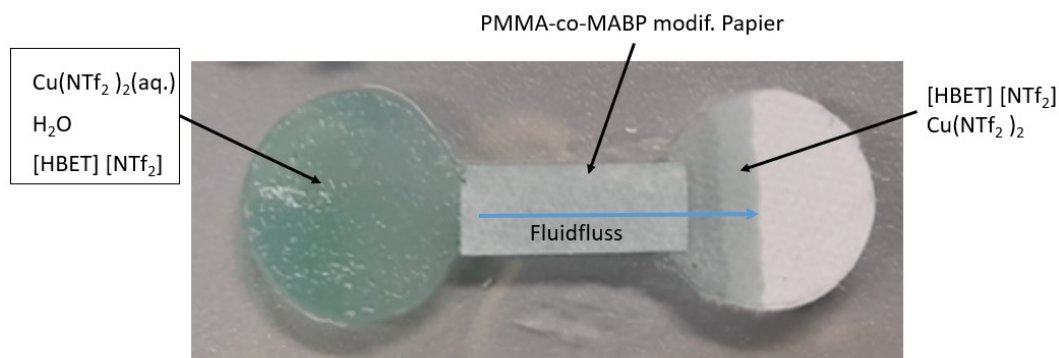


Abbildung 113: Darstellung des semi-quantitativen Schwermetall-Nachweises im Moment nach passieren des PMMA-co-MABP-modifizierten Papiers, welcher als semipermeabler Separator für die IL-Phase mit Schwermetallionen dient. Auf der linken Seite ist die Ausgangslösung mit IL dargestellt. In der Mitte ist das PMMA-co-MABP-modifizierten Papier als Separator dargestellt. Auf der rechten Seite ist während der fotografischen Aufnahme eine leichte grüne Färbung der mit IL penetrierten Bereich des Papiers zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass ein gewisser Teil der Schwermetallionen erfolgreich extrahiert werden konnte.

Dieser Abschnitt verfolgt zunächst das Ziel, vorangegangene Erkenntnisse zu nutzen und zu kompensieren und die Detektion von  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  innerhalb des mit Copolymer modifizierten Papiergefüges mit  $[\text{HBET}][\text{NTf}_2]$  zu realisieren. Bei einem ersten ersten Extraktionsversuch von  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  im Papiergefüge können bereits einige Erkenntnisse wie folgt gewonnen werden:

- Erstes Konzept zur Absenkung der Detektionsgrenze mit ionischen Flüssigkeiten erfolgreich entwickelt. Es stellt einen ersten möglichen Aufbau dar, auf dem in nachfolgenden Arbeiten aufgebaut werden kann.
- Aus dem ersten „*proof of concept*“ Versuch ist zu entnehmen, dass Schwermetallionen aus der wässrigen Phase in die IL-Phase Prinzipiell innerhalb des Papiergefüges extrahiert werden können. Dies kann anhand einer Leicht blauen Färbung im Saugbad beobachtet werden kann. Diese Gegebenheit kann dadurch erklärt werden, dass das Papier die eigentliche Extraktion nicht stört und die beiden Phasen innerhalb des Papiergefüges interagieren können.

---

## 8 Zusammenfassung, Ausblick

---

### 8.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Erkenntnisse in den Bereichen (i) Kapillarfluss von IL in mikrofluidischen Papieren, (ii) Grenzflächeninteraktionen zwischen Schwermetallionen und Papier und (iii) Transport von Schwermetallionen in mikrofluidischen Papieren mit IL erarbeitet. Die Kernuntersuchungen und -ergebnisse werden im Folgenden skizziert.



#### 1. Erkenntnisse zum Kapillarfluss von IL in mikrofluidischen Papieren

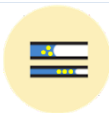
- Es wurden Papiere aus zwei Fasertypen mit unterschiedlicher Grammat, mittlerer Faserlänge und Mahlgrad hergestellt, bzgl. Porosität, Porengröße und Faserlänge charakterisiert und für Kapillarflussmessungen mit verschiedenen IL (sechs verschiedene Kationen mit [NTF<sub>2</sub>] als Anion) eingesetzt.
- Makroskopisch waren die sechs getesteten Papiere stabil gegenüber den getesteten IL und es konnte in allen Fällen ein Kapillarfluss beobachtet werden, der statisch verglichen wurde.
- Es konnte eine deutliche Abhängigkeit der Fluidimbibition von den papierintrinsic Parametern nachgewiesen werden. Insbesondere Faserlänge und Mahlgrad stellten sich als signifikante Einflussfaktoren heraus, wobei ein höherer Mahlgrad zur deutlichen Verlangsamung des Fluidflusses (auf bis zu ¼ der Geschwindigkeit) führte. Durch Variation der Faserlänge zwischen 0,65-1,00 mm konnte der Kapillarfluss um das 1,5-Fache erhöht werden.
- Die geringste Fluidgeschwindigkeit wird bei der statischen Messung von gemahlene Kieferfasern mit einem Schopper-Riegler Wert von 27 sowohl bei [HPy] [NTf<sub>2</sub>] als auch [BMPyr] [NTf<sub>2</sub>] erhalten. Verglichen mit dem Basispapier, kann mittels der Mahlung, eine deutliche Verringerung der Geschwindigkeit des Fluidtransports bewirkt werden. Es wird eine geringe Steigung von (m= 0,13) erhalten. Die größte Fluidgeschwindigkeit kann mit dem Eucalyptusfaserstoff erzielt werden. Dazu werden Fasern mit einer mittleren Faserlänge von 1 mm eingesetzt. Dabei kann eine Steigung von (m= 0,57) ermittelt werden. Diese Gegebenheit kann sowohl für die Kationen [EMIM] als auch [BMIM] beobachtet werden.
- Der Kapillarfluss von IL [BMIM] [NTF<sub>2</sub>] wurde an Papieren, die mit P(MMA-co-MABP) und mit P(S-co-MABP) unter variable Auftragsmengen der Polymere (dip-coating Konz. 5-30 mg/mL) untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass der Kapillarfluss von [HBET] [NTf<sub>2</sub>] durch P(S-co-MABP) beeinträchtigt wird, das fasergebundene P(MMA-co-MABP) den Kapillarfluss nicht beeinflusst, was der moderaten Polarität des Polymere zugeschrieben wurde. Das zeigt deutlich, dass der Effekt der Grenzflächenhydrophobierung auf den Kapillartransport maßgeblich von der Hydrophilie der IL abhängt.

- Gedruckte Wachsstrukturen stellen durch die Füllung der Poren, physikalische Barrieren für alle getesteten IL dar.



## 2. Besseres Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Schwermetallionen und Papiergrenzfläche

- Das Transportverhalten von Schwermetallionen im Papiergefüge konnte durch Retentionsversuchen mit Modellanalyten näher beleuchtet werden.
- Schwermetallionen weisen in *Millipore*<sup>®</sup> Wasser eine sehr geringe Retention ( $R_f \approx 0,9$ ) auf. Es wurden hohe Retentionsfaktoren und niedrige Bandenverbreiterung beobachtet.
- Schwermetallionen werden erfolgreich durch das Papiergefüge transportiert und es werden bei den eingesetzten Faserstoffen und variierten papierintrinsicischen Parametern vergleichbare Ergebnisse erzielt.



## 3. Erkenntnisse über den Transport von Schwermetallionen in mikrofluidischen Papieren mit IL

- Die Retention von Schwermetallionen in mikrofluidischen Papieren mit den IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] ( $B_v \approx 0,8$ ) und [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] ist deutlich höher als mit Wasser ( $B_v \approx 0,1$ ) als Fluid.
- Papierintrinsicische Faktoren wie Papierdichte, bei Änderung der mittleren Faserlänge oder durch einen Mahlvorgang, zeigten ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das Retentionsverhalten.
- Die Viskosität der IL zeigte einen deutlichen Einfluss auf das Retentionsverhalten.
- Ebenso zeigten sich bei Änderung der Temperatur bei der Messung wesentliche Unterschiede. Retentionsversuche zeigten, dass es ab 30 °C bis etwa 45 °C zu einer verstärkten Retention der Schwermetallionen kommt, wohingegen ab 30 °C keine Steigerung des Fluidtransports beobachtet werden konnte, obwohl dies wegen der Viskositätsverringerung erwartet wurde. In tieferegreifenden Untersuchungen konnte die temperaturabhängige Faserquellung als Ursache identifiziert und anhand von Referenzmessungen mit Glasfaserpapieren belegt werden.
- Die Ergebnisse zeigen, dass der Ionenaustausch, einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung der Schwermetallionen mit dem Papiersubstrat hat. Dies wurde durch Eintrocknen des Analyten auf dem Papiersubstrat näher untersucht. Es wurde untersucht, wie sich der Analyt mit Wasser und/oder mit IL abtransportieren lässt. Ionische Flüssigkeiten erzielten eine gute Löslichkeit und der Analyt konnte erfolgreich durch das Papiergefüge transportiert werden.
- Abgesehen von der Änderung der fluiden Phase, kann auch die feste Phase eine entscheidende Rolle spielen. Während im Fluid ein hoher Anteil positiver Ionen der ionischen Flüssigkeit um die



Adsorptionsplätze der negativ geladenen Cellulosefasern konkurrieren, ermöglicht wiederum eine bessere Adsorption von Schwermetallionen an die Anionen der ILs.

- Schwermetallionen konnten in einem Demonstrator im Papiergefüge mittels UV-Vis sowohl in der wässrigen als auch in der IL-Phase verfolgt werden.
- Papierbasierte mikrofluidische Kanäle erlauben die Untersuchung kleinster Analytmengen ( $<100\text{mg/L Pb}^{2+}$ ) in wenigen Tropfen IL.
- Durch Copolymermodifizierung der Papiergrenzfläche konnten Gemisch aus IL und Wasser gezielt aufgetrennt werden. Durch die damit einhergehende Änderung der Lösungseigenschaften, des Kapillarflusses und der Grenzflächeninteraktionen während des Stofftransports bietet dies einen Ansatzpunkt für eine neue Art von Werkzeugen für die gezielte Einstellung des Transportverhaltens von Schwermetallionen.
- Eine gezielte Akkumulation von Schwermetallionen ist mit dem gewonnenen Wissen möglich.

## 8.2 Ausblick

In weiterführenden Arbeiten wäre insbesondere die systematische Untersuchung der gezielten Änderung der Mischungsverhältnisse von Fluiden sehr interessant. Erste Versuche konnten in dieser Arbeit zwar zeigen, dass eine Trennung von Wasser und IL durch Grenzflächenmodifikation mit Copolymeren während des Stofftransports möglich ist, jedoch sind noch viele Fragen unbeantwortet, um solche Mechanismen für das wissensbasierte Sensordesign nutzen zu können. Dabei kann eine nachfolgende Arbeit sich also der folgenden Kernfrage u.a. annehmen: Können durch einen verbesserten Versuchsaufbau („Sandwich“) multifunktionale Eigenschaften (u.a. Separation, Minimierung von Verdunstungseffekten, Temperatursteuerung) erzielt werden?

---

## 9 Experimenteller Teil

---

### 9.1 Verwendete Reagenzien, Lösungsmittel und Materialien, Polymersynthese, IL-Synthese, Herstellung von Laborblättern

#### Reagenzien und Lösungsmittel

AIBN (2,2-Azobis(2-methylpropionitrile)	Fluga, >98%
[BMIM] [NTf <sub>2</sub> ] 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide	Iolitec >99%
Chloroform-d <sub>3</sub>	Sigma Aldrich, 99,8% D
1,5-Diphenylthiocarbazon (Dithizon)	Roth ≥85%
[HBET] [NTf <sub>2</sub> ]	Synthese Nockemann et al. <sup>[159]</sup>
Salzsäure HCL (1 M)	Bernd Kraft GmbH
Methanol	BASF, >99,5%
Kupferchlorid	Sigma Aldrich, >97%
MMA (Methylmethacrylat)	Sigma Aldrich, 99%
1,4-Dioxan	Roth, ≥99,9%
Styrol	Merck, ≥ 99%
Silbernitrat	Roth, ≥99,9%
LiNTf <sub>2</sub>	TCI, >98%
Tetrahydrofuran (THF)	Roth, ≥99,5%
Wasser	Millipore® Wasser
<b>Weitere Materialien:</b>	
Kiefernulfatzellstoff	PMV TU Darmstadt
Eucalyptussulfatzellstoff	PMV TU Darmstadt
Glasfasern (gemahlen, 0,35 mm)	Firma <i>bacuplast</i>

### Synthese von P(MMA-co-MABP)

Das in der Arbeit eingesetzte Copolymer wird durch radikalische Polymerisation hergestellt. Als Initiator dient dabei AIBN. Zunächst werden 12,6 mL (117 mmol) MMA im Stickstoffgegenstrom in einem 250 mL Schlenkkolben vorgelegt. Anschließend werden 798 mg (3 mmol) MABP sowie 75 mL 1,4-Dioxan und 58,2 mg AIBN ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  mol) hinzugegeben. Daraufhin wird die Reaktionslösung mit Hilfe der „freeze-pump-thaw“-Methode dreimal entgast und der Kolben unter Stickstoffatmosphäre 16 Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung durch Zugabe von weiteren 30 mL 1,4-Dioxan verdünnt und das Polymer in 1300 mL Methanol ausgefällt. Anschließend wird das Polymer in 45 mL THF gelöst und erneut in 600 mL Methanol ausgefällt. Das erhaltene Polymer wird über Nacht an Vakuum getrocknet. Mittels  $^1\text{H-NMR}$  wird der Anteil von MMA bzw. MABP bestimmt. Es werden 5,114 g P(MMA-co-MABP) erhalten. Laut  $^1\text{H-NMR}$  beträgt die Einbaurate von MABP 5 Mol %

### Synthese von [HBET] [NTf<sub>2</sub>]

Die IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] wird basierend auf dem experimentellen Verfahren nach *Nockemann*, das in der Literatur beschrieben wird, synthetisiert.<sup>[159]</sup> Dazu werden 0,13 mol [HBET]Cl in 50 mL Wasser in einem 250 mL Rundkolben gelöst und unter Rühren in eine 0,13 mol LiNTf<sub>2</sub>-Lösung gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die IL getrennt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis der Silbernitrat ((AgNO<sub>3</sub>)-Lösung) Test negativ ist. Dies weist darauf hin, dass keine Chloridionen anwesend sind. Die IL wird am Rotationsverdampfer bei 120 °C für eine Stunde getrocknet. Es werden so 50 g [HBET][NTf<sub>2</sub>] erhalten.

### Herstellung von Laborblättern

Für die Herstellung von Papieren, basierend aus Eucalyptus- oder Kiefersulfat-Zellstoff wird der Zellstoff im Vorfeld für 24 h in einem Becher vorgequollen. In einem Aufschlaggerät überführt und unter definierten Bedingungen aufgeschlagen. Im Anschluss wird die Fasersuspension in ein Verteilergerät überführt und mit Wasser verdünnt, um Agglomerationen zu verhindern. Bei Kiefersulfatfasern soll eine Verdünnung von 1 g/L vorliegen. Für die jeweilige benötigte Grammatur des Laborblattes wird die benötigte Menge an Zellstoff-Wassersuspension aus dem Verteilergerät entnommen. Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Fasern zu erzielen, wird vor der Entnahme der benötigten Menge an Suspension zunächst drei Mal jeweils 1 Liter der Zellstoffsuspension entnommen und zurückgeführt. Das für das gewünschte Laborpapier benötigte Suspensionsvolumen wird in einem *Rapid-Köthen* Blattbildner im Anschluss gegeben, sobald dessen Füllkammer ein Wasservolumen von 4 L erreicht hat. Die Wasserzufuhr wird beendet, sobald ein Volumen von 7 Litern im Behältnis vorhanden ist. Die Bildung einer homogenen Fasersuspension wird zusätzlich durch das gezielte Bilden von Verwirbelungen für 5 s erreicht. Anschließend wird die Fasersuspension beruhigt und durch ein Sieb entwässert. Nach dem Entwässerungsprozess bleibt auf dem Sieb der Faserstoff als gewünschtes Laborblatt

---

zurück. Um die gewünschte Festigkeit zu erzielen, wird das komplette Blatt mit Vakuum nachgesaugt. Im Anschluss kann der Former geöffnet werden. Das erhaltene Laborblatt wird mit einem Trägerkarton (Gautschkarton) abgedeckt und vom Sieb abgeschlagen. Schließlich wird das Blatt mit einem Deckblatt versehen und bei 94 °C unter Vakuum für 10 Minuten getrocknet. Anschließend wird das Blatt zur Bestimmung der (otro)-Masse gewogen. Durch den bekannten Papierdurchmesser von 20 cm kann die Grammaturn berechnet werden.

## 9.2 Verwendete Geräte und Methoden/Software

### Faseranalyse:

Die Analyse der Fasern werden mit dem Faseranalysegerät *FS5* der Firma *Metso*, Finnland in Kooperation mit der Fachgebiet für Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik an der TU Darmstadt durchgeführt.

### Atomabsorptionsspektrometer (AAS)

Die Analyse der Schwermetallkonzentration von den verwendeten Papieren findet in einer Auftragsmessung am PMV statt. Hierzu wird das Atomabsorptionsspektrometer *AA240FS Fast sequential Atomic Absorption Spectrometer* der Firma *Varian* verwendet.

### UV-Lithographie:

Die Belichtung der polymermodifizierten Papiere erfolgt mit einer 1000 W Oriel UV-Lampe (Newport, USA) (Quecksilber-Lampe ( $\lambda=365$  nm)). Als Photomasken werden Filmplots mit einer Auflösung von 25000 DPI (bvmmaskshop, (Oberhausen) Deutschland) eingesetzt.

### UV-VIS:

Die UV-VIS-Absorptionsspektren zwischen 300 nm und 900 nm werden mit einem *Varian CARY 50* (UV-VIS) Spektrometer von *Agilent Technologie*, (USA) aufgenommen. Die Papiere und Lösungen werden in PS-Küvetten jeweils bei Raumtemperatur gemessen.

### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR):

Die  $^1\text{H}$  Spektren wurden mit einem Avance III NMR Spektrometer (300 MHz) der Firma *Bruker BioSpin GmbH* an der TU Darmstadt aufgenommen.

---

### **Quecksilberporosimetrie:**

Für die Bestimmung des Porendurchmessers von Papieren, unterschiedlicher Flächengewichte, wird für die Quecksilberporosimetrie eine Gesamtmasse von 1 g benötigt. Hierzu werden Laborpapiere mit dem jeweiligen Flächengewicht entsprechend quadratisch zugeschnitten.

Die Messungen werden im Arbeitskreis von Prof. Schneider (TU-Darmstadt) durchgeführt. Für die Messung wird ein Gerät von *Thermo Fischer* eingesetzt, dies generiert Ergebnisse auf Grundlage der internationalen Norm *ISO 15901-1*.

### **Refiner:**

Der Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff wird mit dem Refiner LR 40 von *Voith*, in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) and der TU Darmstadt gemahlen. Für die Eucalyptusfasern wird die Kurzfaser-Garnitur (2/3-1,42-60) verwendet. Für den Kiefersulfatfaserstoff wird die Langfaser-Garnitur (3-1,6-60) verwendet.

### **Fraktionator:**

Die kommerziell erworbenen Faserstoffe Eucalyptus- und Kiefersulfat werden an einer Fraktionierungsanlage, dem *Haindl-Fraktionator* der Firma *Einlehner* fraktioniert .

### **Blattbildner:**

Der Eucalyptusfaserstoff und Kiefersulfatzellstoff wird mit dem Aufschlaggerät Hg von *ERNST HAAGE* (Apparatebau GmbH & Co KG) aufgeschlagen.

Laborblätter aus Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff werden mit dem Rapid-Koethen Typ (*RK4-KWT*) Laborblattbildner der Firma *Frank-PTI*, Österreich hergestellt. Die so erhaltenen Flächengewichte der gebildeten Blätter werden nach der vollständigen Trocknung im Ofen bei 107 °C gravimetrisch bestimmt. Hierzu wird ein Ofen der Firma *Memmert* verwendet.

### **Kontaktwinkelmessgerät:**

Die Untersuchungen des Benetzungsverhaltens der (modifizierten) Papiere erfolgt mit einem Kontaktwinkelmessgerät der Firma *dataphysics OCA 35* mittels des statischen Kontaktwinkels an einem auf (modifizierten) Papier liegendem Tropfen an IL (2 µL Tropfenvolumen). Die Messungen finden unter Normklima (23 °C, 50 % rel. Luftfeuchte) statt.

---

### **Auswertung der Mikrofluidikexperimente**

Die Digitalisierung der Papierstreifen und (wachs-basierte) Kanäle erfolgt mit Hilfe der *Canon EOS 2000* Spiegelreflexkamera. Um die Vergleichbarkeit verschiedener Messreihen realisieren zu können wird ein gleichbleibender Versuchsaufbau mit einem Kamera-Stativ und einem 3D-Drucker als *dip-coater* verwendet. Der Aufbau ist in Kapitel 7.1 dargestellt. Zur Datenerhebung und Auswertung der einzelnen fotografischen Aufnahmen wird das Bildbearbeitungsprogramm *CorelDraw 2020* verwendet und die Software *OriginPro 9.0* der OriginLab Corporation Northampton (USA), eingesetzt.

### **Auswertung der Retentionsexperimente**

Die Digitalisierung der Papierstreifen erfolgen mit Hilfe der *Canon EOS 2000* Spiegelreflexkamera. Zur Datenerhebung und Auswertung wird das Bildbearbeitungsprogramm *ImageJ* von *Fiji* verwendet und die Software *OriginPro 9.0* der OriginLab Corporation Northampton (USA), eingesetzt.

## **9.3 Papierherstellung und Charakterisierung**

### **Mahlungsprozess und Fraktionierung der Eucalyptus- und Kiefernulfatfasern**

Die kommerziell erworbenen Eucalyptus- und Kiefernulfatzellstoffe werden jeweils am Institut für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik (PMV) gemahlen und fraktioniert. Die Fasern des jeweiligen Faserstoffs werden im Anschluss mittels des Faseranalysegeräts *FS5* der Firma *Metso* analysiert. Die Software des Gerätes erstellt einen Prüfbericht über die Dimensionen der Fasern. Dazu zählt die Länge und Breite, der Feinstoffanteil und die Krümmung der Fasern. Die Mahlung der Eucalyptusfasern erfolgt mit dem Refiner LR 40 von *Voith* mit der Kurzfasermahlgarnitur (2/3-1,42-60). Die Mahlung des Kiefernulfatfaserstoffs wird auch mit dem Refiner LR 40 von *Voith*, jedoch mit der Langfasermahlgarnitur (3-1,6-60) durchgeführt. Der jeweilige Zellstoff wird für fünf Minuten desintegriert, für zwei Minuten in Wasser gequollen und im Anschluss für fünf Minuten im Kreis gepumpt. Für die jeweilige Mahlung wird eine Mahlenergie von 200 kWh/t verwendet. Die Faserstoffproben werden bis zur weiteren Verwendung bei 4 °C im Kühlhaus des Instituts für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik gelagert.

Die kommerziell erworbenen Faserstoffe Eucalyptus- und Kiefernulfat werden zusätzlich an einer Fraktionierungsanlage der Firma *Einlehner* fraktioniert. Dabei wird der Fraktionator mit verschiedenen Sieben unterschiedlicher Maschenweite (Tabelle 9), von großmaschig bis kleinmaschig, eingebaut. Zur Erzeugung der

Faserstofffraktionen werden die Fasersuspension in den ersten von vier Behältern gegeben und von dort in die nachfolgenden Behälter des *McNett* Gerätes geleitet. Für jede Fraktionierung werden jeweils 20 g Trockenmasse verwendet, damit eine Auftrennung möglich ist. Jede Fraktionseinheit besitzt einen eigenen Behälter, welcher sowohl einen Zu- als auch Ablauf besitzt, sowie ein jeweils vorgeschaltetes Sieb der jeweilig wählbaren Größe. Die verwendeten Siebgewebe bestehen aus quadratischen Maschen mit den in der nachfolgenden (Tabelle 9) aufgeführten Größen. Die Dauer einer Fraktionierung wird auf 20 Minuten festgelegt, damit die Suspension genug Zeit hat, sich entsprechend der Größe aufzutrennen. Nach dem Ablauf des Wassers im Fraktionator und dem Absaugen der Fraktionsbehälter des *McNett* Gerätes können die einzelnen Fraktionen in den Absaugtassen der vier Zellen entnommen werden.

Tabelle 9: Auflistung aller verwendeten Siebe des *McNett*-Gerätes bei den durchgeführten Fraktionierungen.

Lichte Maschenweite (Sollwert) mm	Drahtdurchmesser (empfohlene Wert) mm	Sieb-Nummer
1,18	0,63	F14
0,6	0,4	F30
0,3	0,2	F50
0,075	0,05	F200

In der nachstehenden Abbildung 114 wird der eingesetzte Fraktionator dargestellt.



Abbildung 114: Darstellung des eingesetzten Haindl-Fraktionators der Firma Einlehner.

Die fraktionierten Fasern der beiden Faserstoffe werden mittels des Analysegeräts *Metso FS5* analysiert.

## Faserbeschaffenheit

Das Faseranalysegerät *Metso FS5* untersucht Fasern und Partikel eines Faserstoffs. Für die Untersuchung der Fasern werden verdünnte Zellstoffsuspensionen benötigt, damit diese mittels Bildanalysetechnik untersucht werden können. Dabei erfasst eine im Gerät eingebaute Kamera, Bilder der Fasersuspension in einer Kapillaren und bestimmt mittels Bildanalyse die verschiedenen Fasereigenschaften. Die dabei mittels Faseranalyse zu bestimmenden Größen werden in Tabelle 10 zunächst definiert.

Tabelle 10: Definitionen der Messgrößen der Faseranalyse.

Messgröße	Definition
Faserbreite	mittlere Faserbreite nach der Länge gewichtet
Faserlänge Lc (l) (ISO)	mittlere Faserlänge nach der Länge gewichtet
Feinstoffanteil A	Feinstoffpartikel als Prozentsatz der Projektionsfläche gemessene Partikel, Partikel unter 200 µm Länge
Krümmung	Faserkrümmung nach Länge gewichtet in %

Hierzu wird sowohl der Eucalyptus- als auch Kiefersulfatzellstoff frisch aufgeschlagen und stark verdünnt und entsprechend untersucht. Dabei werden die Ergebnisse über jeweils vier Einzelmessungen des Analysegeräts gemittelt. Die Ergebnisse der beiden Faserstoffe sind in der (Tabelle 11) für Eucalyptus-basiereten Faserstoff und (Tabelle 12) für Kiefersulfatfaserstoff zusammengefasst, dargestellt.

Tabelle 11: Ergebnisse der *Mesto FS5* Messungen der ungemahlten Eucalyptusfaserstoffs der jeweiligen Probe.

Eucalyptus-basierte Proben	Lc(n) [mm]	Lc(l) [mm]	Lc(w) [mm]	Lc(l) ISO [mm]	Faserbreite [µm]	Krümmung [%]	Feinstoffanteil A
F 30	0,901	0,840	0,985	1,076	69,83	20,25	0,6
F 50	0,880	0,868	0,972	12,3	25,92	2,3	0
F 200	0,537	0,414	0,068	0,760	82,24	47,47	0

Tabelle 12: Ergebnisse der *Mesto FS5* Messungen der ungemahlten Kiefersulfatfaserstoffs der jeweiligen Probe.

Kiefersulfatfaserstoff-basierte Proben	Lc(n) [mm]	Lc(l) [mm]	Lc(w) [mm]	Lc(l) ISO [mm]	Faserbreite [µm]	Krümmung [%]	Feinstoffanteil A
F 14	2,018	1,878	2,487	2,873	2,79	26,16	21,7
F 30	1,555	1,466	1,831	2,083	6,13	26,27	3
F 50	1,285	1,273	1,518	1,377	28,42	1,6	16,9
F 200	0,522	0,427	0,618	0,804	42,15	42,11	0



---

## Herstellung von Laborblättern mit dem Rapid-Köthen-Blattbildner

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Laborblätter werden an einem Rapid-Köthen Blattbildner des Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) and der TU Darmstadt hergestellt. Die vorbereiteten Fasern der beiden Faserstoffe Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff werden anschließend mit einem Rapid-Köthen Blattbildner nach DIN 54358 ISO 5269/ zunächst ohne Zusätze verarbeitet. Zusätzlich wird von der DIN-Norm für Glasfasern abgewichen, indem die Glasfasern während des Füllvorgangs des 7L-Behälters als Suspension hinzugegeben wird. Für die Probenvorbereitung werden die Glasfasern eingewogen und in 1 L Wasser aufgeschlagen. Zu beachten ist, das in Abwandlung der DIN-Norm für Glasfasern nur eine kurze Zeit für die Homogenisierung der Suspension bleibt.

Im folgenden Abschnitt wird die die Vorgehensweise der Blattbildung genauer beschrieben:

In einem Flotationsrührer wird die Zellstoffprobe aufbereitet und eine definierte Menge entnommen. Das Verteilgerät soll die Bildung von Zellstoff-Agglomeraten vor dem Blattbildungsprozess verhindern, um eine homogene Blattbildung zu erzielen. Die fertige Zellstoffsuspension hat eine Konsistenz (Dichte), mit der genau ein Blatt des gewünschten Flächengewichts auf dem Rapid-Köthen Blattbildner geformt werden kann. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn zuvor die exakte offentrockene („otro“)-Masse einer zuvor bestimmten Suspensionsmenge ermittelt wird.<sup>[2,41]</sup>

Nach Drücken eines Startknopfs füllt sich automatisch die oben erwähnte, zylindrische Füllkammer des Rapid-Köthen Blattbildners mit Wasser. Bei Erreichen einer 4 Liter-Markierung, wird ein zuvor ermitteltes, definiertes Volumen der Faserstoffsuspension hinzugegeben. Die Wasserzufuhr wird beendet, sobald ein Volumen von 7 Litern im Behältnis vorhanden ist. Dieser Prozess soll dazu dienen, eine ausreichend homogene Suspension zu erhalten, damit eine anschließende Faserschichtung in der gewünschten Form entstehen kann. Die Bildung einer homogenen Faserstoffsuspension wird zusätzlich durch das gezielte Bilden von Verwirbelungen erreicht. Im Anschluss an diesem Prozess wird die Suspension beruhigt und durch ein Sieb entwässert. Nach diesem Entwässerungsprozess bleibt auf dem Sieb das gewünschte Laborblatt zurück. Im nächsten Schritt wird das komplette Blatt mit Vakuum nachgesaugt, damit die gewünschte Festigkeit erzielt werden kann. Der Former kann geöffnet werden und das erhaltene Blatt mit einem Trägerkarton abgedeckt und vom Sieb abgeschlagen werden. Das Blatt wird nun mit einem Deckblatt versehen und bei 94 °C unter Vakuum für 10 Minuten getrocknet.<sup>[2-41]</sup>

## Papierdicke

Mittels einer Papier-Mikrometerschraube wird nach *DIN EN ISO 12 625-3:05*, die jeweilige Papierdicke der Papiere bestimmt. Dazu werden die Papiere zunächst in einem Klimaraum bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte für 24 h zunächst gelagert bevor die eigentliche Messung durchgeführt wird. Für die Messung werden die einzelnen Papiere an unterschiedlichen Stellen mittels der Mikrometerschraube vermessen und die Werte protokolliert.

Anschließend wird die Papierdichte nach der Gleichung 4.1 berechnet. Das Flächengewicht wird nach der Blattbildung durch das (otro)-Gewicht bestimmt. In der (Tabelle 13) werden die Ergebnisse der Papierdickenbestimmung dargestellt.

Tabelle 13: Papierdicken der verwendeten Papiersorten für die untersuchten Flächengewichte.

Papierprobe	Flächengewicht [g/m <sup>2</sup> ]	Messung 1 s [mm]	Messung 2 s [mm]	Messung 3 s [mm]	Mittelwert s [mm]
Eucalyptuszellstoff	40	0,063	0,066	0,065	0,065
	60	0,097	0,097	0,098	0,097
	80	0,134	0,127	0,126	0,129
	100	0,161	0,161	0,163	0,162
Kiefersulfatzellstoff	40	0,062	0,057	0,066	0,062
	60	0,100	0,091	0,093	0,095
	80	0,130	0,123	0,123	0,127
	100	0,135	0,150	0,158	0,148

### Quecksilberporosimetrie

Mit der Methode der Quecksilberporosimetrie kann die Porengrößenverteilung, des spezifischen Porenvolumens, aber auch die Porosität von Proben im einem Bereich von 0,5 mm bis zu 3,5 nm ermittelt werden. Aufgrund des großem Messbereichs wird die Quecksilberporosität häufig für die Analyse von Papierproben verwendet. Bei der eigentlichen Messung wird das Volumen des in das Papier eindringende Quecksilber bei gegebenen Druck verfolgt. Bei dieser Methode wird die Annahme getroffen, dass die Poren zylindrisch aufgebaut sind. Die Quecksilberporosimetrie wird für beide Papiersorten basierend aus Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff unterschiedlicher Flächengewichte eingesetzt um dessen Porosität, den mittleren Porenradius, als auch das Gesamtporenvolumen zu bestimmen. Die Messungen werden in Kooperation mit dem Arbeitskreis Schneider an der TU Darmstadt durchgeführt. Die Ergebnisse werden in der Tabelle 13 dargestellt. Ein exemplarischer Prüfbericht befindet sich im Anhang.

Tabelle 14: Ergebnisse für die Quecksilberporosimetriemessung der Papiere aus Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff verschiedener Flächengewichte. Dargestellt wird der mittlere Porenradius  $r$  und die Porosität der Papiere.

Papierprobe	$r$ [ $\mu\text{m}$ ]	P [%]
Eucalyptus-basierte Papier 40 g/m <sup>2</sup>	5,50	65,3
Eucalyptus-basierte Papier 60 g/m <sup>2</sup>	5,25	55,7
Eucalyptus-basierte Papier 80 g/m <sup>2</sup>	4,60	64
Eucalyptus-basierte Papier 100 g/m <sup>2</sup>	3,80	83,8
Papier aus Kiefersulfatfasern 40 g/m <sup>2</sup>	6,1	63,0
Papier aus Kiefersulfatfasern 60 g/m <sup>2</sup>	6,7	78,0
Papier aus Kiefersulfatfasern 80 g/m <sup>2</sup>	8,0	65,0
Papier aus Kiefersulfatfasern 100 g/m <sup>2</sup>	10,6	79,3

Für die Untersuchung wird ein Quecksilberporosimeter von Thermo Fisher nach ISO 15901-1 eingesetzt.

Probenvorbehandlung: Es werden jeweils Streifen mit einem Gewicht von ca. 1 g der zu untersuchenden Probe vorbereitet und in die Kapillare gegeben.

Die mit der Probe bestückte Kapillare wird im Porosimeter evakuiert und mit elementarem Quecksilber befüllt. Durch Anlegen eines äußeren Drucks werden zunächst die großen Poren gefüllt. Mit zunehmenden Druck werden immer kleinere Poren gefüllt. Dieses Vorgehen wird zunächst mit einer Niederdruckstufe und im Anschluss mit einer Hochdruckstufe umgesetzt. Das dabei in das Papier penetrierte Volumen an Quecksilber wird kontinuierlich gemessen und man erhält daraus Penetrationskurven (Abbildung 115) exemplarisch dargestellt.

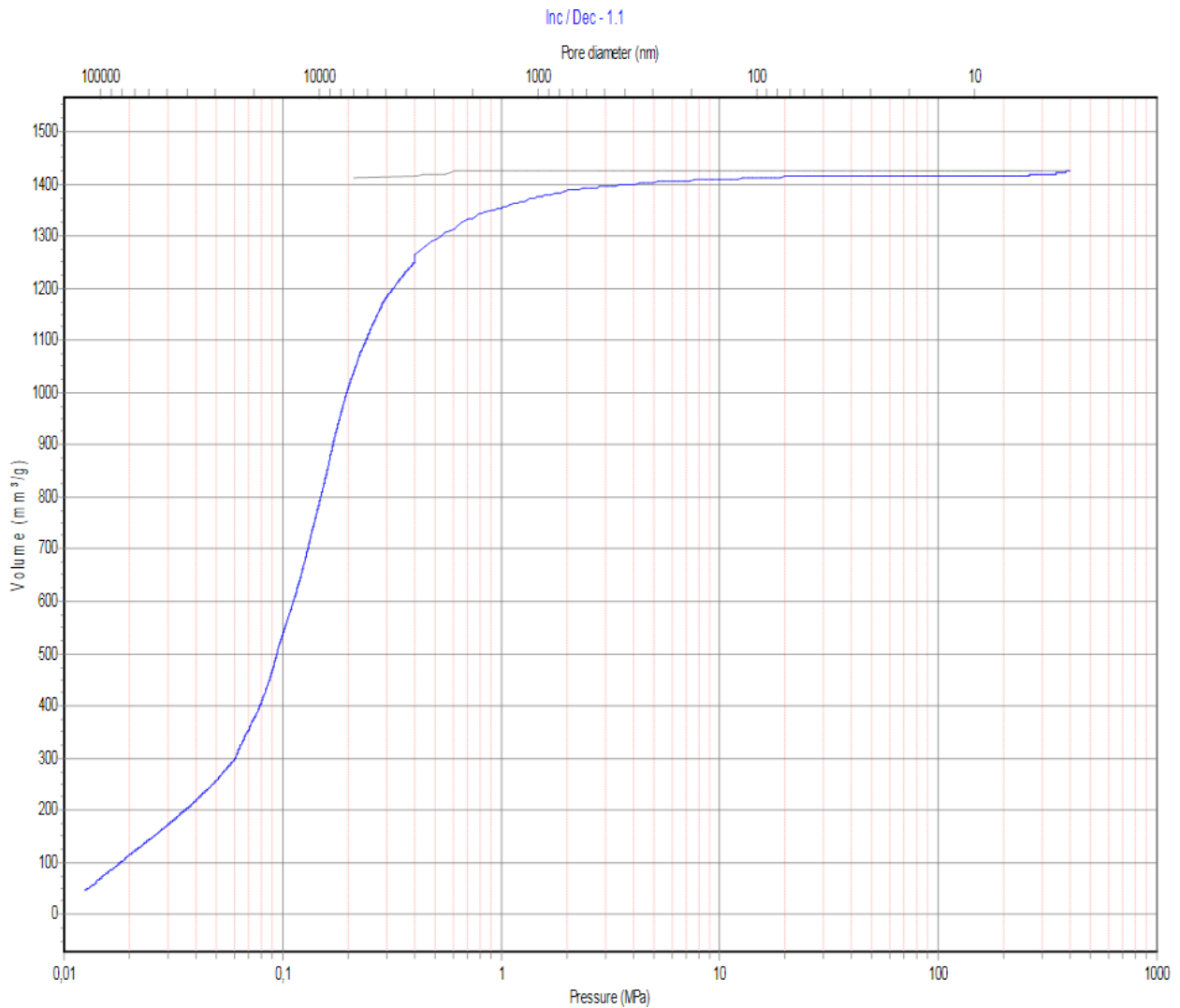


Abbildung 115: Darstellung des Quecksilbereindringvolumens, welches mit sich änderndem äußerem Druck in das Porensystem von Eucalyptuspapier eindringt.

Dabei wird angenommen das es sich um zylindrische Poren handelt und der hydrostatische Druck direkt in einen Porenradius bzw. Porendurchmesser, wie in Kapitel 4.3.2 gezeigt umrechnen kann.

## 9.4 Mikrostrukturierung von Papiersubstraten

### Strukturierung des Papiersubstrats

Zur Mikrostrukturierung der Papiersubstrate werden die Papier für die vertikalen mikrofluidischen und horizontalen Retentionsversuche zugeschnitten. Dazu wird eine Papierschnidemaschine zum Zuschneiden verwendet. Aus Gründen der Vergleichbarkeit werden alle Papiere auf eine Breite von 0,5 cm zugeschnitten. Die Streifenlänge beträgt jeweils 6 cm.

---

## Herstellung von chemisch strukturierten Laborblättern

Für die Modifikation der Papiere mit dem funktionalen Polymer müssen die Blätter zunächst in (0,5 x 6,0 cm<sup>2</sup>) Streifen geschnitten werden. Die Papiersubstrate werden mit Hilfe einer Papierschneidemaschine zurechtgeschnitten. Das hydrophobe Copolymer P(MMA-co-MABP) wird bei einer jeweils konstanten (5/10/20/30) mg/mL Konzentration mit THF gelöst. Es werden jeweils 7 mL Lösung der jeweiligen Konzentration für den *dip-coating* Schritt hergestellt. Anschließend werden die Papierstreifen für etwa 60 Sekunden vollständig in die Polymerlösung getaucht. Im Anschluss herausgezogen und auf einer Glasoberfläche flach für mindestens 30 Minuten getrocknet. Die polymermodifizierten Papiere werden dann mit einer Energiedosis von ( $E = 16 \text{ J/cm}^2$ ) ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) belichtet, um eine effiziente Vernetzung des Polymers zu gewährleisten. Dabei werden Papiere, die eine Grammatur  $>30 \text{ g/m}^2$  besitzen, beidseitig belichtet, um eine Anbindung des Polymers über den gesamten Querschnitt des Papiers zu gewährleisten. Im letzten Schritt wird nicht-angebundenes Polymer durch Lösungsmittelextraktion in einer Soxhlet-Apparatur von den Papiergrenzflächen entfernt (Extraktionsdauer: 180 Minuten, verwendetes Lösungsmittel: THF). Alle Papiere werden für mindestens 15 Stunden unter Normklimabedingungen (23 °C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit) getrocknet, bevor diese weiterverwendet werden.

Für weitere Experimente können auch modifizierte Papiere aus P(S-co-MABP) eingesetzt werden. Die Vorgehensweise entspricht exakt der beschriebenen Methode zur Erzeugung eines modifizierten Papierstreifens.

## Wachsdrukverfahren

Für die Modifikation der Papiere mit dem Wachs werden die Laborblätter zunächst in (2,5x7,5 cm<sup>2</sup>) Streifen geschnitten. Anschließend werden die Papiere auf einem Kopierpapier (80 g/m<sup>2</sup>) mit TESA-Film fixiert. Hierzu muss zunächst eine Fläche von mindestens (2,5 x 7,5 cm<sup>2</sup>) aus dem Kopierpapier ausgeschnitten werden. Die Laborpapiere werden in diesem Bereich gelegt und an dem Kopierpapier fixiert. Über das Programm *corelDrawX4* wird ein Druckauftrag erstellt, bei dem der Bereich um ein gewünschten mikrofluidischen Kanal flächig mit magentafarbenem Wachs bedruckt wird. Bei dem Drucker werden entsprechende Treiber für eine Farbkorrektur ausgeschaltet, damit reines Magenta erhalten werden kann. Dabei wird die Wachsschicht mit Hilfe eines Wachsdruckers (*Xerox Color Cube 8580*) auf einer Seite des Papiers aufgebracht. Die Zugabe der präparierten Druckpapiere erfolgt über die Papierkassette des Druckers. Da bei der manuellen Zugabe der Laborpapiere die Gefahr einer Deformation beim Einziehen des Papiers durch die Walze erhöht ist.

Nachdem die Papiere von dem zuvor fixierten Kopierpapier entfernt wurden, werden diese für ca. 10 Sekunden auf 125 °C auf einer Heizplatte erhitzt. Dies ist abhängig vom Flächengewicht und müsste jeweils in Vorversuchen getestet werden, wodurch das Wachs durch den gesamten Papierquerschnitt penetrieren kann.

---

## 9.5 Fluidikexperimente

### Stabilitätsuntersuchung der eingesetzten Papiere

Eucalyptus-basierte Papiere ( $80 \text{ g/m}^2$ ) werden für die Stabilitätsuntersuchung eingesetzt. Zur Analyse werden jeweils in ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) Quadrate aus Eucalyptus-basierten Papier zurechtgeschnitten, bevor sie mit der jeweiligen IL in Kontakt gebracht werden. Bei der Messung von Papierproben im Schüttler ist zu beachten, dass die jeweiligen Papiere vollständig in IL eintauchen. Für eine 24-stündige Stabilitätsuntersuchung der Papiere im Schüttler werden die quadratischen Gefäße abgedeckt und bei Raumtemperatur für 24 h geschüttelt. Anschließend werden die Papiere mit den ausgewählten ILs, fotografisch dargestellt. Hierzu wird eine Spiegelreflexkamera *Canon EOS 2000* verwendet.

### Mikrofluidikexperimente der ILs (Klemm-Test) bei unterschiedlichen intrinsischen (Fasertyp, Flächengewicht, Faserlänge, Mahlgrad) und extrinsischen Papierparametern

Zur Probenvorbereitung für die Mikrofluidikexperimente mit ILs in einem Papiergefüge, werden die Papiere zunächst auf eine einheitliche Breite von 5 Millimeter zugeschnitten. Hierzu wird eine Papierschnidemaschine verwendet (Die Herstellung der Papiere wird in Kapitel 3.1.) beschrieben. Die Experimente werden in einem Klimaraum bei einer Temperatur von  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % durchgeführt. Der Versuchsaufbau wird in Anlehnung an den Klemm-Test durchgeführt. Die Papierstreifen werden dazu an der Oberseite an einer Halterung eines 3D-Druckers mit TESA-Film fixiert. Dieser wird als *dip-coater* verwendet, damit das jeweilige Eintauchen in die zu untersuchende IL unter vergleichbaren Bedingungen stattfinden kann. Hierzu wird die CNC Controller V11 Software von *Estlcam* verwendet und programmiert. Mit Hilfe der Stellmotoren des 3D-Druckers werden die Papierstreifen mit dem Fluidreservoir kontaktiert. Sobald die Flüssigkeit den Papierstreifen erreicht, wird die Absenkgeschwindigkeit auf null gesetzt.

Der Flüssigkeitstransport innerhalb des Papierstreifens wird mit einer Videoaufnahme verfolgt. Eingesetzt wird hierzu eine Spiegelreflexkamera *Canon EOS 2000*. Der genaue Messaufbau, in dem die mikrofluidischen Versuche durchgeführt werden ist in der Abbildung 44 zuvor dargestellt. Für jede Papierprobe wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die aus diesen drei Messungen gemittelten Wegstrecken für die jeweils festgelegten Zeiten werden in *Origin 9* aufgetragen.

Der Flüssigkeitstransport innerhalb des Papierstreifens wird wie beschrieben, mit einer Videoaufnahme protokolliert. Einzelne Datenpunkte der eindimensionalen Positionen der Fluidfront, werden durch Bildschirmfotos zu definierten Zeitpunkten festgehalten. Alle Messungen werden mit ausgewählten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt.

Abbildung 116 zeigt beispielhaft jeweils eine Probe für ein untersuchtes Papier.

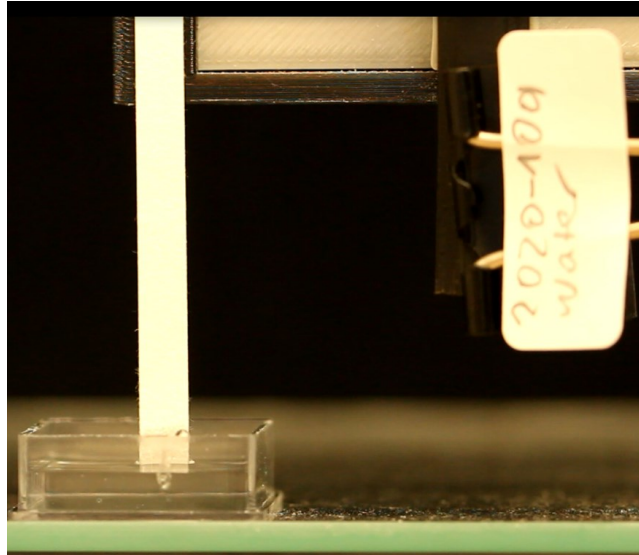


Abbildung 116: Exemplarische Fotografische-Aufnahme, des Beginns eines mikrofluidischen Experiments.

Die aus einer exemplarischen Messungen gemittelten Wegstrecken bei gegebener Zeit sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die zugehörige Standardabweichung wird auch gezeigt.

Tabelle 15: Gemittelte Wegstrecken und zugehörige Standardabweichung eines exemplarischen Fluidik-Experiments (Eucalyptus 40 g/m<sup>2</sup> [EMIM][NTf<sub>2</sub>]).

Zeit (s)	Messung 1 Strecke [mm]	Messung 2 Strecke [mm]	Mittelwert Strecke [mm]	Standardabweichung $\sigma$ (s) [mm]
0	0	0	0	0
10	1,57292	1,47623	1,52457	0,06837
20	2,26484	2,24644	2,25564	0,01301
40	3,3974	3,33749	3,36745	0,04236
70	4,40397	4,62113	4,51255	0,15356
100	5,41053	5,39135	5,40094	0,01356
160	6,98345	7,12422	7,05383	0,09954
220	8,05294	8,47206	8,2625	0,29636
520	12,45691	12,96625	12,71158	0,36016

#### Horizontale Mikrofluidikexperimente [HBET] [ NTf<sub>2</sub>]

Der Versuchsaufbau, die Durchführung, als auch die Datenerhebung und Auswertung wird in Kapitel 5.1. detailliert beschrieben. Die Papiere mit gleichem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> (für Eucalyptus-Faserstoffe) werden dazu hergestellt. Es werden Messungen horizontal durchgeführt. Der Aufbau der horizontalen

---

Messungen wird anhand der Abbildung 45 schematisch verdeutlicht. Für die vertikalen Fluidmessungen werden die Papierstreifen mit doppelseitigem Klebeband der Firma *TESA* auf eine Probenträgerplatte fixiert.

Eine weitere Kontaktfläche außer zur umgebenden Luft besteht nicht. Zusätzlich wird die *Loading*-Zone mit einem Fluidreservoir von jeweils 200  $\mu\text{L}$  in Kontakt gebracht. Es wird eine Mehrfachbestimmung durchgeführt. Der Flüssigkeitstransport innerhalb des Papierstreifens wird mit einer Videoaufnahme verfolgt. Eingesetzt wird hierzu eine Spiegelreflexkamera *Canon EOS 2000*.

## Charakterisierung der modifizierten Papiere

### Kontaktwinkelmessungen

Für diese Untersuchungen werden in der vorliegenden Arbeit, die maximale Menge an PMMA-co-MABP und PS-co-MABP-modifizierten Papier erzeugt (etwa 30 mg/mL *dip-coating* Lösung, wie zuvor beschrieben jeweils hergestellt).

Die eigentliche Untersuchung des Benetzungsverhaltens der modifizierten Papiere erfolgt mit einem Kontaktwinkelmessgerät der Firma *dataphysics OCA 35* mittels des statischen Kontaktwinkels an einem auf (modifizierten) Papier liegendem Tropfen an der IL [HBET] [NTf<sub>2</sub>] (2  $\mu\text{L}$  Tropfenvolumen). Für die Probenvorbereitung werden die einzelnen Papiere in dafür vorgesehene Probenhalter eingespannt. Für die Messung wird ein Tropfen [HBET] [NTf<sub>2</sub>] (2  $\mu\text{L}$ ) auf die Oberfläche der Papiere mit einer *Hamilton*-Spritze gesetzt. Die Kinetik des Eindringens wird anhand der Änderung des Kontaktwinkels des liegenden Tropfens verfolgt. Der Verlauf des Kontaktwinkels aller vermessenen Proben werden im Klimaraum durchgeführt, bei einer relativen Luftfeuchte von 50 % rH, sowie konstanter Temperatur von 23 °C.

Mit der Software des Kontaktwinkelmessgeräts wird der Kontaktwinkel eines liegenden [HBET] [NTf<sub>2</sub>] Tropfens auf unterschiedlichen modifizierten Papierproben als Funktion der Zeit verfolgt. Als Referenz dient ein Basispapier aus Eucalyptusfaserstoff.

### Mikrofluidikexperimente der ILs (Klemm-Test) von modifizierten Papieren mit [BMIM][NTf<sub>2</sub>]

Für die mikrofluidischen Experimente der modifizierten Papiere mit dem funktionalen Polymer werden die zuvor hergestellten Papiere mit einer *dip-coating* Konzentration von (5/10/20/30) mg/mL Konzentration an P(MMA-co-MABP)/P(S-co-MABP) eingesetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zu den vorherigen mikrofluidischen Untersuchungen in vertikaler Richtung in Anlehnung an den (Klemm-Test). Der genaue Messaufbau, in dem die mikrofluidischen Versuche durchgeführt werden ist in der (Abbildung 44) dargestellt.



## 9.6 Retentionsexperimente der Schwermetallionen

Der Versuchsaufbau und die Durchführung sowie die Datenerhebung und Auswertung der Retentionsexperimente der Schwermetallionen ist in Kapitel 6.1 ausführlich beschrieben. Anhand dieser Vorgehensweise wird der Einfluss auf das Retentionsverhalten der Schwermetallionen in Abhängigkeit verschiedener Parameter der fluiden Phasen als auch die intrinsischen Papierparameter untersucht. Dabei wird der Einfluss des Papiertyps, des Flächengewichts sowie der Faserlänge und Papierdichte sowie unterschiedliche Viskosität von Fluiden analysiert.

Für die jeweiligen Retentionsexperimente wird mit der Applizierung des Fluides (30  $\mu\text{L}$ ) auf das Papiersubstrat begonnen. Nachdem die Fluidfront innerhalb des Papierstreifens eine Wegstrecke von 2 cm zurückgelegt hat, wird (1  $\mu\text{L}$ ) des Analytlösung (2 g/mL)  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung bei einer Entfernung von 1,5 cm ab Beginn aufgegeben. Die Analytaufgabe mit einer Eppendorf-Pipette wird exemplarisch in Abbildung 117 aufgezeigt.

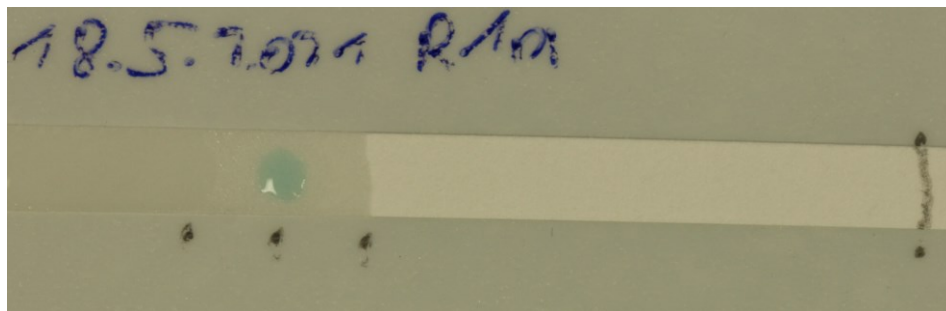


Abbildung 117: Exemplarisch Aufgabe der Analytlösung(1  $\mu\text{L}$ ) mit einer Eppendorf-Pipette.

Die jeweilige Messung ist beendet, sobald die Fluidfront, das Ende der Wegstrecke (5cm), zurücklegt hat. In Abbildung 118 wird dies exemplarisch dargestellt.

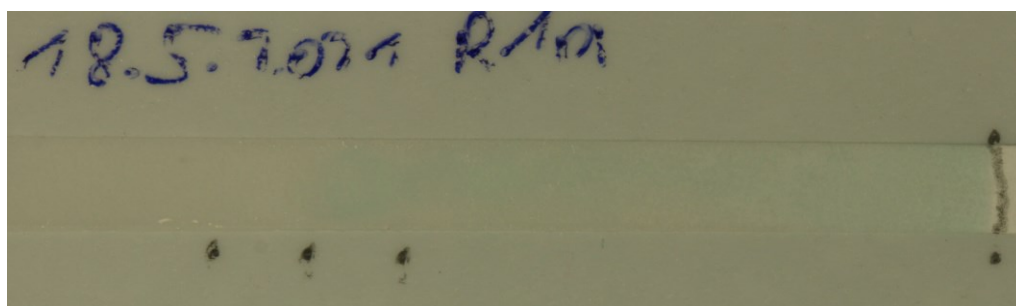


Abbildung 118: Exemplarische Darstellung einer fotografischen Aufnahme am Ende eines Retentionsversuchs, die zur Auswertung weiter verwendet wird.

Die Retentionsversuche der Schwermetallionen werden hauptsächlich an Papieren mit Eucalyptussulfatzellstoff sowie Kiefersulfatzellstoff untersucht. Am Ende einer jeden Messung werden die einzelnen Papierproben mittels Spiegelreflexkamera *Canon EOS 2000* visualisiert. Die Auswertung findet mit einem Bildbearbeitungsprogramm *ImageJ* statt. Die Ergebnisse werden anhand von *Origin 9* Graphen dargestellt. Das Vorgehen eines Retentionsversuchs wird in (Abbildung 74) zuvor dargestellt. Zusätzlich wird in (Abbildung 74) die für die Auswertung entscheidenden Parameter an der entsprechenden Position aufgezeigt.

### Retentionsexperimente der Schwermetallionen bei unterschiedlicher Temperatur (23 °C-45 °C)

Der Versuchsaufbau und die Durchführung sowie die Datenerhebung der Laufzeiten und Auswertung der Retentionsexperimente der Schwermetallionen bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Kapitel 6.1 ausführlich beschrieben. Als Fluid wird für sämtliche Versuche, wie zuvor [HBET] [NTf<sub>2</sub>] mit einem Volumen von (30 µL) eingesetzt. Als Analyt wird (2 g/mL) Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in [HBET] [NTf<sub>2</sub>] (1µL) gelöst eingesetzt. Die temperaturabhängigen Versuche werden unter konstanten Luftfeuchten jeweils durchgeführt, indem die Versuche in geschlossenen Petrischalen mit gesättigter Luftfeuchte durchgeführt werden (Abbildung 119). Als Wärmequelle dient eine Heizplatte.

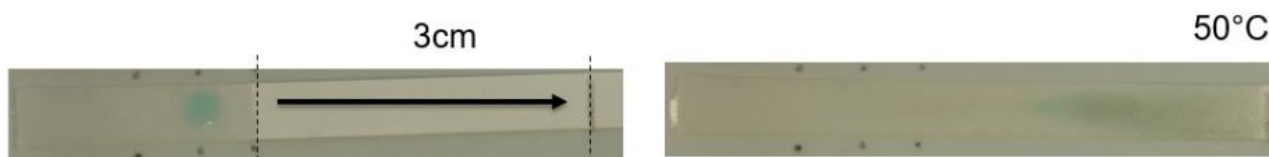


Abbildung 119: Exemplarische Fotografien des Retentionsexperiments für [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-Lösung, bei einer Temperatur von 50°C, (links) zeigt den Analytspot (1 µL) direkt nach Applikation. Das rechte Foto verdeutlicht die von der Fluidfront maximal zurückgelegte Wegstrecke (3cm) und stellt zudem das Ende des Retentionsexperiments dar.

### Experimente zum Fluidrückhaltevermögen von IL und Wasser

Exemplarisch werden die Untersuchungen des Fluidrückhaltevermögens an Eucalyptus-basierten Papieren mit [HBET] [NTf<sub>2</sub>] [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] und *Millipore*<sup>®</sup> Wasser durchgeführt. Hierzu werden die einzelnen Papiere zunächst zugeschnitten und gewogen (trocken). Anschließend werden die einzelnen Papiere in Schnapdeckelgläser überführt und mit jeweils (50 µL) Fluid überschichtet und für 24 h dem Fluid ausgesetzt. Im Anschluss wird der Faserbrei in ein Nickelsiebe überführt, welche in die Zentrifugenröhrchen eingeführt werden können.

Im Anschluss werden die Proben in einer Zentrifuge der Firma *Sigma 3K-Laborzentrifuge* bei 3000-facher Erdbeschleunigung abgeschleudert. Im Anschluss werden die Proben erneut mittels Analysewaage gewogen. In (Tabelle 16) werden die Ergebnisse der Messungen dargestellt.

Tabelle 16: Ergebnisse der Fluidrückhaltevermögens-Messung.

Papierprobe (Eucalyptus)	Messung	Papier (trocken) (g)	Papier (nass) (g)	Fluid-Rückhaltevermögen (%)
[HBET] [NTf <sub>2</sub> ] 23°C	1.	0,1286	0,1816	41,2
	2.	0,1484	0,2094	41,1
[HBET] [NTf <sub>2</sub> ] 50°C	1.	0,1501	0,2385	58,9
	2.	0,1496	0,2353	57,3
[BMIM] [NTf <sub>2</sub> ]	1.	0,1480	0,1879	27,0
	2.	0,1486	0,1938	30,4
<i>Millipore</i> <sup>®</sup> Wasser	1.	0,1470	0,2346	59,6
	2.	0,1464	0,2339	59,8

Durch Bestimmung des Gewichts der abgeschleuderten Papierprobe und dem Vergleich der zuvor trockenen Probe wird das Rückhaltevermögen, wie auch für das Wasserrückhaltevermögen mit der Gleichung 3.12 bestimmt. Demnach wird das nach dem Zentrifugationsprozess verbleibende Fluid in der Fasermasse bestimmt. Dieses Restfluid wird, auf das Gewicht des enthaltenen Eucalyptuszellstoff bezogen. Es wird in Prozent des Zellstofftrockengewichts angegeben und als Fluidrückhaltevermögen bezeichnet.

Es werden Papierproben, jeweils bei Raumtemperatur mit gesättigter ionischer Flüssigkeit [HBET] [NTf<sub>2</sub>], als auch bei 50 °C ausgesetzt. Diese werden mit einer Heizplatte auf 50 °C für 24 h erwärmt. Als Referenz dient eine nahezu wasserfreie IL [BMIM] [NTf<sub>2</sub>], als auch *Millipore*<sup>®</sup> Wasser.

#### Retentionsexperimente von imprägnierten [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] Papieren

Zur Probenvorbereitung wird zunächst ein Eucalyptuspapier mit dem Analyten [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] gelöst in *Millipore*<sup>®</sup> Wasser als 2 µL Spot mit eine Eppendorfpipette am Anfang des jeweiligen Papierstreifens aufgetragen (Abbildung 120). Im nächsten Schritt wird das *Millipore*<sup>®</sup> Wasser durch Trocknung entfernt. Die weiteren Schritte sind wie zuvor bei den durchgeführten horizontalen Retentionsexperimenten und wird darauf verwiesen. Im nächsten Schritt wird als Fluid [HBET] [NTf<sub>2</sub>] als auch *Millipore*<sup>®</sup> Wasser als Eluat eingesetzt.

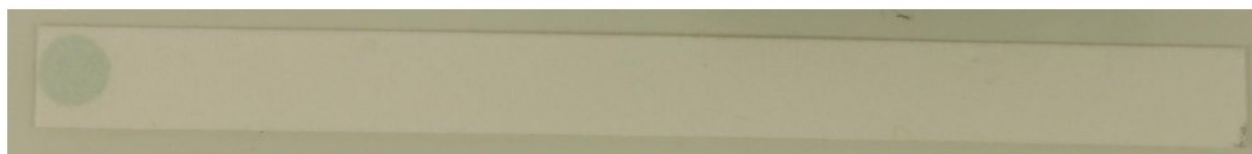


Abbildung 120: Fotografische Aufnahme des eingetrockneten Analyten [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] vor dem eigentlichen Retentionsversuch in der linken Bildhälfte. Die Fluidaufgabe wird jeweils mit [HBET][NTf<sub>2</sub>]/*Millipore*<sup>®</sup> Wasser durchgeführt.

---

## 9.7 Extraktionsexperimente

### Einfluss der Verdunstung während des Zeitraums einer Extraktion im Papier

Die Papiersubstrate werden mittels Analysewaage gewogen. Für die Experimente werden unbehandelte Papiere aus Eucalyptusfaserstoff, mit einem Flächengewicht von  $80 \text{ g/m}^2$  verwendet. Für den Versuch werden die Papiere in ca.  $(2 \times 4 \text{ cm}^2)$  große Rechtecke geschnitten. Im Anschluss werden die Papiere in mit einer wässrigen Lösung aus [HBET] [NTf<sub>2</sub>] (15 wt % Wasser) getränkt, abgetupft und auf eine Petrischale in ein konstantes Klima (50 % rel. Luftfeuchte, 23 °C) überführt und der mögliche Gewichtsverlust (Verdampfung von Wasser) über einen Zeitraum von ca. 4 Stunden verfolgt. Die Gewichtsänderung wird mittels einer digitalen Analysewaage der Firma *Adam* verfolgt. Dazu wird die Software *Adam Du* der Analysenwaage verwendet, die das Gewicht digital erfasst.

### Extraktionsexperiment von Pb<sup>2+</sup> in [BMIM] [NTf<sub>2</sub>]

Im folgenden Abschnitt wird kurz die (UV-Vis) Messung in Lösung beschrieben. Dazu wird der Komplexbildner Dithizon zunächst in [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] (0,2 mg/mL) gelöst. Die IL-Phase mit Komplexbildner wird im Anschluss in eine PS-Küvette überführt. Diese mit einer wässrigen (Pb<sup>2+</sup>)-Lösung entsprechender Konzentration überschichtet. Das entsprechende Analysefenster der Messung wird anhand des Fotos der befüllten Küvette in (Abbildung 101) dargestellt und mit einem rot markierten Bereich hervorgehoben.

Für die Messung wird die entsprechende Küvette in die Probenkammer des (UV-Vis)-Spektrometers eingeführt. Der Strahlengang des Spektrometers befindet sich dabei in Höhe der Grenzfläche der beiden Phasen und strahlt in die IL-Phase ein. Sobald die Probe in das Spektrometer eingeführt ist wird die eigentliche Messung gestartet. Für 100 Minuten wird in kurzen Zeitabständen die Lösung gemessen.

### „proof of concept“-Versuche: Schwermetalldetektion im Papiergefüge mit [BMIM] [NTf<sub>2</sub>]

Für die (UV-Vis)-Spektroskopiemessungen wird zunächst [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] in eine PS-Küvette überführt und mit Eucalyptus-basierten Papieren, sowie Papieren aus Kiefersulfatfaserstoff in Kontakt gebracht.

Dazu wird analog zu den vorangehenden (UV-VIS)-Untersuchungen, das jeweilige Papier-Substrat in einer PS-Küvette mit dem Umgebungsmedium [BMIM][NTf<sub>2</sub>] in Kontakt gebracht und vollständig benetzt. Der Versuchsaufbau wird im zuvor beschriebenen Zustand per (UV/Vis)-Spektroskopie gemessen. Die Bestrahlung mit dem (UV-Vis)-Spektrometer erfolgt im Bereich von 300-800 nm.

Im nächsten Schritt werden die Versuche mit unterschiedlichen Konzentrationen an Pb<sup>2+</sup> (c=0-1 g/L) wiederholt. Dazu wird Dithizon in [BMIM] [NTf<sub>2</sub>] gelöst und mit den entsprechenden Konzentrationen an Pb<sup>2+</sup> versetzt. Die verwendeten Papiere basieren aus Eucalyptusfaserstoff und Kiefersulfatfaserstoff und besitzen ein

---

Flächengewicht von 40 g/m<sup>2</sup>. Die Flächengewichte werden während der Analyse konstant gehalten. Die Messungen mit Cadmium als Modellanalyt erfolgen analog.

#### **UV-Vis Messungen mit [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] gelöst in *Millipore*<sup>®</sup> Wasser/[HBET][NTf<sub>2</sub>]**

Zur Probenvorbereitung werden zunächst die jeweiligen Konzentrationen (10/25/50/100) mg/mL [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] gelöst in *Millipore*<sup>®</sup> Wasser hergestellt.

Es werden unter den zuvor beschriebenen Messbedingungen die einzelnen Kupfer-Ionen Konzentrationen mittels (UV-Vis)-Spektrometer gemessen. Dazu werden die einzelnen Lösungen in PS-Küvetten überführt und im Spektrometer vermessen. Die Messungen mit [HBET][NTf<sub>2</sub>] erfolgen analog mit (12,5/25/50) mg/mL [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] gelöst in [HBET][NTf<sub>2</sub>].

#### **„proof of concept“-Versuche: Extraktion von [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] im Papiergefüge**

Die schrittweise Vorgehensweise des Versuchs wird in Kapitel 7 (Abbildung 112) schematisch dargestellt. Als Papiersubstrat wird Eucalyptusfaserstoff verwendet. Zur Probenvorbereitung wird das Papiersubstrat mit einem Lochsisen (Durchmesser: 15 mm) ausgestanzt.

Im ersten Schritt wird das so erhaltene Eucalyptuspapier als eine Art mikrofluidischer Reaktor verwendet, indem im nächsten Schritt die Extraktion durchgeführt wird. Die wässrige [Cu(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] Lösung (30 µL, 100 mg/mL) wird dazu auf das ausgestanzte Papier gegeben. Im nächsten Schritt wird [HBET] [NTf<sub>2</sub>] (30 µL) aufgegeben. Die eigentliche Extraktion findet bei erhöhter Temperatur für 15 min statt, oberhalb der UCST (>60 °C) von [HBET] [NTf<sub>2</sub>]. Der Versuch wird dazu in einer geschlossenen Petrischale auf einer Heizplatte durchgeführt. Durch Abkühlung wird die Extraktion beendet. Die wässrige- und die IL-Phase wird dadurch aufgetrennt. Im nächsten Schritt wird ein modifiziert mit PMMA-co-MABP auf das Ende des Eucalyptuspapier gelegt. Eine ionische Flüssigkeit, wie [HBET][NTf<sub>2</sub>] kann wie zuvor erfolgreich gezeigt, diese modifizierten Papiere passieren. Nach Abkühlen und erfolgter Extraktion wird durch einfache Kontaktierung eines entsprechenden mit (PMMA-co-MABP) modifizierten Papierstreifen der Fluidfluss gestartet und mit einem Eucalyptuspapier ausgestanzt mit einem Lochsisen (Durchmesser: 15 mm) als Flüssigkeits-Saugpad verbunden, wie in (Abbildung 113) ersichtlich.<sup>[97]</sup> Es werden 30 µL [HBET][NTf<sub>2</sub>] für den mikrofluidischen Fluss auf den modifizierten Papierstreifen aufgegeben.<sup>[97]</sup>

---

---

## Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 1. Ionenkonzentration im intrazellulären und extrazellulären Raum mit einer durchlässigen Membran. Die Abbildung basiert auf der Literatur. <sup>[20]</sup>	2
Abbildung 2: Mikroskopie und konfokal Bilder von Eucalyptussulfatpapier 1a) Mikroskopbild Papier mit Wasser, 1b) gleiches Papier als konfokal Bild mit Wasser. 2a) Mikroskopbild Papier mit IL, 2b) gleiches Papier als konfokales Bild Papier mit IL. Abbildung von C. Helbrecht et al. mit Genehmigung. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[6]</sup>	3
Abbildung 3: Strategie der vorliegenden Arbeit in Zusammenfassung.	6
Abbildung 4: Strategie der Papierherstellung der vorliegenden Dissertation im Überblick.	7
Abbildung 5: a) Darstellung des eingesetzten Laborrefiners ( <i>Voith LR 40</i> ), bestehend aus einem robusten Arbeitstisch aus Edelstahl, auf dem die Probenentnahme-Station sich mit integrierter Waage, als auch Bedieneinheit befindet. Im Inneren befindet sich der Pulper, die Mohnpumpe, als auch die eigentliche Mahlvorrichtung. b) Darstellung der möglichen Mahlgarnituren, sowohl Scheiben als auch Kegelgarnituren.	11
Abbildung 6: Fotografische-Aufnahme von Eucalyptuspapier, hergestellt aus Fasern der mittleren Faserlänge von 1 mm (oben links) und Kieferpapier, hergestellt aus Fasern der mittleren Faserlänge von 2,5 mm (oben rechts). Die dazugehörigen REM-Aufnahmen der hergestellten Papiere befinden sich jeweils unter den fotografischen Aufnahmen der Papiere.	12
Abbildung 7: Rapid-Köthen Blattbildner (AK Schabel-TU Darmstadt) der Firma PTI für die Herstellung von Laborblättern.	13
Abbildung 8: REM-Aufnahme von Papieren hergestellt aus überwiegend Glasfasern der mittleren Faserlänge von 2-3 mm.	14
Abbildung 9: Fotografie des Versuchsaufbaus für die Porositätsbestimmung nach Gurley. Das Papiersubstrat befindet sich dabei zwischen zwei zylindrischen Pressbacken. Der Aufbau erfolgt unter Normklimabedingungen (23°C, 50 % Luftfeuchtigkeit).	17
Abbildung 10: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung des Messaufbaus und der relevanten Vorgänge für Papier mittels Gurley-Methode.	18
Abbildung 11: Graphische Darstellung des Quecksilbervolumens, welches mit der Änderung des äußeren Druckes in das Porensystem des eingesetzten Eucalyptuspapiers entsprechend eindringt.	21
Abbildung 12: Quecksilber-Intrusionskurve mit der daraus abgeleiteten Porengrößenverteilung. Dies für eine Papierprobe mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 14 µm.	22
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Fraktionierung von Faserstoff mit Hilfe eines Haindl-Fraktionators und <i>McNett</i> -Geräts. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[43]</sup>	23
Abbildung 14: Schematischer Aufbau der Faserwand aus Mittellamelle, Primärwand und den Sekundärwänden. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[42,64]</sup>	26
Abbildung 15: Schematische Darstellung von (links) stark gequollener Faser, (rechts) Faser die nur gering gequollen ist. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[70]</sup>	27
Abbildung 16: Typische Kationen und Anionen, die für ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[36-37]</sup>	28
Abbildung 17: Grafische Darstellung des Verteilungsverhältnisses für die Extraktion verschiedener Metallionen. Bis(trifluormethylsulfonyl)imidazolium mit Betain als Grundstruktur als Extraktionsmittel, für das [HBET][NTf <sub>2</sub> ]-Wassersystem unter homogenen (Flüssig-Flüssig)-Extraktionsbedingungen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[97]</sup>	33
Abbildung 18: Schematische Darstellung zur Verfolgung eines thermischen Extraktionsversuches von (a-d). Homogene (Flüssig-Flüssig)-Extraktion von Cu <sup>2+</sup> -Ionen (blau) aus einer wässrigen Lösung mit dem Extraktionsmittel [HBET][NTf <sub>2</sub> ]. (a) Vor der Extraktion Cu <sup>2+</sup> in der wässrigen Phase blau (oben), (b) oberhalb der (USCT) 60°C einphasig, (c) Abkühlung es bildet sich erneut die Phasen-Separation aus, (d) Raumtemperatur nach Absetzzeit. Die wässrige Phase ist die obere Schicht und die IL die untere Schicht. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[97]</sup>	34
Abbildung 19: Darstellung der Struktur von der ionischen Flüssigkeit [BMIM][NTf <sub>2</sub> ], mit dem Kationen [BMIM] <sup>+</sup> und dem Anionen (1-methyl-4-cyanopyridinium)[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .	34



Abbildung 20: Darstellung des Meniskus bei Kräftegleichgewicht an der Flüssigkeitsfront in einer Kapillaren. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[105]</sup>	37
Abbildung 21: Herstellung von Kanälen innerhalb eines Papiers durch ein Wachsdruckverfahren. Zunächst wird mit einem handelsüblichen Festtintendrucker eine dünne Paraffin-Wachsschicht aufgetragen. Im nächsten Schritt wird das Papier auf einer Heizplatte erhitzt, damit das Wachs schmilzt und in das Papier einpenetriert. Dieser Vorgang des Bedruckens und Schmelzens wird wiederholt. Diese Nachbehandlung bewirkt, dass durchgehend eine hydrophobe Barriere im Papier entstehen können.	43
Abbildung 22: Schematische Darstellung der ablaufenden photochemischen Reaktion von Benzophenon. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[8]</sup>	44
Abbildung 23: Darstellung des vereinfachten Jablonski-Diagrammes von Benzophenon mit dessen Energiezuständen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[8,123-125]</sup>	45
Illustration 24. Schematischer Ablauf von Potentiometrie- und Voltameterexperimenten mit dem Substrat Papier. Sie zeigt eine erhöhte Funktionalität der Elektroden bei Verwendung von Papier. Die Abbildung basiert auf der Literatur. <sup>[22]</sup>	47
Abbildung 25. Beispiel für eine Origami-Diagnose aus mikrofluidischem Papier für mehrere Analyseschritte. Die Illustration basiert auf der Literatur. <sup>[27-30]</sup>	48
Abbildung 26: Graphische Darstellung der Messergebnisse der Papierdickebestimmung mittels Papier-Mikrometerschraube, nach <i>DIN EN ISO 12 625-3:05</i> . Eucalyptus- und Kiefer-Papieren (40-100 g/m <sup>2</sup> )	51
Abbildung 27: Graphische Darstellung der Messergebnisse der Papierdickebestimmung mittels Papier-Mikrometerschraube, nach <i>DIN EN ISO 12 625-3:05</i> . Eucalyptus- und Kiefersulfat-Papieren (40-100 g/m <sup>2</sup> ), sowie für gemahlene Fasern (SR 27) aus Eucalyptus und Kieferzellstoff (SR 27, SR55) bei einem Flächengewicht von 80 g/m <sup>2</sup> .	52
Abbildung 28: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Papierdichte und Flächengewicht laborgebildeter Papiere aus Eucalyptus- und Kiefersulfat-Zellstoff.	54
Abbildung 29: <i>Metso FS5</i> Messgerät (AK Schabel-TU Darmstadt) für die Analyse unterschiedlicher Fasersuspensionen in den einzelnen Versuchsbechern.	56
Abbildung 30: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Faserlänge und Sieb-Maschenweite laborgebildeter Papiere aus Eucalyptus und Kiefersulfatzellstoff.	57
Abbildung 31: Fotografien von Eucalyptusfaser-Suspensionen während eines Vermessungsexperiments in einem <i>Metso FS5</i> . (links): Fotografische Aufnahme einer Eucalyptusfasersuspension mit einer mittleren Faserlänge von 0,65 mm. Mitte: Fotografische Aufnahme einer Eucalyptusfasersuspension mit einer mittleren Faserlänge von 0,90 mm. (rechts): Fotografische Aufnahme einer Eucalyptusfasersuspension mit einer mittleren Faserlänge von 1,00 mm.	57
Abbildung 32: Darstellung der <i>Gurley-Hill</i> Luftdurchlässigkeit für Eucalyptuspapiere. Graphisch als <i>Gurley</i> -Luftdurchlässigkeit [s] als Funktion von Papieren gleicher Grammat, unterschiedlicher mittleren Faserlänge von 0,65-1 mm. Zudem ist die Porosität für einen zuvor gemahlene Zellstoff mit einem erhaltenen <i>Schopper-Riegler</i> -Wert von 27, als Papier gleicher Grammat vermessend und graphisch dargestellt. Hierbei wird eine <i>Gurley</i> -Luftdurchlässigkeit von 7,5 s erhalten. Alle Ergebnisse der unterschiedlichen Faserlängen weisen eine <i>Gurley</i> -Luftdurchlässigkeit im Bereich von 1-4 s auf.	60
Abbildung 33: Darstellung der <i>Gurley-Hill</i> Luftdurchlässigkeit von Papier aus Kiefersulfatzellstoff. Graphisch als <i>Gurley</i> -Luftdurchlässigkeit [s] als Funktion von Papieren gleicher Grammat. Jedoch unterschiedlicher mittleren Faserlänge von ~0,65-2,5 mm dargestellt. Weiterhin wird ein gemahlener Zellstoff mit einem <i>Schopper-Riegler</i> Wert von 27, vermessend und graphisch dargestellt. Es wird eine <i>Gurley</i> -Luftdurchlässigkeit von etwa 37 s erhalten. Alle Ergebnisse der unterschiedlichen Faserlängen weisen eine <i>Gurley</i> -Luftdurchlässigkeit im Bereich von 1-7,5 s auf.	62
Abbildung 34: Darstellung des Quecksilbereindringvolumens, welches mit sich änderndem äußerem Druck in das Porensystem von Eucalyptuspapier eindringt. Zusätzlich in der Grafik zu sehen die Quecksilber-Intrusionskurve mit der daraus abgeleiteten Porengrößenverteilung für eine Papierprobe mit einem mittleren Porendurchmesser von etwa 14 µm.	64
Abbildung 35: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen des mittleren Porenradius und Flächengewicht (40-100 g/m <sup>2</sup> ) laborgebildeter Papiere aus Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff.	67

Abbildung 36: Mittlerer Porenradius als Funktion der Papierdichte für verschiedene Papiere aus Eucalyptus- sowie Kiefersulfatzellstoff. Alle Ergebnisse für einen Porenbereich von $d=7,6-21,2\mu\text{m}$ . _____	68
Abbildung 37: Fasersättigungspunkt von Eucalyptuszellstoff in Abhängigkeit des Fluids [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] und [HBET][NTf <sub>2</sub> ], sowie <i>Millipore</i> ® Wasser. _____	70
Abbildung 38: Fasersättigungspunkt von Kiefersulfatzellstoff in Abhängigkeit der Fluide [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] und [HBET][NTf <sub>2</sub> ], sowie als Referenz reines <i>Millipore</i> ® Wasser. _____	71
Abbildung 39: Fasersättigungspunkt von Eucalyptuszellstoff verschiedener Faserlänge in Abhängigkeit des Fluids [BMIM][NTf <sub>2</sub> ]. _____	72
Abbildung 40: Fasersättigungspunkt von Eucalyptuszellstoff verschiedener Faserlänge (0,65-1 mm) in Abhängigkeit des Fluids [HBET][NTf <sub>2</sub> ]. _____	73
Abbildung 41: Messaufbau der Schwermetalldetektion mittels SWASV-Methode. Die dazu eingesetzte elektrochemische bulk-Zelle ist beheizbar. Es ist eine kleinvolumige spezifische PEEK-Zelle, dargestellt in beige und enthält zwei rechteckige Elektroden mit einer Breite von 10 mm in einem Abstand von 5 mm und einem zentral platzierten Ag-Draht mit einem Durchmesser von 1 mm. Dabei bestehen die Elektroden aus zurechtgeschnittenen Graphitfolien und bilden so die Arbeits(WE)- und Zähl(CE)-Elektrode. Die zylindrische Zelle kann für temperaturabhängige Messungen in einem Aluminiumblock beheizt werden. Für die jeweilige Messung werden 350 $\mu\text{L}$ in die bulk-Zelle pipettiert. Für eine Reduzierung der Verdunstung, wird die bulk-Zelle mit Parafilm umwickelt. Zur Temperierung wird die Probenkammer im Aluminiumblock beheizt. _____	76
Abbildung 42: SWASV-Antwortsignal für eine Startkonzentration von 10 ppm Pb <sup>2+</sup> in der wässrigen Phase (Parameter: 10 min bei 1 V vs. Ag-qRE, Stripping: $f=100\text{ Hz}$ , $EP=100\text{ mV}$ , $ES=20\text{ mV}$ ), als Referenzmessung. Nach einer 24 h Extraktion mit [HBET][NTf <sub>2</sub> ] ist aus Eucalyptus- als auch Kiefersulfatzellstoff keine Schwermetallbelastung von Blei im Extrakt nachzuweisen. _____	77
Abbildung 43: Fotografien der jeweiligen Stabilitätsuntersuchung mittels verschiedener ionischer Flüssigkeit. Aufsicht auf die nach 24 Stunden (im Schüttler) befindlichen Papiere in ionischer Flüssigkeit, basierend aus Eucalyptussulfatfaserstoff, bei Raumtemperatur. Makroskopisch kann keinerlei Veränderung der Struktur nach erfolgtem 24-h Versuch (Schüttler) der Papiere beobachtet werden. _____	80
Abbildung 44: a) Schematische Darstellung des Verlaufs eines Fluidexperiments. Dazu wird in (I) zunächst der Papierstreifen mittels <i>Dip-Coater</i> in das Flüssigkeits-Reservoir geführt. Im nächsten Schritt (II), sobald dieser mit dem Fluid in Kontakt tritt, beginnt der eigentliche Versuch. b) Messaufbau für die Analytik des Fluidtransports, dargestellt am Beispiel eines Eucalyptus-basierten Papierstreifens. Dieser ist an einem PLA-Träger fixiert. Der mikrofluidische Papierstreifen befindet sich vertikal zwischen Flüssigkeitsreservoir und <i>Dip-Coater</i> und steht in direkter Verbindung zur Steuereinheit(links) des 3D-Druckers. Der Papierstreifen wird durch eine automatische Absenkung mit Hilfe des <i>Dip-Coaters</i> mit der Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Sobald die Flüssigkeit den Papierstreifen erreicht, wird das Absenken gestoppt, damit die Flüssigkeit aus reiner Kapillarkraft, durch die poröse Struktur des Papiers penetrieren kann. _____	82
Abbildung 45: Versuchsaufbau für die Analytik des Fluidtransports, die sich auf einem doppelseitigen Klebeband in horizontaler Ausrichtung befinden. Die <i>Loading-Zone</i> steht in direkten Kontakt zu einem Flüssigkeitsreservoir. Sobald die Flüssigkeit das Papier berührt, kann die Flüssigkeit aus reiner Kapillarkraft durch die poröse Struktur des Papiers penetrieren. _____	84
Abbildung 46: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm breiten Papierstreifen, (welche aus Eucalyptus-Laborblättern gleicher Grammatur basieren) als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt keinen signifikanten Einfluss der Fluidrichtung (Vertikal vs. Horizontal) auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports ( $\Delta m=0,04$ ) _____	85
Abbildung 47: Darstellung der Messergebnisse der Fluiduntersuchung unterschiedlicher Faserlänge, für die ionische Flüssigkeit [BMPyr][NTf <sub>2</sub> ]. Vergleich von der 1D-Positionen, $x$ , der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang des Papierstreifens, als Funktion von $\sqrt{t}$ . Es wird die jeweilige Steigung der Mehrfachbestimmung der einzelnen Faserlängen (0,65-1 mm) dargestellt. Zusätzlich zu den einzelnen Faserlängen findet sich eine Auftragung von gemahlene Laborpapier mit einem <i>Schopper-Riegler</i> Wert von 27. Die Steigungen der vorliegenden Messungen liegen zwischen 0,21 und 0,4. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt einen deutlichen Einfluss der Faserlänge,	



gebildeter Laborblätter, bei gleicher Grammaturn auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports (deutliche Änderung der Steigung). Im gleichem Zeitintervall kann somit mit zunehmender Faserlänge des gleichen Fasertyps eine größere Wegstrecke zurückgelegt werden. _____	87
Abbildung 48: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der Papierstreifen, (welche auf Eucalyptus-Laborblättern verschiedener Faserlängen und Mahlgrad basieren), als Funktion der Wurzel der Zeit. _____	89
Abbildung 49: Vergleich der Wegstrecke nach einer definierten Zeit von 530 s für das Kationen [BMPyr] und [EMIM]. _____	90
Abbildung 50: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm Papierstreifen, (welche aus Eucalyptus-Laborblättern verschiedener Faserlängen basieren), als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt einen signifikanten Einfluss der Faserlänge als auch Mahlung der Fasern auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports von [HMIm] [NTf <sub>2</sub> ]. _____	91
Abbildung 51: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm Papierstreifen, (welche auf Eucalyptus-Laborblättern, verschiedener Faserlänge, sowie Mahlung SR 27 basieren), als Funktion $t^{0.5}$ . Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt, dass sich das Fluid abhängig von der Faserlänge und bei erfolgter Mahlung der Eucalyptus-Ausgangsfasern unterschiedliche schnell durch das Papiergefüge bewegt (signifikante Änderung der Steigung). _____	92
Abbildung 52: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm Papierstreifen, (welche aus Eucalyptus-Laborblättern verschiedener Faserlängen basieren. Zusätzlich eine weitere Analyse aus einem Mahlgrad von (SR 27), als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt einen intrinsischen Einfluss des Papierparameters in Form unterschiedlicher Faserlänge auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports (signifikante Änderung der Steigung). _____	93
Abbildung 53: Auftragung der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der Papierstreifen basierend auf Kiefersulfatzellstoff unterschiedlicher Faserlänge, sowie basierend auf einer Mahlung, als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt den Einfluss der Faserlänge als auch Mahlung auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports. _____	95
Abbildung 54: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb von Kieferzellstoff-basierten Papierstreifen, dargestellt als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen zeigt einen Einfluss der Faserlänge bei gleicher Grammaturn auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports. _____	97
Abbildung 55: Vergleich der eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb von Papierstreifen aus Kiefersulfatzellstoff, welche mit [HPy] [NTf <sub>2</sub> ] in Kontakt gebracht wird, dargestellt als Funktion der Wurzel der Zeit. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen, zeigt eine Aufspaltung der Geschwindigkeit für unterschiedliche mittlere Faserlängen bei ansonsten gleicher Grammaturn. _____	98
Abbildung 56: Graphische Darstellung der Ergebnisse aus Eucalyptus-basierten Papieren der Flächengewichte 40/60/80 g/m <sup>2</sup> . Vergleich der 1D-Positionen, x, der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang eines 5 mm Papierstreifens, als Funktion von $t^{0.5}$ . Es wird die jeweilige Steigung der Messungen der Flächengewichte dargestellt. Die Steigungen der Grammaturn 40/60/80 g/m <sup>2</sup> liegen dabei zwischen (0,32-0,35). _____	100
Abbildung 57: Darstellung der Ergebnisse einer mikrofluidischen vertikalen Untersuchung von Papieren aus Kiefersulfatzellstoff verschiedener Grammaturn. Vergleich von der 1D-Positionen, x, der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang eines 5 mm Papierstreifens als Funktion von $t^{0.5}$ . Zusätzlich wird die Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Grammaturn 40/60/80 g/m <sup>2</sup> liegen dabei zwischen (0,29-0,30). _____	101
Abbildung 58: Ergebnis einer mikrofluidischen Untersuchung von Eucalyptus basierten Laborblättern gleicher mittlerer Faserlänge von 1 mm (40-100 g/m <sup>2</sup> ). Anhand der ionischen Flüssigkeit [EMIM] [NTf <sub>2</sub> ] sollen nähere Erkenntnisse zum Einfluss des Flächengewichts, bei gleicher Faserlänge erhalten werden. Vergleich von der 1D-Positionen, x, der Flüssigkeitsfront, entlang eines 5 mm Papierstreifens als Funktion	

- von  $t^{0.5}$ . Bei dem Graphen wird angenommen, dass sich die zurückgelegte kapillargetriebene Fluidfront nach der von Lucas-Washburn et al. entworfene Gleichung, proportional zur Wurzel der Zeit verhält. Hierbei wird zudem die jeweilige Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Flächengewichten 40/60/100 g/m<sup>2</sup> liegen zwischen (0,57-0,62). \_\_\_\_\_ 103
- Abbildung 59: Darstellung einer mikrofluidischen Untersuchung von Eucalyptus basierten Laborblättern mittlerer Faserlänge von 0,9 mm verschiedener Grammaturn (40-100 g/m<sup>2</sup>). Die Steigungen der vorliegenden Grammaturn 40/60/100 g/m<sup>2</sup> liegen zwischen (0,49-0,54). \_\_\_\_\_ 104
- Abbildung 60: Darstellung der Ergebnisse aus Eucalyptus-basierten Laborblättern verschiedener Grammaturn (40-100 g/m<sup>2</sup>, gleicher mittlerer Faserlänge von 1 mm. Die Untersuchungen werden mit [BMIM][NTf<sub>2</sub>] durchgeführt. Vergleich von der 1D-Positionen, x, der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang eines 5 mm Papierstreifens als Funktion von  $t^{0.5}$ . Es wird die jeweilige Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Grammaturn 40/60/100 g/m<sup>2</sup> liegen bei etwa (0,53). \_\_\_\_\_ 105
- Abbildung 61: Ergebnis der Eucalyptus-basierten Laborblättern verschiedener Grammaturn (40-100 g/m<sup>2</sup>, bei gleicher mittlerer Faserlänge von 0,9 mm. Dabei wird die jeweilige Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Grammaturn 40/60/100 g/m<sup>2</sup> liegen dabei zwischen (0,49-0,52). \_\_\_\_\_ 106
- Abbildung 62: Ergebnis einer mikrofluidischen Untersuchung von Eucalyptus- und Kiefersulfatzellstoff-basierten Laborblättern gleicher Grammaturn (80 g/m<sup>2</sup>). Die Untersuchungen werden mit reinem *Millipore*<sup>®</sup> Wasser durchgeführt. Vergleich von der 1D-Positionen, x, der Flüssigkeitsfront, getrieben durch Kapillarkraft entlang eines 5 mm Papierstreifens als Funktion von  $t^{0.5}$ . Hierbei wird zudem die jeweilige Steigung der Einzelmessungen dargestellt. Die Steigungen der vorliegenden Grammaturn 80 g/m<sup>2</sup> liegen zwischen (2,32-2,42). \_\_\_\_\_ 108
- Abbildung 63: Schematische Darstellung des Herstellungsverfahrens von A) (P(MMA-co-MABP)) und B) (PS-co-MABP)-modifizierten Papierstreifen. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>[8]</sup> \_\_\_\_\_ 110
- Abbildung 64: Kontaktwinkel auf der Oberfläche von PMMA- und PS-co-MABP funktionalisierten Papieren als Funktion der Zeit, sowie mit Wachs beschichtetes Eucalyptus-basierten Papier der Grammaturn 80 g/m<sup>2</sup>. Als Referenz dient ein unbehandeltes Papier der gleichen Zusammensetzung. \_\_\_\_\_ 112
- Abbildung 65: Vergleich der eindimensionalen Positionen innerhalb der Papierstreifen, modifiziert mit unterschiedlichen *dip-coating* Konzentrationen an (P(S-co-MABP)), als Funktion der Wurzel der Zeit. In der Grafik werden die eindimensionalen Positionen der Fluidfront jeweils als (Punkte/Dreiecke/Vierecke) dargestellt. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen in den jeweiligen Patches verschiedener *dip-coating* Konzentrationen, zeigt keinen deutlichen Einfluss der modifizierten Papiere auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports. \_\_\_\_\_ 114
- Abbildung 66: Vergleich der eindimensionalen Positionen innerhalb der Papierstreifen (welche auf Eucalyptus-basierten Laborblättern modifiziert mit (P(MMA-co-MABP)) basieren als Funktion der Wurzel der Zeit. In der Grafik werden die eindimensionalen Positionen der Fluidfront jeweils als (Punkte/Dreiecke/Vierecke) dargestellt. Ein Vergleich der eindimensionalen Positionen bei definierten Zeitintervallen in den jeweiligen Patches verschiedener *dip-coating* Konzentrationen als auch der Referenz eines Basispapiers. Es zeigt erneut wie zuvor unter Einsatz eines Copolymers keinen deutlichen Einfluss der modifizierten Papiere auf die Geschwindigkeit des Fluidtransports. \_\_\_\_\_ 116
- Abbildung 67: Flüssigkeitstransport von [BMIM][NTf<sub>2</sub>] mit zunehmender Zeit in einem wachsbasierten mikrofluidischen Kanal. Das Papier besteht dabei aus Eucalyptus-Basispapier und weist ein Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> auf. Die Penetration des Wachses erfolgt im Vorfeld durch eine Erwärmung des Papiers auf 125°C für 10 s. \_\_\_\_\_ 118
- Abbildung 68: Versuchsaufbau für die Analytik des Fluidtransports der Wachskanäle, die sich auf einem doppelseitigen Klebeband in horizontaler Ausrichtung befinden. Der Kanal steht in direktem Kontakt zu einem Flüssigkeitsreservoir. Sobald die Flüssigkeit das Papier berührt, kann die Flüssigkeit aus reiner Kapillarkraft durch die poröse Struktur des Papiers penetrieren. \_\_\_\_\_ 118
- Abbildung 69: Eindimensionalen Positionen der Fluidfront innerhalb der 5 mm breiten Kanal im Papierstreifen, (welche aus Eucalyptus- Laborblättern gleicher Grammaturn mit einer mittleren Faserlänge von 1 mm basieren) als Funktion der Wurzel der Zeit. Die eindimensionalen Positionen bei definierten

Zeitintervallen, zeigt einen Fluidfluss von [BMIM] [NTf <sub>2</sub> ] in einem wachsbasierten Kanal auf, sowie eine fotografische Aufnahme einer Fluidposition. Die Fluidrichtung ist dabei (horizontal) und die Geschwindigkeit des Fluidtransports wird mit einer Steigung ( $m=0,32$ ) angegeben. _____	119
Abbildung 70: Photographische Aufnahmen exemplarischer Papiere mit PS-co-MABP vernetzt. Ergänzende visuelle Beobachtung zusätzlich zu den zuvor durchgeführten Kontaktwinkelmessungen mit dem Fluid [HBET] [NTf <sub>2</sub> ]. _____	121
Abbildung 71: Schematische Darstellung, zweier Routen: I) Erzeugung von Barrieren innerhalb des Substrates Papier durch Modifikation für die ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf <sub>2</sub> ]. II) Penetration für hydrophobe Flüssigkeiten, für die ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf <sub>2</sub> ] _____	122
Abbildung 72: Kontaktwinkel auf der Oberfläche von PMMA-funktionalisierten Papieren unterschiedlicher <i>dip-coating</i> Konzentration als Funktion der Zeit. Als Referenz dient ein unbehandeltes Papier der gleichen Zusammensetzung. _____	122
Abbildung 73: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die durchgeführten Retentionsexperimente (horizontal). Der Papierstreifen (durch graues Quadrat) verdeutlicht, dargestellt. Dieser ist mit doppelseitigen Klebeband (gelb) auf einer Petrischale fixiert. Die Retentionsversuche erfolgen alle unter Normklimabedingungen (23 °C, 50 % Luftfeuchtigkeit). _____	126
Abbildung 74: Schematisch dargestellter Retentionsversuch. Es wird verdeutlicht wo sich die einzelnen relevanten Punkte, wie Fluidfront, Analytaufgabe und minimal/maximal zurückgelegte Wegstrecke des Analyten als auch median zurückgelegte Wegstrecke innerhalb des Papierstreifens befindet. _____	127
Abbildung 75: Fotografie eines Papierstreifens nach einem mit Schwermetallionen durchgeführten Retentionsexperiments. Dabei stellt $d_{\text{Fluid}}$ die nach dem jeweiligen Experiment zurückgelegte Wegstrecke des Fluids dar. Der Graph stellt, die mit <i>Image J</i> herausgefilterte Fläche des Papierstreifens dar. Mit dem Auge ist der jeweilige Endpunkt $d_{\text{max}}$ des Analyten deutlich zu erkennen. Wohingegen $d_{\text{min}}$ als auch $d_{\text{median}}$ die Auswertung mittels Bildbearbeitungsprogramms benötigt. Der Endpunkt für die Wegstrecke des Analyten $d_{\text{max}}$ ist deutlich durch einen signifikanten Anstieg der Kurve auf den Ausgangszustand des Grauwertes ersichtlich. Die Wegstrecke $d_{\text{min}}$ wird mit einem ersten deutlichen Abfall nach dem Startpunkt beobachtet. _____	128
Abbildung 76: Retentionsfaktor als Funktion des Flächengewichts für applizierte Cu <sup>2+</sup> -Lösung. Cu <sup>2+</sup> -Lösung: 1 g mL <sup>-1</sup> ; Laufmittel <i>Millipore</i> ® Wasser. Papier aus Eucalyptussulfatzellstoff 40-100 g m <sup>-2</sup> . Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei dem jeweiligen Flächengewicht. _____	129
Abbildung 77: Abstrakte Darstellung der elektrostatischen Wechselwirkung der Analytionen (Cu <sup>2+</sup> ) während des kapillargetriebenen Transports durch das negativ geladene Cellulosenetzwerks(blau). Dabei können die positiv geladenen Analytionen (rot) mit den Carboxylgruppen der Cellulose interagieren und so unterschiedlich stark retenieren. _____	130
Abbildung 78: Bandenverbreiterung als Funktion des Flächengewichts Eucalyptus-basierte Papiere für applizierte Cu <sup>2+</sup> -Lösung. Cu <sup>2+</sup> -Lösung: 1g mL <sup>-1</sup> ; Laufmittel <i>Millipore</i> ® Wasser. Papiersubstrat 40-100 g m <sup>-2</sup> Eucalyptussulfatzellstoff. Die schwarzen Vierecke symbolisieren die mittlere Bandenverbreiterung mit Fehlerbalken bei der eingesetzten Grammat. _____	132
Abbildung 79: Retentionsfaktor ( $R_f$ ) als Funktion des Flächengewichts (Papier aus Kiefersulfatzellstoff) für applizierte Cu <sup>2+</sup> -Lösung. Cu <sup>2+</sup> -Lösung: 1g mL <sup>-1</sup> ; Laufmittel <i>Millipore</i> ® Wasser. Papiersubstrat 40-80 g m <sup>-2</sup> Kiefersulfatzellstoff. Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei der jeweiligen Grammat. _____	134
Abbildung 80: Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) als Funktion der Grammat (Kiefer) für die jeweils applizierte Cu <sup>2+</sup> -Lösung. Cu <sup>2+</sup> -Lösung: 1g mL <sup>-1</sup> ; Laufmittel <i>Millipore</i> ® Wasser. Papiere aus Kiefersulfatzellstoff 40-80 g m <sup>-2</sup> . Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren die mittleren Bandenverbreiterung ( $B_v$ ) mit Fehlerbalken bei eingesetzter Grammat. _____	136
Abbildung 81: Retentionsfaktor als Funktion des Flächengewichts für applizierte Cu <sup>2+</sup> -Lösung. [Cu(NTf <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]-Lösung: 1g mL <sup>-1</sup> ; Laufmittel <i>Millipore</i> ® Wasser. Papiersubstrat 40-80 g m <sup>-2</sup> Eucalyptussulfat-, Kiefersulfat-Zellstoff. Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei dem jeweils eingesetzten Flächengewicht für Eucalyptuszellstoff, (rote) Vierecke stellen den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei der eingesetzten Grammat für Kiefersulfatzellstoff dar. _____	139

- Abbildung 82: Bandenverbreiterung als Funktion des Flächengewichts (Eucalyptus/Kiefer) für applizierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung.  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung:  $1\text{ g mL}^{-1}$ ; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papiere aus Eucalyptussulfatzellstoff und aus Kiefernulfatzellstoff  $40\text{-}80\text{ g m}^{-2}$ . Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren die mittleren Bandenverbreiterung mit Fehlerbalken, bei dem eingesetzten Flächengewicht. Dabei stellen die (roten) Vierecke den mittleren Retentionsfaktor mit Fehlerbalken bei der eingesetzten Grammat für Kiefernulfatzellstoff dar. \_\_\_\_\_ 140
- Abbildung 83: Retentionsfaktor als Funktion des Flächengewichts (Eucalyptus), verschiedener mittlerer Faserlänge (0,65-1 mm), sowie einem Mahlgrad von SR 27 für applizierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung.  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung:  $1\text{ g mL}^{-1}$ ; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papiersubstrat  $40\text{-}80\text{ g m}^{-2}$  Eucalyptussulfatzellstoff. \_\_\_\_\_ 142
- Abbildung 84: Bandenverbreiterung als Funktion des Flächengewichts (Eucalyptus) verschiedener mittlerer Faserlänge (0,65-1 mm), sowie Laborpapiere (Mahlgrad: SR 27) für applizierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung.  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung:  $1\text{ g mL}^{-1}$ ; Laufmittel *Millipore*<sup>®</sup> Wasser. Papiersubstrat  $60\text{-}100\text{ g m}^{-2}$  Eucalyptussulfatzellstoff. Die jeweiligen farblichen Symbole für die unterschiedliche mittlere Faserlänge der Papiere, sowie zusätzliche Papiere aus gemahlenen Faserstoff, die mittleren Bandenverbreiterung mit Fehlerbalken, bei den eingesetzten Flächengewichten. \_\_\_\_\_ 143
- Abbildung 85: Retentionsfaktor in Abhängigkeit des Flächengewichts für applizierte  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung. Die (schwarzen) Vierecke symbolisieren das eingesetzte Substrat Eucalyptus ohne Einsatz von Copolymer, (rote) Punkte mit (PMMA-co-MABP)-modifizierten Eucalyptus-basiertem Papieren. Blaue Dreieck zeigt den Retentionsfaktor von Glasfaserpapier. \_\_\_\_\_ 146
- Abbildung 86: Bandenverbreiterung als Funktion des Flächengewichts für applizierte  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung. Laufmittel: ionische Flüssigkeit [HBET]  $[\text{NTf}_2]$ ; Papiersubstrat: Eucalyptussulfatzellstoff und Cotton-Linters. \_\_\_\_\_ 148
- Abbildung 87: Exemplarische Fotografien des Retentionsexperiments für  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ -Lösung, bei einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$ , (links) zeigt den Analytspot direkt nach Applikation. Das rechte Foto verdeutlicht die von der Fluidfront maximal zurückgelegte Wegstrecke (3cm) und stellt zudem das Ende des Retentionsexperiments dar. Es ist im rechten Foto visuell zu erkennen, inwieweit sich der Analyt auf der zurückgelegten Strecke verteilt. \_\_\_\_\_ 152
- Abbildung 88: Laufzeit der einzelnen Retentionsversuche als Funktion der Temperatur. Als Papiersubstrat wird Eucalyptussulfatzellstoff eingesetzt. Zusätzlich wird bei den Temperaturen von  $23^\circ\text{C}$  als auch  $50^\circ\text{C}$  eine weitere Messung mit Glasfaserpapier durchgeführt. Hierdurch soll zusätzlich eine erste Erkenntnis über ein mögliches Quellverhalten der Cellulosefasern erhalten werden. \_\_\_\_\_ 152
- Abbildung 89: Laufzeit der einzelnen Retentionsversuche, als Funktion der Temperatur. Als Papiersubstrat wird Eucalyptussulfatzellstoff eingesetzt. Temperaturen werden von  $23^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  in einem engmaschigen Temperaturintervall für eine Analyse der Abhängigkeit des Laufverhaltens verfolgt. \_\_\_\_\_ 153
- Abbildung 90: Retentionsfaktor als Funktion der Temperatur für applizierte  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  mit einer [HBET]  $[\text{NTf}_2]$  Lösung. Im Vergleich der temperaturabhängigen Retentionsuntersuchungen ist eine temperaturabhängige Änderung des Retentionsfaktors zu erkennen. Bis zu einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  wird eine Reduzierung des Retentionsfaktors beobachtet. Von  $30\text{-}40^\circ\text{C}$  wird ein konstant mittlerer Retentionsfaktor verfolgt. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird erneut der Retentionsfaktor erhöht; Papiersubstrat: Eucalyptussulfatzellstoff  $80\text{ g/m}^2$ . \_\_\_\_\_ 155
- Abbildung 91: Bandenverbreiterung als Funktion der Temperatur für  $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$  in [HBET]  $[\text{NTf}_2]$  Lösung. Im Vergleich der temperaturabhängigen Retentionsuntersuchung ist eine temperaturabhängige Änderung der Bandenverbreiterung zu beobachten. Im Temperaturbereich von  $30\text{-}45^\circ\text{C}$  wird durchweg eine konstant hohe Bandenverbreiterung beobachtet. Eine weitere Temperaturerhöhung zeigt ein Trend zur Erniedrigung der Bandenverbreiterung an. Papiersubstrat: Eucalyptussulfatzellstoff  $80\text{ g/m}^2$ . Generell kann festgestellt werden, dass der Modellanalyt über ein Großteil der Wegstrecke verteilt wird. \_\_\_\_\_ 156
- Abbildung 92: Retentionsfaktor ( $R_f$ ) als Funktion der Temperatur bei  $23^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$ . Substrat Eucalyptussulfatzellstoff mit Glasfasern. \_\_\_\_\_ 158
- Abbildung 93: Bandenverbreiterung als Funktion der Temperatur bei  $23^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$ . Substrat Eucalyptussulfatzellstoff mit Glasfasern. \_\_\_\_\_ 159
- Abbildung 94: (a) Fotografie des Faserbreis in Nickelsieb vor dem Einsetzen in ein Zentrifugeneinsatz zur Bestimmung des Fluidrückhaltevermögens. b) Die für die Bestimmung des Fluidrückhaltevermögens

verwendete <i>Sigma 3K-Laborzentrifuge</i> , bei 21°C für 10 min und einer Geschwindigkeit von 5000 U/min.	162
Abbildung 95 Fluidrückhaltevermögen als Funktion der Temperatur für [HBET][NTf <sub>2</sub> ] und [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] als auch <i>Millipore</i> <sup>®</sup> Wasser; Substrat: Eucalyptussulfatzellstoff.	163
Abbildung 96: Zusammenhang zwischen Fluidrückhaltevermögen und Fasersättigungspunkt nach <i>Carles</i> und <i>Scallan</i> . <sup>[156]</sup>	164
Abbildung 97: Fotografische Aufnahme des eingetrockneten Analyten [Cu(NTf <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] vor dem eigentlichen Retentionsversuchs in der linken Bildhälfte. Die Fluidaufgabe wird jeweils mit [HBET][NTf <sub>2</sub> ]/ <i>Millipore</i> <sup>®</sup> Wasser durchgeführt.	165
Abbildung 98: Retentionsfaktor (R <sub>f</sub> ) und Bandenverbreiterung (B <sub>v</sub> ) in Abhängigkeit des Fluids. Die linken zwei Balken des Graphen stellen <i>Millipore</i> <sup>®</sup> Wasser dar, die rechten zwei Balken stellen die ionische Flüssigkeit [HBET] [NTf <sub>2</sub> ] dar; Papiersubstrat 80 g/m <sup>2</sup> Eucalyptussulfatzellstoff.	167
Abbildung 99: Gewichtsverlust eines mit gesättigter (wässriger) [HBET][NTf <sub>2</sub> ] versetzten Eucalyptuspapier. Gewichtsermittlung findet dabei mittels Analysewaage statt und wird (unter Normklima 23 °C, 50% Luftfeuchte), als Funktion der Zeit dargestellt.	170
Abbildung 100: Schematische Darstellung der Komplexbildung von Dithizon mit einem Schwermetall (Pb <sup>2+</sup> ). Dabei wird ein roter Farbkomplex gebildet. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>[158]</sup>	171
Abbildung 101: Fotografische Aufnahme einer Küvette mit einer Schwermetallkonzentration von 1000 mg/L Pb <sup>2+</sup> Lösung der wässrigen Phase. In der unteren Phase der befindet sich [BMIM] [NTf <sub>2</sub> ] mit dem Komplexbildner Dithizon. Zunächst ohne Bleiionen in grün dargestellt.	172
Abbildung 102: UV-Vis-Spektrum von Pb <sup>2+</sup> in der ionischen Flüssigkeit [BMIM] [NTf <sub>2</sub> ] mit Komplexbildner Dithizon, nach dem Kontakt mit einer Me <sup>2+</sup> -Lösung (1000 mg/mL)Pb <sup>2+</sup> in der wässrigen Phase.	173
Abbildung 103: Ergebnis der Änderung der UV-Vis Spektren von ionischer Flüssigkeit [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] innerhalb von Papiersubstraten, unterschiedlichen Faserstoffs (Eucalyptus und Kiefersulfatfaserstoff, bei gleicher Grammaturn von 40 g/m <sup>2</sup> . Die verschiedenen Farblinien stellen die UV-Vis Spektren der verschiedenen Faserstoffe Eucalyptus (schwarz) und Kiefer (rot) dar.	174
Abbildung 104: UV-Vis Spektren von [BMIM] [NTf <sub>2</sub> ],versetzt mit unterschiedlicher Konzentrationen an dem Komplexbildner Dithizon(5-10 mg/L).	175
Abbildung 105: Fotografie des Messaufbaus für eine UV/Vis-Messung mit Fluid benetzten Papiersubstrat. Der Papierstreifen wird in einer UV/Vis-Küvette in eine Schwermetalllösung, definierter Konzentration an Schwermetallionen mit Dithizon versetzt, getaucht. Anschließend nach erfolgten kapillaren Flusses durch einen Papierstreifen, mittels Spektrometer analysiert.	176
Abbildung 106: UV-Vis Spektren von 0 mg/L Pb <sup>2+</sup> (schwarzer Kurvenverlauf); 1000 mg Pb <sup>2+</sup> (roter Kurvenverlauf); 500 mg Pb <sup>2+</sup> (blauer Kurvenverlauf; 100 mg Pb <sup>2+</sup> (magenta Kurvenverlauf), Substrat Eucalyptus 40 g/m <sup>2</sup> , (Detektionslimit < 100 mg/L).	177
Abbildung 107 UV-Vis-Spektren von [BMIM] [NTf <sub>2</sub> ] im Papiergefüge (in Küvette) aufgenommen, mit varrierender Konzentration an Cadmiumionen von (0-1000 mg/L).	178
Abbildung 108: Graphische Darstellung von (UV/Vis)-Spektren einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von CuNTf <sub>2</sub> (0-100 mg/mL). Auftragung der Änderung der Absorption als Funktion der Wellenlänge(nm).	181
Abbildung 109: Graphische Darstellung von UV/Vis-Spektren einer IL-Phase [HBET] [NTf <sub>2</sub> ] mit Konzentrationen von CuNTf <sub>2</sub> (12,5-50 mg/mL). Auftragung der Änderung der Absorption als Funktion der Wellenlänge.	182
Abbildung 110: Fotografie des Messaufbaus für eine (UV/Vis)-Messung innerhalb des Papiergefüges. Küvette (links) zeigt ein Papierstreifen, getränkt mit einer Cu <sup>2+</sup> haltigen IL-Phase bestehend aus [HBET] [NTf <sub>2</sub> ], rechts zeigt als Referenz ein mit bloßer ionischen Flüssigkeit[HBET][NTf <sub>2</sub> ], getränkten Papierstreifen. Hierbei wird ein mit Copolymer PMMA-co-MABP-modifizierter Papierstreifen in einer (UV/Vis)-Küvette in zuvor bereitete Kupfer(Cu <sup>2+</sup> )-Lösung(Lösungsmittel:[HBET][NTf <sub>2</sub> ) getaucht, definierter Konzentration an Kupferionen. Anschließend nach entsprechendem kapillaren Flusses durch einen Papierstreifen, mittels Spektrometer analysiert.	184
Abbildung 111: UV-Vis-Spektren von [HBET] [NTf <sub>2</sub> ] im PMMA-co-MABP-modifizierten Papiergefüge (in Küvette) aufgenommen(roter Kurvenverlauf), mit (c= 10 mg/mL) CuNTf <sub>2</sub> (blauer Kurvenverlauf) gleicher	



Grammatur Eucalyptusfaserstoff von 80 g/m <sup>2</sup> und als Referenz ausschließlich eine Messung mit der reinen ionischen Flüssigkeit [HBET][NTf <sub>2</sub> ].	185
Abbildung 112: Schematische Darstellung der Vorgehensweise für eine Extraktion von Schwermetallionen im Papiergefüge(wässrige Flüssigkeit-IL ([HBET] [NTf <sub>2</sub> ])). Zusätzlich eine Auftrennung beider Fluide nach erfolgter Extraktion.	187
Abbildung 113: Darstellung des semi-quantitativen Schwermetall-Nachweises im Moment nach passieren des PMMA-co-MABP-modifizierten Papiers, welcher als semipermeabler Separator für die IL-Phase mit Schwermetallionen dient. Auf der linken Seite ist die Ausgangslösung mit IL dargestellt. In der Mitte ist das PMMA-co-MABP-modifizierten Papier als Separator dargestellt. Auf der rechten Seite ist während der fotografischen Aufnahme eine leichte grüne Färbung der mit IL penetrierten Bereich des Papiers zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass ein gewisser Teil der Schwermetallionen erfolgreich extrahiert werden konnte.	188
Abbildung 114: Darstellung des eingesetzten Haindl-Fraktionators der Firma Einlehner.	197
Abbildung 115: Darstellung des Quecksilbereindringvolumens, welches mit sich änderndem äußerem Druck in das Porensystem von Eucalyptuspapier eindringt.	202
Abbildung 116: Exemplarische Fotografische-Aufnahme, des Beginns eines mikrofluischen Experiments.	205
Abbildung 117: Exemplarisch Aufgabe der Analytlösung(1 µL) mit einer Eppendorf-Pipette.	207
Abbildung 118: Exemplarische Darstellung einer fotografischen Aufnahme am Ende eines Retentionsversuchs, die zur Auswertung weiter verwendet wird.	207
Abbildung 119: Exemplarische Fotografien des Retentionsexperiments für [Cu(NTf <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]-Lösung, bei einer Temperatur von 50°C, (links) zeigt den Analytspot (1 µL) direkt nach Applikation. Das rechte Foto verdeutlicht die von der Fluidfront maximal zurückgelegte Wegstrecke (3cm) und stellt zudem das Ende des Retentionsexperiments dar.	208
Abbildung 120: Fotografische Aufnahme des eingetrockneten Analyten [Cu(NTf <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] vor dem eigentlichen Retentionsversuchs in der linken Bildhälfte. Die Fluidaufgabe wird jeweils mit [HBET][NTf <sub>2</sub> ]/Millipore® Wasser durchgeführt.	209

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

IL	Ionische Flüssigkeit
u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
z.Bsp.	zum Beispiel
SWASV	<i>Wave Anodic Stripping-Voltammetrie</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
μPADs	<i>microfluidic paper-based analytical devices</i>
AAS	Atom-Absorptions-Spektroskopie
PDMS	Polydimethylsiloxan
ASV	<i>Anodic-Stripping Voltametry</i>
ppb	<i>parts per billion</i>
ISE	Ionen-Selektiven-Elektroden
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen
DC	Dünnschichtchromatographie
B <sub>v</sub>	Bandenverbreiterung
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
otro	offentrockene
K	Permeabilität
Q	Volumenstrom
η	Viskosität
L	Querschnitt der Papiere
A	Fläche
P	Druck
r	Porenradius
θ	Benetzungswinkel
σ	Oberflächenspannung
FSP	Fasersättigungspunkt
WSR	Wasserrückhaltevermögen
RTILs	room temperature ionic liquid
TSILs	<i>task-specific-ionic liquids</i>
UCST	under critical solution temperature
[BMIM] [NTf <sub>2</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid
Ca	Kapillarzahl

---

$\theta_E$	Kontaktwinkel
t	Zeit
UV	Ultra Violett
E	Energie
D	Diffusität
C	Konzentration
$J_i$	Diffusionsrate
SR	Schopper-Riegler
T	Temperatur
Vis	sichtbarer Wellenbereich
Abs.	Absorption
NBSK	<i>Northern bleached softwood kraft</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] VDP-Leistungsbericht PAPIER 2021, Verband Deutscher Papierfabriken e. V., K. Brabender, VDP e. V., April (2021)
- [2] T. Venter, Spiropyran-funktionale Papiere: Einfluss der licht-induzierten Isomerisierung auf die kapillar geführte Imbibition von Wasser, Masterthesis (2018), TU Darmstadt
- [3] Appenroth, K.-J. Definition of „Heavy Metals“ and Their Role in Biological Systems. In Soil Heavy Metals; Soil Biology, Vol. 19; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg; Germany, (2010); p 19-29.
- [4] Case Studies in Food Safety and Environmental Health; Ho, P., Viera, M. M. C.; Eds.; Integrating Safety and Environmental Knowledge Into Food Studies towards European Sustainable Development, Vol. 6; Springer US: Boston, MA, (2007).
- [5] J. Shi , F. Tang , H. Xing , H. Zheng , B. Lianhua and W. Wei , Electrochemical detection of Pb and Cd in paper-based microfluidic devices, *J. Braz. Chem. Soc.*, (2012), 1124-1130.
- [6] C. Helbrecht, F. Schmitt, T. Meckel, M. Biesalski, B. J. Etzold (2023), Mechanical Properties of Paper Saturated With a Hydrophobic Ionic Liquid, DOI: 10.15376/biores.18.22842-2856.
- [7] Zhang, G.-R., and Etzold, B. J.(2016), Ionic liquids in electrocatalysis, *J. Energy Chem.* 25(2), 199-207. DOI: 10.1016/J.jechem.2016.01.007
- [8] A. Böhm, Grafting Photo-reactive Copolymers to Cellulose Fibers for the Design of Microfluidic Papers, Dissertation (2014), TU Darmstadt
- [9] C. Renault, J. Koehne, A. J. Ricco, R. M. Crooks, *Langmuir* (2014), 30, 7030–7036.
- [10] L. Cai, Y. Wang, Y. Wu, C. Xu, M. Zhong, H. Lai, J. Huang, *Analyst* (2014), 139, 4593–8 42.
- [11] W. Dungchai, O. Chailapakul, C. S. Henry, *Analyst* (2011), 136, 77–82.
- [12] C. Trieb, Einfluss der Art, Morphologie und Orientierung von Fasern auf den gerichteten Transport von Fluiden in mikrofluidischen Papiersubstraten, Diplomarbeit (2012), TU Darmstadt.
- [13] E. Fu\*, B. Lutz, P. Kauffman and P. Yager, Lap on a Chip, controlled reagent transport in disposable 2D paper networks, received, 21. September (2009).

- 
- [14] Nie, Z.; Nijhuis, C. A.; Gong, J.; Chen, X.; Kumachev, A.; Martinez, A. W.; Narovlyansky, M.; Whitesides, G. M. *Lab Chip* (2010), 10 (4), 477-483.
- [15] Li, S.; Zhang, C.; Wang, S.; Liu, Q.; Feng, H.; Ma, X.; Guo, J. *Analyst* (2018), 143 (18), 4230-4246.
- [16] Kong, F.; Hu, Y. F. *Anal. Bioanal. Chem.* (2012), 403 (1), 7- 13.
- [17] El-Araby, H. A.; Ibrahim, A. M. M. A.; Mangood, A. H.; Abdel-Rahman, A. A.-H. J. *Geosci. Environ. Prot.* (2017), 05 (07), 109-152.
- [18] O'Connell, D. W.; Birkinshaw, C.; O' Dwyer, T. F. *Bioresour. Technol.* (2008), 99, 6709-6724.
- [19] Wan Ngah, W. S.; Kamari, A.; Koay, Y. J. *Int. J. Biol. Macromol.* (2004), 34 (3), 155-161.
- [20] Frew, R. G.; Pickering, W. F. J. *Chromatogr. A* (1970), 47 (C), 86-91.
- [21] Engin, M. S.; Uyanik, A.; Cay, S.; Icbudak, H. *Adsorpt. Sci. Technol.* (2010), 28 (10), 837-846.
- [22] Krikstolaityte, V.; Ding, R.; Chua Hui Xia, E.; Lisak, G. *TraAC, Trends Anal. Chem.* (2020), 133, 116070.
- [23] Shen, L.-L.; Zhang, G.R.; Li, W.; Biesalski, M.; Etzold, B.J.M. Modifier-Free Microfluidic Electrochemical Sensor for Heavy-Metal Detection. *ACS-Omega* (2017), 2, 4593-4603, doi:10.1021/acsomega.7b00611.
- [24] Jang, I., Kim, G., Song, S. *Int. J. Heat Mass Transfer* (2018), 120, 830-837.
- [25] Carrell, C.; Kava, A.; Nguyen, M.; Menger, R.; Munshi, Z.; Call, Z.; Nussbaum, M.; Henry, C. *Microelectron. Eng.* (2019), 206, 45.
- [26] Rattanarat, P. ; Dungchai, W. ; Cate, D.; Volckens, J.; Chailapakul, O.; Henry, C. S. *Anal. Chem.* (2014), 86 (7), 3555-3562.
- [27] Liu, H. R.M. Crooks, Three-Dimensional Paper Microfluidic Devices Assembled Using the Principle of Origami. *Journal of the American Chemical Society*, (2011). 133(44): p. 17564-17566.
- [28] Govindarajan, A. V., et al., A low cost point of care viscous sample preparation device for molecular diagnosis in the developing world; an example of microfluidic origami. *Lab on a Chip*, (2012). 12(1): p-174-181.

- 
- [29] Pungjunun, K., Chaiyo, S., Jantrahong, L., Nantaphol, S., Siangproh, W.; Chailapakul, O. *Microchim. Acta* (2018), 185, 324.
- [30] Yakoh, A., Chaiyo, S.; Siangproh, W.; Chailapakul, O. *ACS Sensors*, (2019), 4 (5), 1211-1221.
- [31] Mazurkiewicz, W.; Podrazka, M.; Jarosinska, E.; Kaalakandy Valapil, K.; Wiloch, M.; Jönsson-Niedziolka, M.; Witkowska Nery, E. *ChemElectroChem* (2020), 7 (14), 2939-2956.
- [32] Yanfang Guan et al. Detection and extraction of heavy metal ions using paper-based analytical devices fabricated via atom stamp printing, *Microsystems and nanoengineering* (2020).
- [33] Eric K. Sackmann et al. The present and future role of microfluidics in biomedical research, *Nature* (2014).
- [34] Andreas W. Martinez et al. Programmable diagnostic devices made from paper and tape, *Lab on a Chip* (2010).
- [35] M. Stricker, Aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten des Kupfers und Silbers, Dissertation (2011), Philipps-Universität Marburg.
- [36] Wender H, Migowski P, Feil AF, Teixeira SR, Dupont J (2013) *Coord Chem Rev* 257: 2468-2483.
- [37] Hallett JP, Welton TT (2011) *Chem Rev* 111:3508-3576.
- [38] K. Niskanen, P. Pakarinen, *Paper Physics*, Vol. 16, 2 ed., Finnish Paper Engineers Association Paperi ja Puu Oy, (2009).
- [39] J. Gullichsen, H. Paulapuro, *Chemical Pulping*, Vol. 6A, Papermaking Science and Technology, Helsinki, 1998.
- [40] ISO 5269-2:2004 (E) *Pulps- Preparation of Laboratory sheets for physical testing- Part 2: Rapid Köthen method* published by ISO (2004)
- [41] J. Hu, H. Meng, G. Li, S. I. Ibekwe, *Smart Mater. Struct.* (2012), 21, 053001-053023.
- [42] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Vol 1, WILEY-VCH, Weinheim, (1998).

- 
- [43] Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff: Band 3, Physikalisch-technologische Prüfung der Papierfaserstoffe, gebundene Ausgabe- 9. September (**1993**).
- [44] Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff: Band 1 Chemische und mikrobiologische Verfahren (125-212) ( 213-247).
- [45] E. Gruber, ( Ed.: D. H. Karlsruhe), (**2011**).
- [46] McNaught AD, Wilkinson A, Editors. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. 2nd ed. Blackwell Scientific Publications (**1997**).
- [47] Meyer K, Lorenz P, Röhl-Kuhn B, Klobes P. Porous solids and their characterization. *Crystal Research and Technology*. (**1994**); 29 (7): 903-30.
- [48] Standard Test Method for Resistance of Nanoporous Paper to Passage of Air, ASTM International, (**2003**), D726-94.
- [49] H. Polster, C. Buwert, P. Hermann: Sanierungsgrundlagen Plattenbau. Prüfverfahren. Herausgegeben vom Institut für Erhaltung und Modernisierung von Bauwerken e.V. (IEMB). Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau, Stuttgart. Fassung: Januar 1995. IRB Verlag Stuttgart (**1995**).
- [50] D. Froning, G. Gaiselmann, U. Reimer, J. Brinkmann, V. Schmidt, W. Lehnert, Stochastic Aspect of Mass Transport in Gas Diffusion Layers. *Transport in Porous Media*, (**2014**). 103(3): p. 469-495.
- [51] B. Hölting, W.G. Coldewey, *Hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrologie*. 8. Aufl. ed. (**2013**), Berlin: Springer Spektrum. XXXVII, 438s.
- [52] S. W. Cha, F.B. Prinz, W. G. Colella, and R. O'Hayre, *Fuel cell fundamentals*. Third edition ed. (**2016**), Hoboken, NJ: Wiley. XX, 580 Seiten, S. 185.
- [53] P. Irmischer, *Mechanische Eigenschaften von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen*, Band7 Volume 478, Dissertation (**2019**) Jülich Forschungszentrum, Aachen University.
- [54] aR. Clasen, Vol 2017, Universität des Saarlandes; Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik, Saarbrücken, (**2010**).

- 
- [55] bH. Juntgen, M. Schwuger, *Chemie-Ing.-Techn.* **1966**, 12, 1271-1278; Ch. Giesche, *Part. Part. Syst. Charact.* (**2006**), 23, 1-11.
- [56] L.C Drake, H.L Ritter, *Macropore-Size Distributions in Some Typical Porous Substances*, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (**1945**), 17,12.
- [57] H. Juntgen and M. Schwuger, *Aussagekraft der Quecksilber- porosimetrie bei der Charakterisierung poröser Stoffe.* *Chemie-Ingenieur-Technik (CIT)* 38 (**1966**) 1271-1278.
- [58] B. Reich, *Die Bestimmung der Porengrößen-Verteilung in grobporösen Körpern mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie.* *Chemie- Ingenieur-Technik (CIT)* 39 (**1967**) 1275-1279.
- [59] Washburn EW. *The Dynamics of Capillary Flow.* *Physical review.* (**1921**);17(3):273-83.
- [60] A. Böhm, F. Carstens, C. Trieb, S. Schabel, M. Biesalski, *Engineering microfluidic papers: effect of fiber source and paper sheet properties on capillary-driven fluid flow*, *Microfluid Nanofluid* (**2014**), 916:789-799
- [61] Milichovsky, M, : *A new concept of chemistry refining processes.* *Tappi* 73 (**1990**), No. 10, 221-232.
- [62] Nelson, R. A.: *The Determination of Moisture Transitions in Cellulose Materials Using Differential Scanning Calorimetry.* *J. Applied Polymer Sci.* 21 (**1977**) 645-654.
- [63] Froix, M.F.; Nelson, R.: *The interaction of water with cellulose from NMR relaxation time.* *Macromolecules* 8 (**1975**), Nr.6, 726-730.
- [64] Fengel D, Wegener G (**1989**) *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyther, Berlin.
- [65] Höpner T, Jayme G, Ulrich JC (**1955**) *Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen.* *Das Papier* 9:476-482.
- [66] T.P. Nevell, S. H. Zeronian, *Cellulose Chemistry and its Applications*, *Ellis Horwood limited*, Chichester, West Sussex, England, (**1985**).
- [67] Böttger J, Le PC, Krause T (**1983**) *Untersuchungen zur Porenstruktur von Zellstofffasern.* *Das Papier* 37: V14-V21.
- [68] Krause T, Le PC (**1985**) *Faserstruktur, Wasserbindung, Trocknung.* *Das Papier* 39: V24-V32.

- 
- [69] Farrar J, Neale S (1952) The distribution of ions between cellulose and solutions of electrolyte. *Journal of colloid science* 7: 186-195.
- [70] Lehmann H, Richter L (1979) *Werkstoffe der Papierverarbeitung*. Dt Fachverl., Frankfurt (Main).
- [71] Barzyk D, Page D, Ragauskas A (1997) Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength. *Journal of Pulp and Paper Science* 23: J59-J61.
- [72] Walden, P., Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze. *Bulletin de l' Academie Imperiale des Sciences de St. Petersburg*, (1914) (405).
- [73] Wasserscheid, P. and T. Welton, ionic liquids in synthesis. 2 ed. *Green Chemistry*. Vol. 1. (2007), Weinheim: wiley-VCH. 721.
- [74] P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2 ed., vol. 1 und 2, Weinheim: Wiley-VCH, (2007).
- [75] F. Stein, *Neue Anwendungen für ionischen Flüssigkeiten in der Technik und Medizintechnik*, Dissertation (2013), Universität Rostock.
- [76] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, pp. 123-150, (2008).
- [77] Ohno, H., Functional design of ionic liquids. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, (2006). 79 (11): p. 1665-1680.
- [78] A. Le Donne, E. Bodo, Cholinium amino acid-based ionic liquid, *Biophysical Reviews*, (2021), Springer. DOI:10.1007/s12551-021-00782-0.
- [79] Robert Hayes, Gregory G. Warr, and Rob Atkin, Structure and Nanostructure in Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, (2015), 115, 6357-6426.
- [80] Schreiner, C., *Synthese und Charakterisierung neuer Ionischer Flüssigkeiten auf der Basis gemischter Fluorborat-Anionen*, in *Naturwissenschaftliche Fakultät IV-Chemie und Pharmazie*. (2009), Universität Regensburg: Regensburg.

- 
- [81] J. S. Wilkes, P. Wasserscheid, T. Welton, in: *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid und T. Welton (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, 2nd ed., (2008), Vol. 1, S.1.
- [82] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* (2004), 248, 2459-2477.
- [83] Sheldon, R.A., et al., *Biocatalysis in ionic liquids. Green Chemistry*, (2002). 4(2): p. 147-151.
- [84] van Rantwijk, F. and R.A. Sheldon, *Biocatalysis in ionic liquids. Chemical Reviews*, (2007). 107(6): p. 2757-2785.
- [85] Cantone, S., U. Hanefeld and A. Basso, *Biocatalysis in non-conventional media-ionic liquids, supercritical fluids and the gas. Green Chemistry*, (2007). 9(9): p. 954-971.
- [86] Nelson, W. M. *ACS Symp. Ser.* (2002), 818, 30.
- [87] Wilkes, J.; Levisky, J.; Wilson, R.; Hussey, C. *Inorg. Chem.* (1982), 21, 1263.
- [88] Zhao, D.; Liao, Y., Zhang, Z. *Clean* (2007), 35, 42.
- [89] Ranke, J., et al. *Design of sustainable chemical products - The example of ionic liquids. Chemical Reviews*, (2007). 107(6): p.2183-2206.
- [90] Zhu, S., et al., *A Mini-Review on Greenness of Ionic Liquids. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, (2009). 23(2): p. 207-211.
- [91] Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Science* (2003), 302, 792-793.
- [92] T. B. Scheffler, C. L. Hussey *Inorg. Chem.* (1984), 23, 1926-1932.
- [93] F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr., *J. Elektrochem. Soc.* (1951), 98, 203-206.
- [94] J. H. Davis, Jr., K. J. Forrester, T. Merrigan, *Tetrahedron Lett.* (1998), 39, 8955-8958.
- [95] J. H. Davis, Jr., *Chem. Lett* (2004), 33, 1072-1077.

- 
- [96] M. Pucheault, M. Vaultier, Topics in Current Chemistry: Ionic Liquids, V. Balzani, A. de Meijere, K. N. Houk, H. Kessler, J. –M. Lehn, S. V. Ley, M. Olivucci, S. Schreiber, J. Thiem, B. M. Trost, P. Vogel, F. Vögtle, H. Wong, H. Yamamoto (Hrsg.), Springer, Heidelberg, (2009), Vol. 290.
- [97] T. Vander Hoogerstraete, B. Onghena, K. Binnemans; *Homogeneous Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions with a Functionalized Ionic Liquid*, J. Phys. Chem. (2013), 1659-1663.
- [98] R. K. Goyal, N. S. Jayakumar, M. A. Hashim; *Emulsion stabilization using ionic liquid [BMIM][NTf<sub>2</sub>]- and performance evaluation on the extraction of chromium*; (2011); Journal of Hazardous Materials, p 55-61.
- [99] R. Kumar Goyal, N. S. Jayakumar, M. A. Hashim, *Emulsion stabilization using ionic liquid [BMIM]<sup>+</sup> [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> and performance evaluation on the extraction of chromium*, (2011), Journal of Hazardous Materials, Vol. 195, p 55-61.
- [100] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin; *structure and Nanostructure in Ionic Liquids.*, Chem. Rev. (2015), 115, 6357-6426.
- [101] Atkin, R.; El Abedin, S. Z.; Hayes, R.; Gasparatto, L. H. S.; Borisenko, N.; Endres, F. J. Phys. Chem. C (2009), 113, 13266.
- [102] G. Garnier, W. L. Shen, *Paper Microfluidics: Applications and Perspectives*, Vol 1, FRC- The Pulp & Paper Fundamental Research Society, Cambridge, (2013).
- [103] H. Modaressi, G. Garnier, Langmuir (2002), 18, 642-649.
- [104] M. M. Gong, D. Sinton, Chem. Rev. (2017), 117, 8447-8480.
- [105] R. Masoodi, K .M. Pillai, *Wicking in Porous Materials – Traditional and Modern Modeling Approaches*, CRC Press by Taylor & Francis Group, LLC, Padstow, Cornwall, Great Britain, (2013).
- [106] Bell, J. M. and Camereron, F. K., *The flow of liquids through capillary spaces*; J. Phys. Chem. 10 (1906), S. 20-49.
- [107] E. W. Washburn, Phys. Rev. 273 (1921), S. 17.



- 
- [108] E.W. Washburn: The Dynamics of Capillary Flow. In: Physical Review. Band 17, Nr. 3, (1921), S. 273-283(doi:10.1103/PhysRev.17.273).
- [109] Erbil, Mc Hale, Newton; Drop evaporation on solid surfaces: constant contact angle mode; in Langmuir, (2002) p. 2636.
- [110] J. Böcker, Chromatographie, Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese, Vogel Buchverlag, Würzburg, (1997).
- [111] G. Schwedt, C. Vogt, Analytische Trennmethode, Wiley-VCH, Weinheim, (2010).
- [112] Block, R.J., E.L. Durrum, G. Zweig, A manual of paper chromatography and paper electrophoresis. 2nd edition ed (1958), New York: Academic Press.
- [113] Su, J., M. Al-Tamimi, and G. Garnier, Engineering paper as a substrate for blood typing bio-diagnostics. Cellulose, (2012). 19(5): p. 1749-1758.
- [114] aJ. M. T. Berg, J. L. Stryer, Biochemie, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, 2010; bF. Lottspeich, Bioanalytik, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, (1998).
- [115] Stofftrennung durch Chromatographie, Technische Universität Dresden, Praktikum Organische Chemie für Verfahrens-/Naturstofftechniker, (2019).
- [116] F. Cramer, Papierchromatographie, Verlag Chemie GmbH, Darmstadt, (1958).
- [117] J. Böcker, Chromatographie, Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese, Vogel Buchverlag, Würzburg, (1997).
- [118] G. Schwedt, C. Vogt, Analytische Trennmethode, Wiley-VCH, Weinheim, (2010).
- [119] J. Weiß, Ionenchromatographie, VCH, Weinheim, (1991).
- [120] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühle, W. Knoll, C. W. Frank, J. Am. Chem. Soc. (1999), 121, 8766-8770.
- [121] C. Bunte, O. Prucker, T. König, J. Rühle, Langmuir (2010), 26, 6019-6027.

- 
- [122] J. Belardi, N. Schorr, O. Prucker, J. Rhe, *Adv. Funct. Mater.* (**2011**), 21, 3314-3320.
- [123] G. Dorman, G. D. Prestwich, *Biochemistry* (**1994**), 33, 5661-5673.
- [124] M. Junk, Struktur und Strukturierung von photovernetzbaaren, thermoresponsiven Hydrogelsystemen, Diplomarbeit (**2007**) Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [125] P. Beines, Synthese und Charakterisierung einer Hydrogelmatrix für die Multianalyt-Sensorik, PhD Thesis (**2007**), Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [126] B. Berchtold, Oberflchengebundene Polymernetzwerke zur Re-Endothelialisierung von porcinen Herzklappenbioprothesen. PhD Thesis (**2005**), Albert-Ludwig-Universität Freiburg im Breisgau.
- [127] E. Gruber, Ed.: D.H. Karlsruhe), (**2011**).
- [128] A.K. Yetisen, M. S. Akram, C. R. Lowe, *lab on a chip* (**2012**), 12, 1224-1237.
- [129] A. K. Yetisen, M. S. Akram, C. R. Lowe, *Lab on a chip* 2013, 13, 2210-2251.
- [130] K. Niskanen, J. Gullichsen, H. Paulapuro, 16. Paper Physics, Vol. 16, Finnish Paper Engineer's Association, Helsinki, (**1998**).
- [131] Jan-Erik Levln and Liva Sderbjelm. Pulp and Paper Testing. Number 17. Fapet Oy, (**1999**).
- [132] K. Niskanen, P. Pakarinen, Paper Physics, Vol. 16, 2 ed., Finnish Paper Engineers Association, Paperi ja Puu Oy, (**2009**).
- [133] Fengel D, Wegener G (1989b) *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin  
Fernandes Diniz J, Gil M. Castro J (**2004**) Hornification-its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Science and Technology* 37:489-494 doi:10.1007/s00226-003-216-2.
- [134] Alince B. Vanerek A., De Oliveira MH, van de Ven TGM (**2006**) The effect of polyelectrolytes on the wet-web strength of paper. *Nord Pulp paper Res J* 21:653-658 doi 10. 3183/NPPRJ-2006-21-05-p653-658.
- [135] Thomson CI (**2007**) Probing the nature of cellulosic fibre interfaces with fluorescence resonance energy transfer. PhD Thesis, School of Chemistry and Biochemistry.

---

[136] Wheis J, Wätzig D, Rauch R (2007) Modernste Online- Faseranalytik zur Mehrwertsteigerung bei der Papierherstellung. Paper presented at the Faserstoff Symposium, Dresden, Nov. 2007.

[137] Oberflächen und Porencharakterisierung mit Hilfe von Gassorption und Quecksilberporosimetrie, Partikelwelt (2002), Nr. 1, 4-5.

[138] B. Hölting, W.G. Coldewey, hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine und angewandte Hydrologie. 8. Aufl. ed. (2013), Berlin: Springer Spektrum. XXXVII, 483 S.

[139] Gressel P., Erfassung, systematische Auswertung und Ergänzung bisheriger Untersuchungen über das rheologische Verhalten von Holz und Holzwerkstoffen- Ein Beitrag zur Verbesserung des Formänderungsnachweises nach DIN 1052 „Holzbauwerke“. Versuchsanstalt für Stahl Holz und Steine, Universität Fridericiana Karlsruhe, (1993).

[140] J.d. AClark. Pulp Technology and Treatment for Paper. Miller Freeman Publications, Second edition,1985. Mark Kauppinen- Fiber Dimensions- Theri Effect on Paper Properties and Required Measuring Accuracy. Kajaani Research, 03 (1997).

[141] F. Schmitt, T. Venter, M. Biesalski, B.J.M Etzold, Ionic Liquids Combining Heavy Metal Extraction and Temperature Induced Phase Separation for Use in Electrochemical Sensing, (2021) Sensors MDPI.

[142] D. Lu, N. Shomali, A. Shen, *Electrochemistry Communications* (2010), 12, 1214.

[143] J. Kuschnerow, Ionische Flüssigkeiten als rezyklierbare Katalysatoren für die Umesterung, Cuvillier Verlag, (2011).

[144] Li, M., Min, D., Long, X., Tu, Q., Zhang, K., Wang, S., and Luo, L. (2019). Effect of ionic liquid pretreatment on paper physical property and pulp refining performance, Nord Pulp Pap. Res. J. 34(4), 495-506. DOI: 10.1515/npprj-2019-0042.

[145] Zhao, H., Baker, G. A., Song, Z., Olubajo, O., Crittle, T., and Peters, D. (2008). Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates, Green Chem. 10(6), 696. DOI: 10.1039/b80149b.

[146] Wang, H., Gurau, G., and Rogers, R. D. (2012). Ionic liquid processing of cellulose, Chem. Soc. Rev. 41(4), 1519-1537. DOI: 10.1039/c2cs15311d.

[147] A. Böhm, F. Carstens, C. Trieb, S. Schabel, M. Biesalski, *Microfluid nanofluid* (2014), 16, 789-799.

- 
- [148] A. Böhm, M. Gattermayer, F. Carstens, S. Schabel, M. Biesalski, *Designing microfabricated paper devices trough tailored polymer attachment*, (2013), Vol. 2, FRC- The Pulp and Paper Fundamental Research Society, Cambridge.
- [149] K. M. Schilling, A. L. Lepore, J. A. Kurian, A. W. Martinez, *Anal. Chem.* (2012), 84, 1579-1585.
- [150] N. Walji, B. D. Mac Donald, *Mircromaschines* (2016), 7, 73-86.
- [151] R. Batmaz, N. Mohammed, M. Zaman, G. Minhas, R. M. Berry, K. C. Tam, *Cellulose* (2014), 21, 16655-16655.
- [152] H.A. Krässig, *Cellulose Structure, Accessibility and Reactivity*, Gordon and Beach Science Publishers, Yverdon Schweiz, (1993).
- [153] T.P. Nevell, S. H. Zeronian, *Cellulose Chemistry and its Applications*, Ellis Horwood limited, Chichester, West Sussex, England, (1985).
- [154] D. Verdes, S. Seeger, *Advances in Colloid and Interface Science* (2011), 162, 87-106.
- [155] A.H. Giles, R. Haslam, *A study of physical state of some water soluble dyes in Cellulose by p-Nitrophenol Adsorption*, (1978).
- [156] Scallan, A. M.; Carles, J. E.: *The correlation of the water retention value with the fibre saturation point. Svensk Papperstidn. &*(1972), 699-703.
- [157] T. Niazov, B. Shlyahovsky, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* (2007), 129, 6374-6375.
- [158] R. Pohling, *Chemische Reaktion in der Wasseranalyse*, pp 49-52, (2015), Springer Verlag.
- [159] P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Gloreux, K. van Hecke, L. van Meervelt, B. Kirchner, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B.* 2006; 110:20978-20992.

Anhang:

1. Metso FS5 Prüfprotokoll:

Eucalyptus-basierter Faserstoff

Zeit	PP	PPH	Gemessenvon	Probennr.	Analysistime	Zeige	Lc(n) [mm]
18.4.19 13:37:59			Euca F 30 80 gm2		auto 2055	18 Apr 2019 13:59	
18.4.19 13:38:00			Euca F 30 80 gm2		auto 2056	18 Apr 2019 14:05	
18.4.19 13:38:00			Euca F 30 80 gm2		auto 2057	18 Apr 2019 14:10	
18.4.19 13:38:00			Euca F 30 80 gm2		psmp 102056	18 Apr 2019 14:05	
18.4.19 14:21:02			Eucalyptus F50	auto	2058	18 Apr 2019 14:36	1
18.4.19 14:21:02			Eucalyptus F50	auto	2059	18 Apr 2019 14:43	1
18.4.19 14:21:02			Eucalyptus F50	psmp	102058	18 Apr 2019 14:36	1
18.4.19 14:21:03			Eucalyptus F50	auto	2060	18 Apr 2019 14:49	1
18.4.19 14:58:55			Eucalyptus F 200		auto 2061	18 Apr 2019 15:10	
18.4.19 14:58:56			Eucalyptus F 200		auto 2062	18 Apr 2019 15:16	
18.4.19 14:58:59			Eucalyptus F 200		auto 2063	18 Apr 2019 15:21	

Lc(l) [mm]	Lc(w) [mm]	Lc(n)ISO [mm]	Lc(l)ISO [mm]	Lc(w)ISO [mm]	Fiberwidth [µm]	Cur1 [%]	Coarseness [mg/m]	FinesA [%]	FinesB [%]	Fines [%]												
1	0,840	0,985	1,075	0,901	0,993	1,076	11,8	16,89	0,048	2,19	69,83	20,25	1,4	6,7	74,8	16,4	0,6	0,1	18,9	14,8	11,5	11,8
1	0,839	0,987	1,073	0,901	0,995	1,074	11,8	16,68	0,048	2,21	69,91	21,17	1,5	7,0	73,4	17,6	0,5	0,0	18,6	15,0	11,5	11,8
1	0,847	0,993	1,086	0,908	1,002	1,087	11,8	17,12	0,048	2,23	69,70	21,15	1,4	6,9	73,1	18,0	0,5	0,1	18,6	14,8	11,5	11,8
1	0,843	0,990	1,079	0,904	0,998	1,080	11,8	16,90	0,048	2,22	69,81	21,16	1,4	7,0	73,3	17,8	0,5	0,1	18,6	14,9	11,5	11,8
0,705	0,868	0,972	0,778	0,880	0,974	12,3	16,47	0,059	2,75	75,28	25,92	2,3	14,0	73,7	9,6	0,3	0,0	20,3	15,6	11,6	12,3	13,9
0,703	0,862	0,968	0,773	0,874	0,970	12,2	16,14	0,058	2,71	75,45	25,30	2,3	15,1	72,9	9,3	0,4	0,0	20,7	15,2	11,6	12,3	12,8
0,704	0,865	0,970	0,775	0,877	0,972	12,3	16,31	0,059	2,73	75,37	25,61	2,3	14,6	73,3	9,5	0,3	0,0	20,5	15,4	11,6	12,3	13,3
0,701	0,870	0,984	0,776	0,883	0,986	12,4	16,35	0,060	2,89	74,56	27,44	2,5	14,8	72,2	10,2	0,3	0,0	19,9	15,7	11,7	12,6	15,1
1	0,414	0,607	0,749	0,537	0,649	0,760	12,8	9,94	0,068	10,84	82,24	47,47	10,1	42,1	45,0	2,9	0,0	0,0	16,9	14,0	11,6	11,8
1	0,415	0,610	0,758	0,537	0,651	0,769	12,9	9,97	0,071	10,69	82,23	47,79	10,0	42,2	45,0	2,7	0,2	0,0	17,1	14,3	11,7	12,3
1	0,407	0,597	0,736	0,532	0,640	0,747	12,7	9,24	0,069	10,89	82,84	48,10	10,5	42,6	44,8	2,0	0,1	0,0	16,9	14,0	11,6	11,8

f1(l) [%]	f2(l) [%]	f3(l) [%]	f4(l) [%]	f5(l) [%]	f6(l) [%]	fwidth [µm]	f2width [µm]	f3width [µm]	f4width [µm]	f5width [µm]											
12,4	24,5	3,0	10,8	75,5	10,1	0,4	0,3	1,70	1,10	1,08	1,15	2,38	1,23	83	0	53,1	39334	7706	-0,16	178,0	
11,3	25,2	2,9	11,3	74,9	10,5	0,3	0,1	1,78	1,10	1,13	1,25	2,08	1,21	94	0	57,2	41250	7962	-0,23	178,2	
13,3	18,4	2,9	11,1	74,9	10,6	0,4	0,1	1,87	1,10	1,14	1,33	1,16	1,19	89	0	54,7	41240	7964	-0,30	178,5	
12,3	21,8	2,9	11,2	74,9	10,6	0,3	0,1	1,83	1,10	1,14	1,29	1,62	1,20	183	0	56,0	82490	15926	-0,26	178,3	
4,5	21,7	68,3	5,4	0,1	0,0	1,62	1,17	1,30	3,39			1,36	266	0	172,3		47168	8386	-0,14	179,7	100,0
4,5	21,6	68,6	5,1	0,2	0,0	1,71	1,17	1,50	1,71			1,36	249	0	174,1		44469	7918	-0,13	179,9	100,0
4,5	21,6	68,5	5,2	0,2	0,0	1,67	1,17	1,40	2,55			1,36	515	0	173,2		91637	16304	-0,13	179,8	100,0
10,5	4,5	22,3	67,2	5,7	0,2	0,0	1,60	1,20	1,38	1,21		1,39	256	0	168,5		46028	8290	-0,14	180,0	100,0
		12,5	47,6	38,5	1,5	0,0	0,0	1,55	1,34	1,66			1,52	565	0	631,4		180278	11738	-0,07	180,4
14,1	12,3	48,0	38,2	1,4	0,1	0,0	0,0	1,57	1,41	1,80	2,63		1,57	595	0	656,7		101181	11874	-0,07	180,5
15,5	12,6	47,6	38,7	1,1	0,0	0,0	0,0	1,50	1,32	1,66	1,41		1,52	512	0	643,9		93114	10779	-0,14	180,4

fwidth [µm]	fmass [%]
100,0	
100,0	
100,0	
100,0	
Eucalyptus F50	
Eucalyptus F50	
Eucalyptus F50	
Eucalyptus F50	
100,0 Eucalyptus F 200	
100,0 Eucalyptus F 200	
100,0 Eucalyptus F 200	

Metso FS5 Prüfprotokoll:

Kiefersulfat-basierter Faserstoff

Zeit	PP	PPH	Gemessenvon	Probennr.	Analysistime	Zeige	Lc(n) [mm]	Lc(l) [mm]	Lc(w) [mm]	Lc(n)ISO [mm]	Lc(l)ISO [mm]	Lc(w)ISO [mm]					
25.4.19 11:35:10			4	pine F 14 80 gm2	auto 2064	25 Apr 2019 11:50	1	1,878	2,487	2,881	2,018	2,493	2,873	19,1	23,59	0,120	
25.4.19 11:35:12			4	pine F 14 80 gm2	auto 2065	25 Apr 2019 11:55	1	1,917	2,516	2,881	2,058	2,522	2,875	19,1	21,29	0,120	
25.4.19 11:35:14			4	pine F 14 80 gm2	auto 2066	25 Apr 2019 11:59	1	1,919	2,514	2,892	2,052	2,518	2,879	19,1	22,19	0,120	
25.4.19 12:07:31			4	pine F 30 80 gm2	auto 2067	25 Apr 2019 12:18	1	1,466	1,831	2,082	1,555	1,839	2,083	16,9	12,88	0,095	
25.4.19 12:07:32			4	pine F 30 80 gm2	auto 2068	25 Apr 2019 12:22	1	1,472	1,829	2,069	1,557	1,835	2,070	16,9	13,35	0,094	
25.4.19 12:07:34			4	pine F 30 80 gm2	auto 2069	25 Apr 2019 12:27	1	1,446	1,807	2,045	1,539	1,815	2,046	16,9	13,84	0,095	
25.4.19 12:47:09			4	pine F 50 80 gm2	auto 2070	25 Apr 2019 12:59	1	1,010	1,227	1,379	1,077	1,234	1,380	15,8	12,81	0,084	
25.4.19 12:47:11			4	pine F 50 80 gm2	auto 2071	25 Apr 2019 13:05	1	1,025	1,230	1,376	1,083	1,236	1,377	15,6	13,20	0,082	
25.4.19 13:10:31			4	pine F 50 80gm2 auto	2072	25 Apr 2019 13:11	1	1,009	1,273	1,518	1,095	1,285	1,520	15,9	14,22	0,084	2,41
25.4.19 13:10:31			4	pine F 50 80gm2 auto	2073	25 Apr 2019 13:14	1	1,009	1,214	1,365	1,067	1,221	1,366	15,6	12,82	0,082	2,13
25.4.19 13:10:31			4	pine F 50 80gm2 psm	102072	25 Apr 2019 13:11	1	1,009	1,244	1,442	1,081	1,253	1,443	15,8	13,52	0,083	2,27
25.4.19 13:18:26			4	pine F 200 80 gm2	auto 2074	25 Apr 2019 13:32	1	0,427	0,618	0,792	0,522	0,657	0,804	15,0	10,29	0,077	
25.4.19 13:18:27			4	pine F 200 80 gm2	auto 2075	25 Apr 2019 13:38	1	0,418	0,606	0,773	0,516	0,647	0,786	14,9	9,88	0,076	
25.4.19 13:18:29			4	pine F 200 80 gm2	auto 2076	25 Apr 2019 13:44	1	0,423	0,613	0,778	0,522	0,654	0,790	14,9	9,83	0,076	

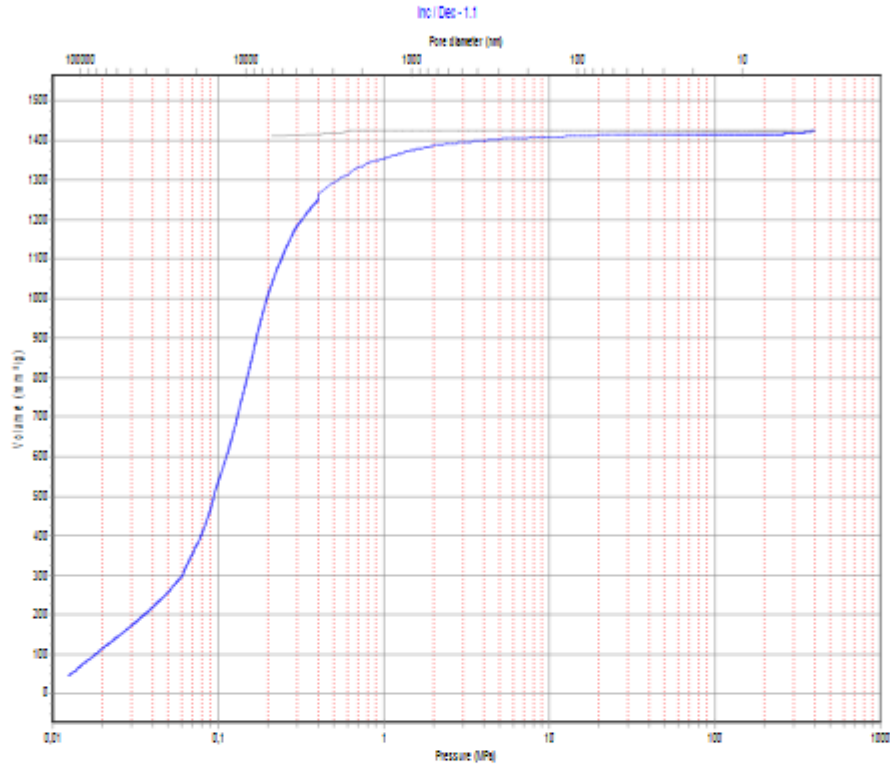
Fiberwidth [µm]	Curl [%]	Coarseness [mg/m]	FinesA [%]	FinesB [%]	Fines [%]	f1(l) [%]	f2(l) [%]	f3(l) [%]	f4(l) [%]	f5(l) [%]												
1,03	2,79	26,16	0,7	1,3	7,0	23,8	45,5	21,7	17,8	17,6	16,6	17,9	19,3	20,8	0,8	1,3	5,6	21,0	46,0	25,4	1,23	1,03
1,05	2,64	26,03	0,7	1,3	6,2	21,7	46,4	23,7	18,4	18,5	16,5	18,0	19,1	20,8	0,9	1,4	4,9	19,4	45,9	27,5	1,21	1,02
0,94	2,87	25,25	0,7	1,2	6,7	22,4	46,2	22,9	17,7	17,9	16,8	17,9	19,2	20,8	0,7	1,2	5,6	19,9	46,1	26,6	1,19	1,01
1,42	6,13	26,27	0,9	1,8	14,0	46,8	33,6	3,0	16,1	16,3	15,7	16,6	17,7	19,3	1,0	1,9	12,8	44,8	35,8	3,7	1,18	1,02
1,43	5,78	25,28	0,8	1,8	13,7	47,3	33,4	3,0	16,1	16,2	15,8	16,6	17,6	18,8	1,0	1,9	12,7	45,5	35,2	3,6	1,23	1,01
1,54	6,56	26,75	0,9	2,0	13,6	48,8	32,0	2,7	16,4	16,9	16,0	16,6	17,6	18,7	1,2	2,3	12,8	46,9	33,8	3,1	1,37	1,04
2,13	14,29	26,45	1,3	4,6	45,5	43,7	4,8	0,1	16,2	16,1	15,6	15,8	17,3	19,4	1,7	5,1	45,3	42,4	5,3	0,1	1,36	1,02
1,99	14,25	25,01	1,2	4,3	45,4	44,3	4,8	0,0	15,8	15,8	15,4	15,7	16,8	18,8	1,6	4,8	45,4	43,1	5,2	0,1	1,34	1,02
11,67	28,42	1,6	4,6	44,6	40,8	7,0	1,4	16,9	17,3	15,6	15,7	17,8	16,8	2,2	5,9	44,2	38,0	8,2	1,5	1,30	0,98	1,11
15,05	25,71	1,2	4,5	47,3	42,4	4,4	0,1	16,1	16,2	15,5	15,5	17,2	18,5	1,7	5,3	47,8	40,1	5,0	0,2	1,22	1,02	0,89
13,36	27,07	1,4	4,6	46,0	41,6	5,7	0,8	16,5	16,7	15,6	15,6	17,5	17,7	1,9	5,6	46,0	39,1	6,6	0,8	1,26	1,00	1,00
13,80	42,15	42,11	9,2	44,2	41,4	5,0	0,2	0,0	15,0	15,1	15,0	15,3	15,3		11,4	45,4	38,5	4,5	0,2	0,0	1,41	1,27
14,42	42,65	43,00	9,8	43,9	42,2	4,0	0,1	0,0	15,0	15,0	14,9	15,0	14,7		12,1	45,1	39,2	3,5	0,1	0,0	1,47	1,22
14,23	41,86	42,83	9,5	43,7	42,4	4,4	0,0	0,0	15,0	15,0	14,9	14,6	12,6		11,9	44,7	39,8	3,6	0,0	0,0	1,38	1,22

f6(l) [%]	f1width [um]	f2width [um]	f3width [um]	f4width [um]	f5width [um]	f6width [um]	f1mass [%]					
0,88	0,83	0,79	0,86	11	0	1,7	18705	6983	-0,14	178,5	100,0	pine F 14 80 gm2
0,90	0,82	0,78	0,84	9	0	1,7	16918	5898	-0,25	178,6	100,0	pine F 14 80 gm2
0,94	0,83	0,82	0,85	7	0	1,1	16405	6654	-0,23	178,9	100,0	pine F 14 80 gm2
0,85	0,81	0,80	0,87	27	0	6,0	20022	7492	-0,10	179,9	100,0	pine F 30 80 gm2
0,88	0,85	0,95	0,90	27	0	5,7	21593	7703	-0,28	179,7	100,0	pine F 30 80 gm2
0,91	0,86	0,90	0,92	27	0	6,4	20351	7179	-0,22	179,9	100,0	pine F 30 80 gm2
0,90	0,86	0,72	0,99	63	0	20,7	20029	8189	-0,11	180,3	100,0	pine F 50 80 gm2
0,91	0,92	0,73	0,99	68	0	21,6	20264	8275	-0,21	180,2	100,0	pine F 50 80 gm2
0,75	0,83	1,11	1	0	10,4		282	-0,16	180,2	100,0	pine F 50 80gm2	
1,09	0,82	0,99	56	0	19,7		19782	7791	-0,11	180,4	100,0	pine F 50 80gm2
0,92	0,83	1,05	57	0	15,1		20442	8073	-0,13	180,3	100,0	pine F 50 80gm2
1,19	1,46		1,33	117	0	115,1	49628	11190	-0,11	180,5	100,0	pine F 200 80 gm2
1,18	0,91		1,34	117	0	99,1	58492	13061	-0,10	180,6	100,0	pine F 200 80 gm2
1,15	1,16		1,29	94	0	92,6	50533	11399	-0,32	180,2	100,0	pine F 200 80 gm2

## 2. Prüfbericht zur Quecksilberporosimetrie

File name: C:\Solid\Instr2\Data\1.1\_2019-01-24\_1529.144

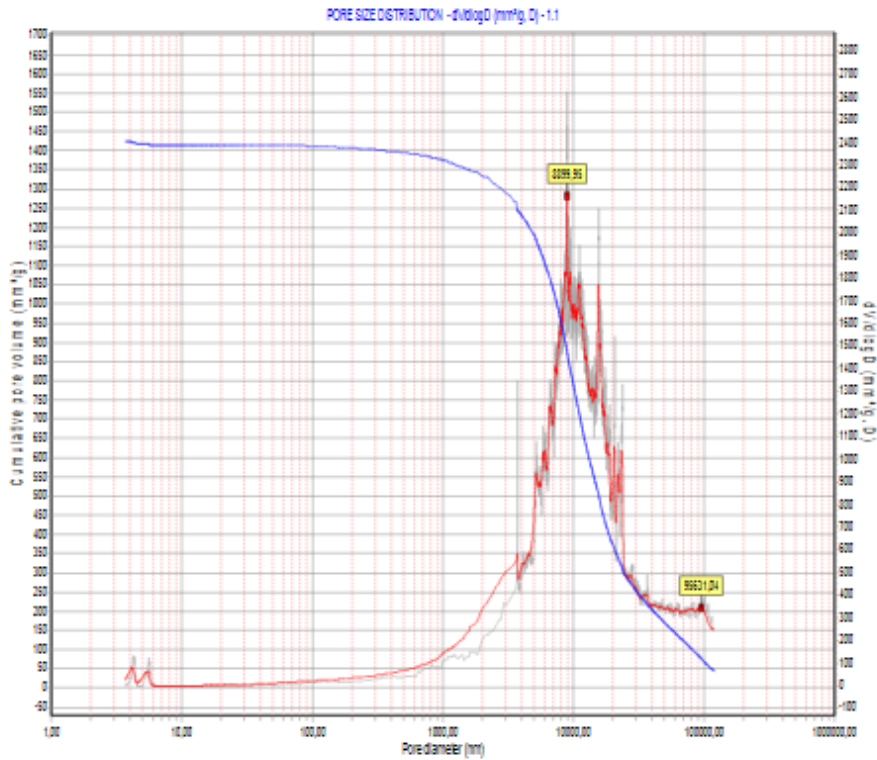
**SOLID REPORTING**Company name: TU Darmstadt  
Operator: Balog**TEST INFORMATION**Test date: 24-01-19  
Sample name: 1.1  
Comment: weiß  
Sample mass (g): 0,119  
Sample skeleton density (g/cm<sup>3</sup>): 1,3219  
Original test file name: C:\Solid\Instr2\Data\1.1\_2019-01-24\_1529.P44  
Combined with file (140): C:\Solid\Instr1\Data\1.1\_2019-01-24\_1427.P14  
Mercury surface tension (N/m): 0,48  
Mercury contact angle (°): 140,0  
Test filling volume (mm<sup>3</sup>): 443,0 at P < 1 Pa  
Starting hydr. press. of test (MPa): 0,0124  
(Dil+Hg+Sample) weight (g): 176,86  
Corrected weight (Dil.+Hg+Sample) (g): 176,738**ANALYTICAL CONDITIONS**Maximum test pressure (MPa): 400  
Increase speed: 6 - High  
Increase method: Pascal Stepwise  
Decrease speed: 8 - 6 MPa/min  
Decrease method: Pascal Stepwise  
Temperature of test (°C): 19,7  
Mercury density @ test (g/cm<sup>3</sup>): 13,5470**BLANK & DILATOMETER INFORMATION**Blank date: 01-07-15  
Original blank filename: C:\Solid\Instr2\Blank\BK\_D027\_2015-06-30.P44  
Comment: gelb  
Blank Max pressure (MPa): 400  
Blank Increase speed: 6 - High  
Blank Increase method: Pascal  
Blank Decrease speed: 8 - 6 MPa/min  
Blank Decrease method: Pascal  
Dil. number: 27  
Dil. type: CD3  
Dil. Cone length (mm): 25  
Dil. Electrode gap (mm): 5  
Dil. stem radius (mm): 1,5  
Dil. weight (g): 60,24  
Temperature of blank (°C): 24  
Mercury density @ blank (g/cm<sup>3</sup>): 13,5365  
Blank filling volume (mm<sup>3</sup>): 434 at P < 1 Pa  
Starting hydr. blank press. (MPa): 0,012185  
(Dil+Hg) weight (g): 180,04



**RESULTS WITHOUT COMPRESSIBILITY CORRECTION**

Total intruded volume (mm <sup>3</sup> )	169,36		
Total intruded volume (mm <sup>3</sup> /g):	1423,17	at pressure of MPa:	400,3108
Spec. Vol. by skeleton dens. (mm <sup>3</sup> /g) Vd:	1423,18		
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> ):	0,4588		
Envelope density (g/cm <sup>3</sup> ):	0,4686	at pressure of MPa:	0,012 Diam.(nm) 118615,3
Apparent density (g/cm <sup>3</sup> ):	1,3219	at pressure of MPa:	400,3108 Diam.(nm) 3,7
Porosity by Hg intrusion (%):	65,29		
Inaccessible porosity (%):	0,00	Calculated by skeleton density of	1,3219 g/cm <sup>3</sup>





Derivative calculated with  
 Moving average points:  
 Smoothing factor:

11  
 0,90

Calc. press. range (MPa):	0.0 to 400,311		
Total pore volume (mm <sup>3</sup> /g):	1423,17		
Total pore surface area (m <sup>2</sup> /g):	8,177	with model :	Cylindrical and Plate
Average pore diameter (nm):	696,20	Hydraulic (4V/A)	
Median pore diameter (nm):	11116,51	at (mm <sup>3</sup> /g) :	711,59
Modal pore diameter (nm):	8899,95	at dV/dlogD (mm <sup>3</sup> /g, D) :	2161,19
Peak n. 2 Pore diamet. (nm):	95631,04	at dV/dlogD (mm <sup>3</sup> /g, D) :	347,04
Span:	5,1568	at Min. Vol. (%) :	10,0
		at Max. Vol. (%) :	90,0

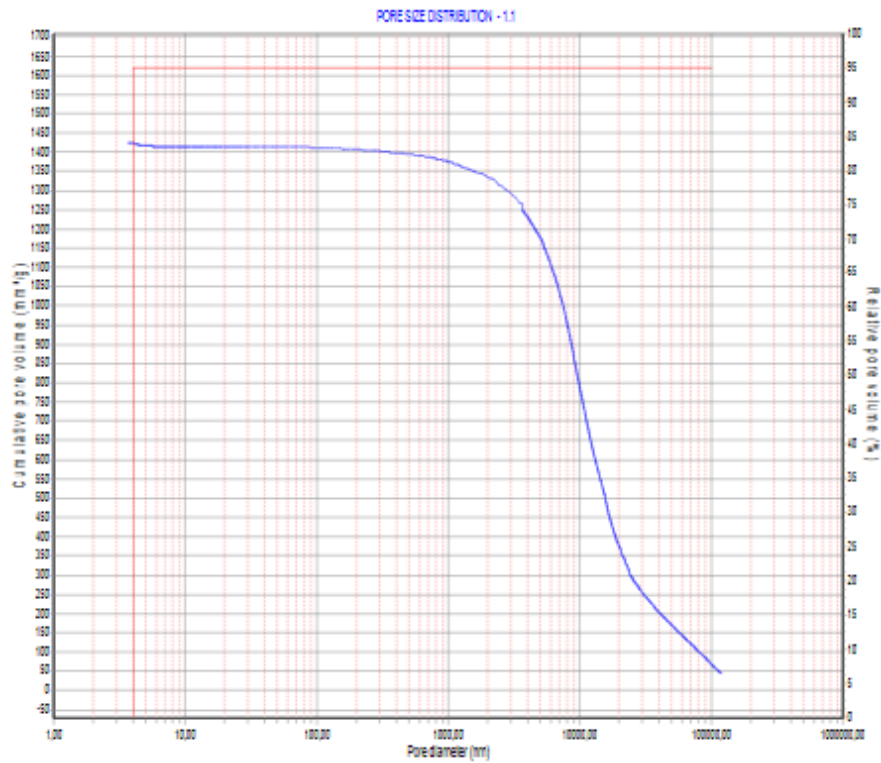


TABLE TOTAL PORE SIZE

Pore diameter ranges (nm)	Medium point (nm)	Specific vol. (mm <sup>3</sup> /g)	Specific vol. (%)	Relative vol. (mm <sup>3</sup> /g)	Relative vol. (%)	Specific surf. (m <sup>2</sup> /g)	Relative surf. (m <sup>2</sup> /g)
100000,00-4,00	632,46	1353,06	95,07	1353,06	95,07	7,860	7,860

TABLE TOTAL PORE SIZE (VOL. %)

Specific vol. (%)	Specific vol. (mm <sup>3</sup> /g)	diameter (nm)
100,0	1423,17	3,82

### 3. AAS Protokoll zur Schwermetallmessung:

Eingang 23.01.2019	Auftrag / Projekt PMV-19-024	Zwischenlagerung Klima ( 23°C; 50% rel. Feuchte )	Ausgang 13.02.2019
Proben-Nummer : 2/19 Probenbezeichnung : Eucalytus Ak Probenmaterial : Laborblatt			
Parameter	Dimension	Analysenergebnis	Bearbeiter/Datum
Cr nach DBA	mg/kg TS	0,279	hu
Pb nach DBA	mg/kg TS	0,22	hu
Cd nach DBA	mg/kg TS	0,017	hu
fl.bez.Masse der un- klimatisierten Probe	g/m <sup>2</sup>	133,6	hu
TR (Klima)	%	93,95	hu

---

## Erklärungen

### **§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

### **§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

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

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

**§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt** Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den .....

-----

(Tizian Venter)