
**Anisotrope Porenstruktur in Papier –
Charakterisierung, Herstellung, Anwendungspotential**

Am Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Frau Christiane Marie Helbrecht, M.Sc.

aus Offenbach am Main

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Tag der Einreichung: 04.12.2023

Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.2024

Darmstadt 2024

D 17

Helbrecht, Christiane Marie : Anisotrope Porenstruktur in Papier – Charakterisierung,
Herstellung, Anwendungspotential

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUPrints: 2024

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-273114

Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.2024

Veröffentlicht unter CC BY-NC-SA 4.0 International

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

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit, abgesehen von den in ihr ausdrücklich genannten Hilfen, selbständig verfasst habe.

_____, den _____

Christiane Helbrecht

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) an der Technischen Universität Darmstadt. Die Stelle wurde im Rahmen eines DFG-Projektes (405469627) finanziert, wofür ich mich bei der DFG herzlichst bedanken möchte.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel für die Betreuung sowie finanzielle Ermöglichung meiner Arbeit und dafür, dass er mich stets gefördert hat. Prof. Dr. Markus Biesalski danke ich für die Bereitschaft zur Mitberichtserstattung. Und beiden danke ich insbesondere dafür, dass sie einem außerordentlichen sowie frühen Disputationstermin ermöglicht haben.

Ich möchte mich außerdem sehr herzlich bei all meinen Kollegen und Kolleginnen am PMV für die Zusammenarbeit, Hilfsbereitschaft sowie zielführenden Diskussionen bedanken. Ein besonderer Dank gilt Frederic Kreplin, mit dem ich viele Stunden über meine Forschung diskutiert habe und welcher mich in meiner Arbeit, sei es bei Veröffentlichungen, studentischen Arbeiten oder Versuchsplänen, gefördert und unterstützt hat. Zudem möchte ich mich bei meinem ehemaligen Thesis- und HiWi-Betreuer Robert Götzinger bedanken, welcher mir während meines Studiums das wissenschaftliche Arbeiten beigebracht und mich ermutigt hat, anschließend zu promovieren. Ferner bedanke ich mich bei Klaus Villforth, der sich meine Probleme angehört und meine Arbeit mit kreativen Ideen unterstützt hat. Weiterhin danke ich Norbert Deppe für die Durchführung der Quecksilberporosimeter-Messungen und die anregenden Diskussionen.

Ein weiterer Dank gilt meinen Kollegen und Kolleginnen des DFG-Forschungsprojektes. Hierbei möchte ich insbesondere die Zusammenarbeit mit Joanna Judith Mikolei und Sebastian Wissel hervorheben. Ferner möchte ich mich bei Tobias Meckel und Markus Langhans für die Mikroskopaufnahmen bedanken.

Auch danke ich meinen Studierenden, welche mich im Rahmen studentischer Arbeiten sowie als studentische Hilfskraft tatkräftig, insbesondere im Labor, unterstützt haben und deren Ergebnisse in diese Arbeit eingeflossen sind. Von den studentischen Hilfskräften möchte ich namentlich Lennart Janzen, Justus Götzinger und Sven Leitenberger erwähnen.

Meinem Freund Anton Sperling danke ich für die moralische Unterstützung und sein offenes Ohr. Bei meinen Eltern möchte ich mich für die Ermöglichung meines Studiums sowie der moralischen Unterstützung in schwierigen Zeiten bedanken.

Darmstadt, im November 2023

Christiane Helbrecht

Kurzfassung

Papierbasierte mikrofluidische Analysesysteme können ideale Diagnosetechnologien sein, insbesondere für kostengünstige Diagnosen. Für die endgültige Anwendung besteht jedoch noch Forschungsbedarf. Dies gilt insbesondere für das verwendete Papier. Für die Entwicklung papierbasierter mikrofluidischer Analysesysteme ist die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Papierstruktur, Herstellungsprozess und Eigenschaftsprofil von entscheidender Bedeutung. Ziel ist es, maßgeschneiderte Papiere mit den gewünschten Eigenschaften herstellen zu können. Im Hinblick auf papierbasierte mikrofluidische Analysesysteme ist die Porenstruktur, insbesondere die Porenstruktur in anisotropen Papieren, von besonderem Interesse.

Zunächst wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem mikrocomputertomographische Aufnahmen von Papier segmentiert und der Porenraum in einzelne Poren unterteilt werden kann. Weiterhin werden Möglichkeiten zur Charakterisierung der Poren aufgezeigt.

Anschließend werden die Zusammenhänge zwischen den Fasereigenschaften und der Papierstruktur sowie dem Herstellungsprozess, insbesondere im Hinblick auf die Porenstruktur sowie den Wassertransport durch das anisotropische Papier, analysiert. Dafür wurden vier verschiedene Zellstoffe aus Eukalyptussulfat, Birkensulfat, Baumwollinters sowie ein gebleichter Kraftzellstoff aus Kiefer und Fichte mit unterschiedlichen spezifischen Mahlenergien und Fraktionierstufen verwendet. Es wurden Papiere mit unterschiedlichem Faserorientierungsgrad hergestellt und geprüft. Es kann beobachtet werden, dass die Papiereigenschaften stark vom verwendeten Zellstofftyp abhängen. Zudem steigt die Fließgeschwindigkeit von Wasser innerhalb der Papierebene mit abnehmender spezifischer Mahlenergie und zunehmendem Anteil an Fasern, welche in Strömungsrichtung orientiert sind. Durch die gezielte Dosierung von Feinstoffen ins Papier konnte gezeigt werden, dass die Faserorientierung sowie die Fließgeschwindigkeit mit steigendem Feinstoffgehalt abnehmen.

In weiteren Versuchen wurden Papiere mit lokal unterschiedlichen Papiereigenschaften unter Verwendung des „Faserdruckers“ durch Variation des Zellstoffs sowie von Herstellungsparametern hergestellt. Dadurch ist es möglich, den Wassertransport durch das Papier lokal zu beeinflussen. Mit chemisch modifizierten Fasern konnte Papier mit lokal hydrophilen sowie hydrophoben Bereichen hergestellt werden. Das Anwendungspotential wird abschließend diskutiert.

Abstract

Paper-based microfluidic analyzers are promising technologies, especially for low-cost diagnostics. Nevertheless, further research is needed, particularly concerning the paper used in these devices. For the development of paper-based microfluidic analyzers, it is essential to understand the relationships between the paper structure, the manufacturing process, and the property profile. The aim is to be able to produce customized paper with desired characteristics. With regard to paper-based microfluidic analyzers, the pore structure is of great interest, especially the pore structure in anisotropic paper.

First, a method was developed with which microcomputer tomographic images of paper can be segmented and divided into individual pores. Furthermore, possibilities for characterizing the pores are presented.

Subsequent analysis explores the relationships between fiber properties, paper structure, and the manufacturing process, with a focus on pore structures and water transport through anisotropic paper. Four different pulps- eucalyptus sulphate, birch sulfate, cotton linters, and a bleached kraft pulp from pine and spruce- were utilized, each with different specific refining energies and fractionation stages. Papers with varying degrees of fiber orientation were produced and tested. It can be observed that the paper properties strongly depend on the pulp type used. In addition, the flow rate of water within the paper plane increases as the specific refining energy decreases and the proportion of fibers oriented in the direction of flow increases. Specific dosing of fines into the paper demonstrated that fiber orientation and flow velocity decrease with increasing fines content.

In further experiments, papers with locally different paper properties were produced using a "fiber printer", where pulp and production parameters were varied. This enables localized control over water transport through the paper. Using chemically modified fibers, it was possible to produce paper with locally hydrophilic and hydrophobic areas. Finally, potential applications of these findings are discussed.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	II
Kurzfassung	III
Abstract	IV
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Überblick und Forschungsfragen	2
3 Stand des Wissens	3
3.1 Beschreibung der Faserstruktur	3
3.1.1 Faseraufbau	3
3.1.2 Faserbindungen	4
3.2 Beschreibung der Porenstruktur	5
3.2.1 Charakterisierung	5
3.2.2 Messverfahren	10
3.3 Untersuchung der Papierstruktur mit Mikro-Computertomographie	13
3.4 Beeinflussung der Faser- und Papiereigenschaften	17
3.4.1 Zellstoffeigenschaften	17
3.4.2 Mahlung des Zellstoffs	18
3.4.3 Fraktionierung des Zellstoffs	20
3.5 Beeinflussung der Porenstruktur im Papier	21
3.6 Beeinflussung der Faser- und Porenorientierung im Papier	24
3.6.1 UD-Blattbildner	25
3.6.2 Faserdrucker	27
3.7 Flüssigkeitstransport im Papier	28
3.7.1 Papierbasierte mikrofluidische Analysesysteme	28
3.7.2 Lateraler Wasserfluss durch Papier	29
3.7.3 Beeinflussung des Flüssigkeitstransports	34
3.7.4 Modellierung	37
4 Methoden und Materialien	40
4.1 Faservorbehandlung	40
4.2 Papierherstellung	41
4.3 Prüfverfahren	43
5 Porencharakterisierung in Mikro-Computertomographie-Aufnahmen	49
5.1 Segmentierung des Porenraums	50
5.2 Unterteilung des Porenraums in einzelne Poren	51
5.3 Beispielhafte Anwendung der Vorgehensweise	55

6	Beeinflussung des Porenraums und des Wassertransports	61
6.1	Faservorbehandlung.....	61
6.1.1	Mahlung	61
6.1.2	Fraktionierung	69
6.2	Herstellungsparameter	76
6.2.1	Faserorientierung.....	76
6.2.2	Feinstoffgehalt	82
7	Untersuchung von Papieren mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften	93
7.1	Orientierte Papiere	93
7.2	Strukturierte Papiere.....	95
7.2.1	Herstellung von einfachen Kanalstrukturen.....	95
7.2.2	Einbringen von hydrophoben Fasern	100
7.3	Anwendungspotential.....	104
8	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Abkürzungsverzeichnis	111
	Abbildungsverzeichnis	113
	Tabellenverzeichnis	119
	Literaturverzeichnis	121
	Anhang.....	141
A.	Liste der Veröffentlichungen im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit.....	141
B.	Liste der betreuten studentischen Arbeiten	142
C.	Ergänzung zu den Methoden und Materialien	143
D.	Ergänzung zur Porencharakterisierung in Mikro-Computertomographie- Aufnahmen	145
E.	Ergänzung zur Beeinflussung des Porenraums und des Wassertransports	153
F.	Ergänzung zur Untersuchung von Papieren mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften.....	163
G.	Alternative Faserorientierungsbestimmung.....	165

1 Einleitung

Für einen guten Gesundheitszustand der Bevölkerung ist die genaue Diagnose von Krankheiten sowohl für die Prävention als auch für die Behandlung von Krankheiten unerlässlich. Hochentwickelte Diagnosetechnologien aus wirtschaftlich entwickelten Ländern können in Entwicklungsländern jedoch nur bedingt eingesetzt werden, da sie für die Bevölkerung oft zu teuer sind und die Infrastruktur wie ausreichende Stromversorgung, Kühlung oder geschultes Personal fehlt [1].

Folglich sind Diagnosetechnologien gefragt, welche kostengünstig, sensitiv, präzise, benutzerfreundlich, schnell und robust sind, zudem ohne Hilfsmittel auskommen sowie für den Endverbraucher zugänglich sind. All diese Anforderungen könnten nach vollständiger Entwicklung papierbasierte mikrofluidische Analysesysteme erfüllen [1].

Papier besteht aus nachwachsenden Rohstoffen, ist vielseitig einsetzbar und kann insbesondere hinsichtlich seiner chemischen und mechanischen Eigenschaften funktionalisiert werden. Für die Entwicklung von papierbasierten mikrofluidischen Analysesysteme ist es essentiell, die Zusammenhänge zwischen der Papierstruktur, dem Herstellungsprozess und Eigenschaftsprofil zu kennen. Das Ziel ist es, maßgeschneidertes Papier mit gewünschten Eigenschaften herstellen zu können. Im Hinblick auf papierbasierte mikrofluidische Analysesysteme ist speziell die Porenstruktur von Interesse, welche bisher jedoch nur wenig erforscht ist [2], insbesondere die Porenstruktur im anisotropen Papier mit einer hohen Faserorientierung.

Diese Dissertation soll dazu beitragen, die Zusammenhänge zwischen den Fasereigenschaften und der Papierstruktur sowie dem Herstellungsprozess besser zu verstehen, insbesondere im Hinblick auf die Porenstruktur und den Wassertransport durch das Papier. Darüber hinaus soll das Potential einer auf der Faserstruktur basierenden Papierfunktionalisierung aufgezeigt werden.

2 Überblick und Forschungsfragen

Diese Dissertation beschäftigt sich mit dem Porenraum sowie dem Wassertransport in der Papierebene von anisotropen Papieren. Kapitel 3 gibt einen Überblick über die Beschreibung der Faser- sowie Porenstruktur im Papier. Die bisherigen Methoden zur Untersuchung von Papier mittels Mikro-Computertomographie werden vorgestellt. Danach werden bekannte Methoden beschrieben, die Faser- und Poreneigenschaften, die Porenstruktur sowie die Faser- und Porenorientierung zu beeinflussen. Abschließend wird der Flüssigkeitstransport im Papier erläutert. In Kapitel 4 folgt die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Materialien.

Kapitel 5 beschreibt die Analyse des Papierporenraums mittels Mikro-Computertomographie mit Hilfe der Software Dragonfly [3]. Folgende Forschungsfragen werden erörtert:

- Wie kann der Faser- und Porenraum segmentiert werden?
- Wie kann der Porenraum sinnvoll in einzelne Poren unterteilt werden?
- Welche charakteristischen Daten des Porenraums können ermittelt werden?

Im Rahmen dieser Dissertation sollen Zusammenhänge zwischen der Faser- und Papierstruktur sowie dem Herstellungsprozess mit Fokus auf anisotrope Papiere analysiert werden. Dafür werden anisotrope Papiere aus einer Variation an Fasern und Herstellungsparametern mit einem entsprechenden Versuchsstand [4] hergestellt und im Hinblick auf die Faserorientierung, die Porenstruktur und den Wassertransport geprüft, wie Kapitel 6 erläutert. Es ergeben sich folgende Forschungsfragen:

- Wie kann der Porenraum und der Wassertransport im anisotropen Papier gezielt durch Modifikation von Fasereigenschaften beeinflusst werden?
- Wie unterscheidet sich der Porenraum von isotropen und anisotropen Papieren?
- Welchen Einfluss hat der Feinstoffgehalt auf die Porengrößenverteilung und auf die Fließgeschwindigkeit?

Des Weiteren soll in Kapitel 7 das Potential von strukturierten Papieren aufgezeigt werden, welche sich lokal in ihren Eigenschaften unterscheiden. Dafür werden während der Papierproduktion lokal unterschiedliche Ausgangszellstoffe bzw. Herstellungsparameter verwendet. Dazu gibt es die folgenden Forschungsfragen:

- Wie können Papiere mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden?
- Inwiefern wird der Wassertransport durch lokal unterschiedliche Papiereigenschaften beeinflusst?
- Können funktionalisierte Fasern während der Herstellung lokal im Papier integriert werden?

3 Stand des Wissens

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über das Thema Porenraum im Papier und dessen Beeinflussbarkeit. Dafür werden zunächst die Faser- sowie Porenstruktur beschrieben. Ferner werden die bisherige Untersuchungsmethoden von Papier mit Mikro-Computertomographie aufgezeigt. Im Anschluss wird die Beeinflussung von Faser- und Papiereigenschaften, der Porenstruktur im Papier sowie der Faser- und Porenorientierung erörtert. Zuletzt wird der Flüssigkeitstransport im Papier analysiert.

3.1 Beschreibung der Faserstruktur

Papier ist aus dem menschlichen Alltag nicht wegzudenken. Es wird als Verpackungs- und Transportmaterial verwendet, Informationen werden über Papier kommuniziert und es findet sich auch im Bereich der Hygiene und Medizin wieder. Bei der Herstellung von Papier kann ein großer Bereich an Eigenschaften gezielt für die jeweilige Anwendungsmöglichkeit eingestellt werden. Da die Eigenschaften stark von dem Faser- und Porennetzwerk abhängig sind, ist es essentiell, ein detailliertes Wissen über die Papierstruktur zu haben [5].

In diesem Kapitel werden zunächst der Aufbau der Faser und anschließend der Aufbau des Papiers durch Bindung der Fasern beschrieben.

3.1.1 Faseraufbau

Für die Papierherstellung werden nach DIN 6730 [6] hauptsächlich Fasern pflanzlichen Ursprunges verwendet. Pflanzliche Fasern setzen sich zusammen aus Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Extraktstoffen. Die Anteile sind stark abhängig von dem Fasertyp, wobei der größte Anteil in der Regel Cellulose ist [7]. Cellulose ist ein unverzweigtes, langkettiges Makromolekül, welches aus β -D-Glucosemolekülen besteht. Die langen Makromoleküle bilden untereinander Wasserstoffbrückenbindungen aus, wodurch sie sich zu Micellen aus ca. 100 Makromolekülketten verbinden. Daraus entstehen dann Mikrofibrillen sowie Fibrillen. Bei den Mikrofibrillen gibt es Bereiche mit einer kristallinen Ordnung sowie amorphe Bereiche. Die Fibrillen setzen sich aus der Primärwand, Sekundärwand S1, Sekundärwand S2 und Tertiärwand zusammen. Die einzelnen Wände unterscheiden sich in den Anteilen der Cellulose, Hemicellulose und Lignin, der Schichtdicke sowie dem Winkel der Mikrofibrille zur Faserachse. Im Inneren der Faser befindet sich ein Hohlraum, das sogenannte Lumen [8].

Holzfasern haben einen Faserdurchmesser im Bereich von 10 bis 40 μm und eine Faserlänge von 0,7 bis 3 mm [9]. Nach einer anderen Quelle liegt der Faserdurchmesser im Bereich von 20 bis 40 μm und die Faserlänge von 1 bis 3 mm [10]. Dementsprechend beträgt die Faserlänge

ein Vielfaches des Durchmessers [11]. Zudem ist der Aufbau der entstehenden Faserstruktur nicht regelmäßig, u. a. wegen des Lumens und der unregelmäßigen Querschnittsfläche [12].

Aufgrund der Herstellungsmethode sowie des Verhältnisses Faserlänge zu -durchmesser sind die Fasern tendenziell in der Ebene des Blattes ausgerichtet [10]. Die Ebene des Blattes wird auch als x-y-Ebene bezeichnet. Hierdurch verläuft senkrecht dazu die z-Koordinate, welche in Richtung der Papierdicke verläuft [13–15].

3.1.2 Faserbindungen

Die Fasern werden während der Papierherstellung im nassen, gequollenen Zustand in Kontakt gebracht, wodurch sich Bindungen zwischen den Fasern ausbilden. Für die Bindung zwischen den Fasern im Papier gibt es verschiedene Bindungsmechanismen. Zum einen können sich die Fasern ineinander Verhaken, zum anderen entstehen Bindungen zwischen Fasern aufgrund von Kapillarbrücken oder Interdiffusion. Zudem bilden sich zwischen den Fasern Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte und Coulombkräfte aus [16, 17].

Durch die mechanischen Verhakungen erhöhen sich die Haftfestigkeit infolge der Verzahnung der Oberflächen. Es wird vermutet, dass bei Papier insbesondere die mechanische Verhakung zwischen den Fibrillen entscheidend für die Papierfestigkeit ist [17]. Schmied *et al.* [16] zeigen, dass Fibrillen als mechanische Verriegelungen oder Fibrillenbrücken wirken. Fibrillen haben in ihrem Experiment mit hochveredeltem Zellstoff, welcher mit 9.000 Umdrehungen in der PFI Mühle gemahlen wurde, die Bindungsenergie um den Faktor 2 erhöht.

Nach dem Trocknen existieren durch die Restfeuchte Kapillarbrücken im Papier. Kapillarbrücken können sich nur in Bereichen ohne molekularen Kontakt ausbilden. Die meisten Faser-Faserbindungen entstehen als Folge molekularen Kontaktes. Darum ist der Anteil der Kapillarbrücken an den Faser-Faserbindungen gering [17]. Interdiffusion beschreibt die Migration von Cellulosepolymeren in die gegenüberliegende Faser. Durch die Interdiffusion wird die Kontaktfläche vergrößert, sodass eine größere Anzahl von molekularen Bindungen gebildet werden kann [17].

Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte und Coulombkräfte können sich nur bei einem Abstand kleiner als 300 Å ausbilden. Deswegen ist die Fläche, welche einen molekularen Kontakt eingehen kann, entscheidend für die Faser-Faserbindung. Hirn und Schennach [17] schreiben in ihrer Veröffentlichung, dass die Van-der-Waals-Kräfte einen größeren Einfluss als die Wasserstoffbrückenbindungen haben, womit sie der gängigen These widersprechen.

Im trockenen Zustand weisen natürliche Cellulose Fasern ein hohes E-Modul sowie eine raue Oberfläche auf, sodass sich näherungsweise keine Adhäsion mit Ausnahme weniger Van-der-

Waals-Kräfte ausgebildet. Stabile Faserbindungen können sich erst über den nassen Zustand ausbilden. Durch das Quellen der Cellulosefasern nimmt deren E-Modul sowie Eindringhärte drastisch ab, wodurch die Fasern während der Trocknung in einen engeren Kontakt kommen können. Durch Kapillarbrücken wird der Abstand so reduziert, dass sich atomare Bindungen ausbilden können. Die Oberflächen passen sich nach dem Schlüssel-Schlossprinzip aneinander an, wodurch die Fasern auch im trockenen Zustand eine stabile Bindung haben. Persson *et al.* [18] beschreiben mit dem Vorgang des Stoffflusses (engl. „plastic flow“) das Aufbrechen und die Neuausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen aufgrund von Faserumlagerungen.

Lindström *et al.* [19] beschreiben, dass viele Papiereigenschaften stark von den Bindungen zwischen den Fasern abhängig sind. Zu diesen Eigenschaften gehören nicht nur Festigkeitskennwerte, sondern beispielsweise auch die Porosität, die Porengrößenverteilung und die Dichte. Die Anzahl an Bindungen im Papier werden normalerweise über zwei Wege beeinflusst, durch die Auswahl des Fasermaterials sowie über die Mahlung der Fasern (siehe Kapitel 3.3).

3.2 Beschreibung der Porenstruktur

In diesem Kapitel wird zunächst erläutert, wie die Porenstruktur charakterisiert werden kann. Dabei werden Porentypen sowie -modelle vorgestellt. Zudem wird beschrieben, was unter dem mittleren Porendurchmesser sowie der Porosität verstanden wird. Als nächstes werden Messverfahren wie die Quecksilberporosimetrie, die Computertomographie und die Röntgenelektronenmikroskopie zur Messung des Papierporenraums erläutert.

3.2.1 Charakterisierung

Papier kann als ein Netzwerk aus verbundenen, elastischen Einheiten betrachtet werden, wodurch eine poröse, durchlässige und inhomogene Struktur entsteht. Die poröse Struktur beeinflusst maßgeblich die meisten Papiereigenschaften [20]. Folglich ist ein umfangreiches Wissen über die Porenstruktur im Papier nicht nur für mechanische Eigenschaften sondern auch für Transporteigenschaften wichtig [5, 21]. Dieses Kapitel erläutert Porentypen und -modelle sowie die Bestimmung der Porendurchmesserverteilung und Porosität.

Porentypen

Poren in porösen Materialien, einschließlich Papier, können nach verschiedenen Methoden klassifiziert werden. Zum einen können Poren poröser Materialien ihrer Größe nach klassifiziert werden. Als Makroporen werden Poren größer als 50 nm bezeichnet. Die Mesoporen liegen im Bereich zwischen 2 und 50 nm und die Mikroporen dementsprechend kleiner als 2 nm [22]. Die Poren im Papier werden normalerweise in die Poren auf der Oberfläche sowie im Inneren eingeteilt. Die Oberflächenporen weisen eine freie Fläche zur Oberfläche auf wohingegen die inneren Poren von Fasern begrenzt sind [23]. In der Regel wird der Porenbereich zwischen 10

und $100\ \mu\text{m}$ den Oberflächenporen und der Bereich kleiner als $10\ \mu\text{m}$ den inneren Poren zugeordnet [24, 25]. Der Porendurchmesserbereich im Papier ist groß. Die größten Poren liegen im Bereich von 0,1 bis 1 mm [11] und die kleinsten Poren befinden sich in den Zellwänden und sind kleiner als 50 nm [26].

Zum anderen können Poren nach der Anzahl der verbindenden Porenhäule in vier Typen eingeteilt werden (vgl. Abbildung 3.1). Als erstes gibt es die geschlossenen Poren, welche keine Verbindung zu dem porösen System haben. Zweitens gibt es die blinden Poren, welche eine einzige Öffnung zu dem Porensystem aufweisen. Der dritte Typ ist die durchgängige Pore, welche mindestens zwei offene Enden hat, sodass diese durchströmt werden kann. Zudem gibt es die offenen Poren, welche einen direkten Zugang zur Oberfläche besitzen [27–29]. Die großen Poren sind über kleinere Porenhäule verbunden [20].

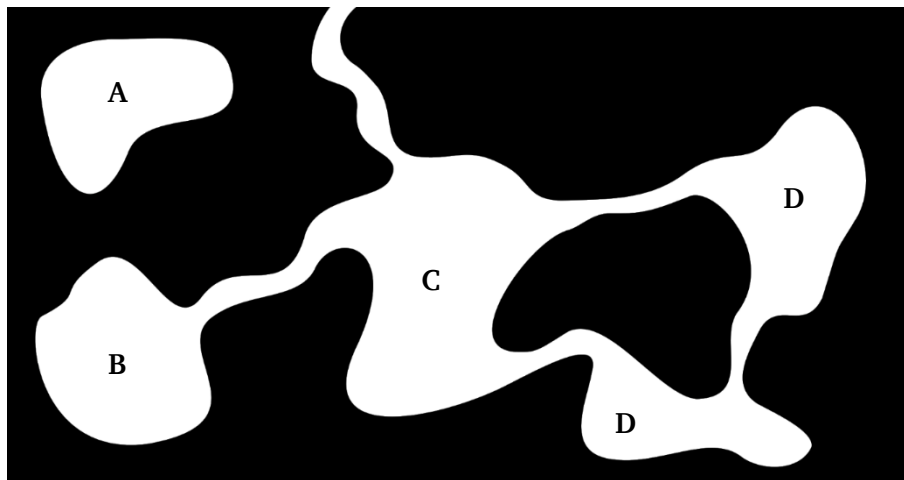


Abbildung 3.1: Illustration der Porentypen. A geschlossene Pore, B blinde Pore, C offene sowie durchgängige Pore und D durchgängige Pore (in Anlehnung an [27, 29]).

Die Porenstruktur von körnigen porösen Materialien unterscheidet sich erheblich von der Porenstruktur von faserigen porösen Materialien. Bei einem körnigen porösen Medium gibt es eine klare Unterscheidung zwischen dem Porenkörper sowie dem verbindenden Porenhals. Papier hingegen besteht aus Faserschichten, welche aus komplexen Strukturen besteht [30]. Folglich ist die Bestimmung aller Porenhäule in einer komplexen, dreidimensionalen Struktur wie Papier aufwendig und kompliziert. Hinzu kommt, dass die Beschreibung des Porenhalses nicht einheitlich definiert ist [31]. Die Unförmigkeit einer Pore kann beispielsweise daran erkannt werden, dass sich beim Legen einer Achse durch eine Pore der Porendurchmesser entlang der Achse verändert [32]. Zudem ist ca. die Hälfte der Faseroberfläche in Kontakt mit benachbarten Fasern, wodurch die Poren zwischen den Fasern gewunden sind [33].

Porenmodelle

Zur Beschreibung eines Porendurchmessers werden die Porenräume durch bekannte, beschreibbare geometrische Figuren im Zweidimensionalen wie z. B. durch Kreise, Ellipsen und Polygone oder im Dreidimensionalen wie z. B. durch Kugeln, Ellipsoide und Zylinder angenähert.

Der Porenraum kann dargestellt werden, indem äquivalente Kugeln in die Poren gelegt werden. Zum Beispiel beschreiben Defrenne *et al.* [34] die Poren aus Computertomographie-Aufnahmen mit zum Porenvolumen äquivalenten Kugeln. Sintorn *et al.* [35] haben hingegen aufgrund der Anisotropie der Poren im Papier keine zum Porenvolumen äquivalenten Kugeln zur Beschreibung des mittleren Porendurchmessers verwendet.

Zur Beschreibung der Poren im Zweidimensionalen als Ellipsen werden beide Ellipsenachsen angegeben [36]. Das Verhältnis der zwei Achsenlängen beschreibt die Anisotropie. Ein Verhältnis nahe 1 beschreibt eine näherungsweise runde Ellipse, wodurch eine isotrope Struktur beschrieben wird. Eine starke Anisotropie hingegen liegt bei einem großen Unterschied der zwei Achsenlängen vor [37, 38]. Bei der Betrachtung der Pore als dreidimensionales Objekt kann die Pore als äquivalentes Ellipsoid beschrieben werden, welche durch drei Hauptachsen charakterisiert wird. Durch diese Form der Beschreibung erhält man eine Auskunft über die strukturelle Anisotropie [31].

Silvy [39] schreibt, dass die Poren durch eine repräsentative Pore, die sogenannte äquivalente Pore, dargestellt werden kann. Die äquivalente Pore hat für die meisten Papiere eine elliptische Geometrie. Holmstad *et al.* [40] führen das Modell weiter aus. Die Poren im äquivalenten Porenmodell können als Ellipsoid modelliert werden. Das Ellipsoid zeigt die Orientierung und Dichte der homogenisierten Poren-Faser-Grenzflächen. Das äquivalente Ellipsoid kann anhand von Computertomographie-Aufnahmen ermittelt werden, indem die mittlere Porenlänge (engl. „mean pore chords“) sowie die Anzahl der Faserschnittpunkte in Abhängigkeit der räumlichen Orientierung bestimmt werden. Aus den mittleren Porenlängen je Richtung kann eine ellipsoide Form angenähert werden.

Alternativ können Poren als Polygone aufgefasst werden, welche durch die Fasern begrenzt werden. In Bereichen mit einer hohen Faserdichte gibt es viele kurze freie Faserlängen, welche die Polygone aufspannen. In Bereichen mit einer niedrigen Faserdichte hingegen gibt es viele längere, freie Faserlängen. Dadurch, dass in den gleichen Bereichen sich jeweils viele kurze oder viele lange freie Faserlängen befinden, entstehen regelmäßige, rundliche Polygone. In anisotropen Strukturen bestehen die benachbarten Polygonseiten aus einer kurzen und einer langen Seite, wodurch sie ein ausgeprägtes Seitenverhältnis aufweisen und die Polygone schlitz-

förmig aussehen [36]. Folglich wird die Porenanzahl sowie -form durch die Anzahl der Faserkreuzungspunkte und der Faserorientierung bestimmt [41]. Es ist zu beachten, dass die Verteilung der freien Faserlänge auch von der Faserorientierung abhängt [42].

Poren können des Weiteren als Zylinder beschrieben werden. Auf diese Modellvorstellung beruht die Lucas-Washburn-Gleichung, welche in Kapitel 3.7.4 näher erläutert wird. Die Modellvorstellung von zylindrischen Poren im Papier findet sich aufgrund der häufigen Anwendung der Lucas-Washburn-Gleichung auch oft in der Literatur. Zum einen basiert die Auswertung der Quecksilberporosimetrie (vgl. z. B. [25, 43, 44]) auf dieser Modellvorstellung, wie in Kapitel 3.2.2 näher beschrieben wird. Zum anderen wird auch der Fluss von Flüssigkeiten durch Papier anhand dieser Gleichung modelliert (siehe z. B. [45–47]), wie in Kapitel 3.7.4 erläutert. Die Modellierung der Poren durch Zylinder findet sich auch bei Axelsson und Svensson [5], welche die Porenräume aus Computertomographie-Aufnahmen mit Zylindern approximieren.

Mittlerer Porendurchmesser

Aufgrund der komplizierten Porengeometrien im Papier ist die Definition des „wahren“ Porendurchmessers nicht trivial [11]. In DIN ISO 15901-1 [48] werden die Porengrößenverteilung und die Porosität von Feststoffen definiert. Der Porendurchmesser ist demnach der Porendurchmesser nach einem geeigneten, aus dem Messverfahren bestimmten Modell. In der Norm werden der mediane sowie der hydraulische Porendurchmesser definiert. Der mediane Porendurchmesser entspricht dem Durchmesser, bei welchem die Hälfte des Porenvolumens in größeren Poren und die andere Hälfte in kleineren Poren vorliegt. Folglich ist es der Durchmesser, der dem 50. Perzentil des Porenvolumens entspricht. Der hydraulische Durchmesser entspricht dem Verhältnis des vierfachen Porenvolumens bezogen auf die Porenfläche.

Abhängig von der Art der Porenmodellierung sowie -messung wurde der mittlere Porendurchmesser bereits auf unterschiedliche Art und Weise beschrieben bzw. berechnet. Wenn die Porengrößenverteilung anhand der Quecksilberporosimetrie ermittelt wurde, wird bei Carstens [49] und Jiao *et al.* [50] der mediane Durchmesser wie in der Norm beschrieben ermittelt. Die Berechnung des mittleren Porendurchmessers erfolgt bisher mit dem mittleren Faserdurchmesser sowie der Porosität auf Basis der Polygonfläche bei Sampson und Urquhart [51] und mit Hilfe der Poissonwahrscheinlichkeit bei Sampson [52].

Das Verhalten eines porösen Systems kann durch den mittleren Porendurchmesser allein nicht ausreichend charakterisiert werden, da die Porengröße über einen weiten Bereich verteilt ist. Daher sollte auch immer die Porengrößenverteilung beachtet werden [53]. Brecht [53]

schreibt, dass die Porengrößenverteilung im Papier aufgetragen über den Logarithmus des Porenradius normalverteilt ist. Allan *et al.* [26] demonstrieren dieses Verhalten für die Poren kleiner als 50 nm, also den Meso- und Mikroporen, welche innerhalb der Zellwände liegen.

Da die Fasern in der Ebene ausgerichtet sind, weisen die Poren in der Ebene einen größeren Durchmesser auf als in Dickenrichtung des Papiers. Der Porendurchmesser in der Ebene ist mindestens doppelt so groß wie die Porenhöhe [54, 55].

Porosität

Die Porosität ist definiert als der Anteil der Poren am totalen Papiervolumen [56, 57]. Zudem kann die relative Strömungsporosität definiert werden als der Anteil der Poren, durch welche ein Fluid unter einem makroskopischen Druckgradienten fließen kann [58].

Die Porosität oder Porenanteil [40] eines porösen Materials kann über die Dichte berechnet werden, wobei alle Arten von Poren berücksichtigt werden [29]. Die Messung der Papierdicke sowie -dichte ist in DIN EN ISO 534 [59] normiert. Papier hat eine raue Oberfläche und ist komprimierbar, sodass mit diesem Verfahren nur eine gemittelte und scheinbare Dicke gemessen werden kann. Aus diesem Grund wird die ermittelte Dichte aus Papierdicke und flächenbezogener Masse in der Literatur oft als scheinbare Dichte bezeichnet [51, 55, 60]. Folglich wird auch die so berechnete Porosität (siehe Formel 3-1) als scheinbare Porosität betitelt [61].

$$\epsilon_{schein} = 1 - \frac{\rho_{schein}}{\rho_{cellulose}} \text{ mit } \rho_{schein} = \frac{FM}{t_{schein}} \quad \text{Formel 3-1}$$

Mit:

ϵ_{schein}	Scheinbare Porosität des Papiers
$\rho_{cellulose}$	Dichte von Cellulose
ρ_{schein}	Scheinbare Dichte des Papiers
FM	Flächenbezogene Masse
t_{schein}	Scheinbare Papierdicke

Die Dichte von Cellulose wird in der Literatur oft mit 1,5 g/cm³ angegeben [14, 51, 55, 61, 62]. Es ist zu beachten, dass Fasern ein Naturprodukt sind. Daher hängt die tatsächliche Faserdichte von der individuellen Faser ab. Zudem haben der Anteil von Hemicellulose und Lignin sowie die makromolekulare Struktur einen Einfluss auf die tatsächliche Faserdichte [62].

Die Porosität im Papier ist nicht gleichmäßig verteilt. Rolland du Roscoat *et al.* [63] zeigen, dass die Porosität einen starken Gradienten an der Papieroberseite wie -unterseite aufweist. Im Inneren des Papiers ist die Porosität hingegen annähernd konstant. Die Porosität beschreibt zudem nicht, wie die Poren in der Probe verteilt sind [29].

3.2.2 Messverfahren

Es gibt eine Vielzahl von unterschiedlichen Messmethoden zur Charakterisierung der Porenstruktur von porösen Materialien. Im Folgenden wird nur auf eine Auswahl an Methoden eingegangen, durch welche eine Bestimmung der Porengrößenverteilung von Papier im Bereich der Makroporen möglich ist. Dies ist beispielsweise bei der Quecksilberporosimetrie, der Darstellung der Faser- und Porenstruktur durch Computertomographieaufnahmen und Röntgenelektronenmikroskop der Fall. Messverfahren wie beispielsweise Gasadsorptionsverfahren [28], welche im Wesentlichen die Nano- sowie Mesoporen messen, werden nicht näher beleuchtet.

Quecksilberporosimetrie

Die Porengrößenverteilung eines porösen Materials kann mit der Quecksilberporosimetrie (engl. „mercury intrusion porosimetry“, MIP) gemessen werden. Quecksilber benetzt bei Raumtemperatur die Oberfläche der meisten festen Materialien nicht und dringt folglich nur unter Druck in die Porenstruktur des porösen Materials ein [28, 64, 65]. Der anliegende Druck und der dazugehörige Porendurchmesser verhalten sich umgekehrt proportional, wie das Laplace-Gesetz in-Formel 3-2 [25] zeigt. Je kleiner der Öffnungsdurchmesser einer Pore ist, desto größer ist der benötigte Druck zum Eindringen des Quecksilbers in diese Pore. Während der Messung wird der Druck langsam erhöht und gleichzeitig die Menge des penetrierten Quecksilbers pro Druckpunkt gemessen. Aus den Messpunkten kann eine Verteilung des aufgewendeten Druckes bzw. des äquivalenten Porendurchmessers und der eingedrungenen Menge an Quecksilber generiert werden [65, 66].

$$d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Formel 3-2}$$

Mit:

d	Porendurchmesser
γ	Oberflächenspannung
θ	Kontaktwinkel
P	Druck

Der messbare Porenbereich liegt ca. zwischen 3,5 nm und 500 μm . Die Grenzen definieren sich einerseits durch den maximal möglichen Druck des Messgerätes sowie andererseits durch den anliegenden Druck zu Beginn der Messung, welcher durch das Eigengewicht der Quecksilbersäule entsteht. Aus diesem Grund wird als Startdruckpunkt normalerweise 0,5 psi (entspricht ca. 6,9 kPa) gewählt [66]. Die Quecksilberporosimetrie wurde bereits oft zur Messung der Papierporenstruktur angewendet (vgl. z. B. [25, 44, 67]).

Die Messmethode bietet verschiedene Vorteile:

- Mit der Quecksilberporosimetrie kann zusätzlich zur Porengrößenverteilung auch die Porosität, das totale Porenvolumen, die scheinbare Dichte, die Dichte der Oberfläche sowie des Inneren, Tortuosität, Permeabilität, fraktale Dimension und die spezifische Oberfläche bestimmt werden, wobei für die Berechnung einiger Parameter gegebenenfalls Annahmen getroffen werden müssen [22, 65, 66].
- Der messbare Porenbereich umfasst eine große Bandbreite der Meso- und Makroporen [22].

Die Quecksilberporosimetrie weist jedoch auch zahlreiche Nachteile auf:

- Das Quecksilber wird die Poren anfangen zu füllen, wenn der Druck dem äquivalenten Durchmesser der größten Porenöffnung entspricht. Folglich wird nicht ein mittlerer Porendurchmesser, sondern die größte Porenöffnung ermittelt [35, 66, 68]. Dadurch weicht in aller Regel die Extrusionskurve von der Intrusionskurve ab. Wenn beispielsweise eine große Pore nur durch einen schmalen Hals zum Porensystem, eine sogenannte Flaschenhalspore, verbunden ist, so wird sich diese Pore erst bei einem hohen Druck füllen, welcher passend zum Durchmesser des Halses ist. Wenn sich der Druck auf die Probe während der Extrusion verringert, wird das Quecksilber im Porenraum des Halses beim gleichen Druck zurückfließen. Das Quecksilber in der dahinterliegenden größeren Pore wird bei dieser Druckbelastung jedoch nicht zurückfließen und wird folglich nicht entweichen. Durch den Unterschied zwischen der Intrusions- und der Extrusionskurve können Rückschlüsse auf Flaschenhalsporen geschlossen werden [29].
- Die Auswertung der Messergebnisse basieren auf dem Laplace-Gesetz (siehe Formel 3-2) bzw. Washburngleichung (siehe Formel 3-4), welche auf der Annahme von zylindrischen Poren basiert [64, 66, 69].
- Durch die Messmethode können keine geschlossenen Poren gemessen werden, da das Quecksilber nicht in diese eindringen kann [64, 66, 69].
- Die Porenstruktur von kompressiblen Materialien kann während der Messung durch den hohen Druck beschädigt werden, was die Akkuratheit beeinflusst [53, 57, 66, 67].
- Die Messakkuratheit ist abhängig von diversen Annahmen sowie dem Aufbau des Experiments, wodurch sich das Verfahren meistens nur für relative Vergleiche eignet [22].
- Weiterhin ist bei Papier auch die Vernetzung der Poren [11, 35], räumliche Verteilung [35] sowie die Geometrie [35] für die Papiereigenschaften entscheidend, was jedoch nicht gemessen werden kann.
- Quecksilber ist giftig, wodurch es den menschlichen Körper schädigen kann. Zudem ist die gemessene Probe anschließend Sondermüll [57, 64].

Trotz der vielen Nachteile ist die Quecksilberporosimetrie bis heute ein etabliertes und gängiges Verfahren zur Bestimmung der Makroporosität [22, 28]. Insbesondere können die damit ermittelten Werte sehr gut genutzt werden, um technische Phänomene wie z. B. die Lichtstreuung [70] oder die Flüssigkeitspenetration [71] mit hinreichender Genauigkeit zu beschreiben.

Computertomographie

Die Computertomographie (CT) ist ein Messverfahren, durch welches dreidimensionale Informationen mittels Röntgenbildgebung gewonnen werden. Das Prinzip der Computertomographie basiert auf unterschiedliche Schwächungskoeffizienten der Röntgenstrahlung von verschiedenen Materialien, wobei der Schwächungskoeffizient proportional zur Materialdichte ist. Die Abschwächung der Röntgenstrahlung durch Wechselwirkung mit der Materie zeigt sich durch unterschiedliche Grauwerte im CT-Bild [72].

Für die Erstellung einer dreidimensionalen Ansicht werden Bilder vom Objekt aus unterschiedlichen Betrachtungswinkeln erfasst. In technischen Systemen ist die Strahlungsquelle in der Regel feststehend und das Objekt dreht sich. Die Bilder werden anschließend rekonstruiert und können visualisiert werden [72]. Aus der dreidimensionalen Struktur können viele Kennwerte wie die Porengrößenverteilung ermittelt werden, wie in Kapitel 3.3 näher ausgeführt ist.

Zu den Vorteilen der Porenanalyse im Papier mit diesem Verfahren gehören folgende Punkte:

- Das Messverfahren arbeitet kontaktlos [72] sowie zerstörungsfrei [29, 72–74].
- Es können die äußere sowie die innere Struktur vermessen werden. Zudem können auch geschlossene Poren detektiert werden [29, 64, 72, 73].
- Der Vorbereitungsaufwand ist gering [74].
- Es können viele Kennwerte wie Porengröße und -form, Porosität und Anisotropie ermittelt werden [29].
- Die Messung ist reproduzierbar [29].

Das Verfahren weist jedoch auch Einschränkungen bzw. Nachteile auf:

- Die Bilder können durch Artefakte verunreinigt sein [5, 72, 75]. Artefakte sind Details, welche nicht im Zusammenhang mit dem Messobjekt stehen [76]. Zudem ist die Genauigkeit der Bilder maßgeblich vom CT-System abhängig und kann bei zu geringer Auflösung durch Rauschen verfälscht sein [5, 72, 75].
- Für Papier wird eine sehr hohe Auflösung benötigt, wodurch die messbare Probengröße eingeschränkt ist. Dadurch ist die untersuchte Probe nur bedingt repräsentativ für die Gesamtprobe [31, 69, 77, 78].

- Der Unterschied zwischen der Röntgenstrahlabschwächung zwischen Cellulose und der Umgebungsluft ist gering. Der Kontrast ist dementsprechend klein und der Segmentierungsaufwand hoch [15, 29, 79].
- Die Bildbearbeitung ist zeitaufwendig sowie rechenintensiv [29].

Defrenne *et al.* [34] haben die Porengrößenverteilung und Porosität von Laborblättern aus gebleichtem Nadelholz Zellstoff mit einem CT als auch mit MIP bestimmt. Sowohl die Porosität als auch die Porengrößenverteilung war bei der MIP kleiner als die Werte, welche mit dem CT gemessen wurden. Die Autoren vermuten, dass die Auflösung der CT-Bilder mit $0,7\ \mu\text{m}$ zu gering war und dies der Grund für die Abweichung ist. Ähnliche Ergebnisse sind bei Goel *et al.* [80] dargestellt. Im Gegensatz dazu war bei Charfeddine *et al.* [44] die ermittelte Porosität bei allen drei Papierproben mit dem CT kleiner als mit MIP. Wenn nur die innere (engl. „bulk“) Porosität verglichen wird, so ist der Unterschied zwischen den Porositäten klein.

Röntgenelektronenmikroskopie

Des Weiteren kann Papier mit einem Röntgenelektronenmikroskop (REM) aufgenommen werden. Mit einem REM kann die Papieroberfläche mit einer großen Tiefenschärfe dargestellt werden, was jedoch zunächst nur eine zweidimensionale Analyse erlaubt [29]. So haben Huang und Duan [57] sowohl von der Papieroberfläche als auch vom Papierquerschnitt REM-Aufnahmen angefertigt und aus diesen die Porosität berechnet. Das Ergebnis ist jedoch stark abhängig von dem gewählten Schwellenwert und gibt nur die Porosität der Fläche, nicht des Volumens an. Durch serielles Schleifen bzw. Schneiden können dreidimensionale Bilderstapel erzeugt werden, wie beispielsweise Chinga-Carrasco *et al.* [77] sowie Wiltsche *et al.* [81] zeigen, woraus Kennwerte ermittelt werden können. Wiltsche *et al.* [81] erhalten bei ihrem Verfahren eine Auflösung von $0,26 \times 0,26 \times 0,50\ \mu\text{m}^3$.

Chinga-Carrasco *et al.* [77] stellten Laborblätter aus unterschiedlichen Zellstoffen her und haben diese dreidimensional sowohl mit einem REM als auch mit einem CT analysiert. Die ermittelte Porosität mit dem CT ist kleiner als die Porosität, welche mit dem REM bestimmt wurde. Auch hier vermuten die Autoren, dass die geringe Auflösung der CT-Bilder mit $0,7\ \mu\text{m}$ zu gering war, wodurch kleine Poren nicht mitgemessen wurden. Um ihre Vermutung zu bestätigen, haben sie aus den REM Bildern den Anteil an der Gesamtporosität aus der Porenfraktion kleiner als $0,8\ \mu\text{m}$ ermittelt. Deren Anteil stimmt mit der verringerten Porosität aus dem CT überein.

3.3 Untersuchung der Papierstruktur mit Mikro-Computertomographie

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie CT-Bilder von Papier in der Literatur aufgenommen, bearbeitet sowie analysiert werden. Allgemeine Informationen zum Thema Computertomographie sowie Vor- und Nachteile des Messverfahrens sind in Kapitel 3.2.2 zu finden.

Bildaufnahme

Es gibt zahlreiche Publikationen, in welchen Papier mittels Mikro-Computertomographie (μ CT) aufgenommen und anschließend in Bezug auf unterschiedliche Parameter analysiert wird. In den meisten Fällen wurden die Aufnahmen in der europäischen Synchrotronstrahlungsanlage „European Synchrotron Radiation Facility“ in Grenoble durchgeführt. Dafür wurden bisher die Strahllinie ID19 [5, 12, 14, 34, 38, 44, 61, 63, 73, 77, 82–84] sowie ID22 [31, 75, 85] verwendet. Weiterhin gibt es Veröffentlichungen, bei welchem die Aufnahmen in Hamburg beim Speicherring PETRA III des deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY [78], an den 3D Röntgenstrahlgeräten Xradia 500 Versa [2, 86], Xradia 520 Versa [30], MicroXCT-200 [87, 88], MicroXCT-400 [13] (Zeiss, Deutschland), UniTOM HR [89] sowie SkyScan-1072 (Skyscan, Belgien) [21, 79, 90] durchgeführt wurden. Die verwendete Auflösung liegt im Bereich zwischen $0,35\ \mu\text{m}$ [75] und $5\ \mu\text{m}$ [21], wobei eine Auflösung von $0,65\ \mu\text{m}$ [14, 44, 73, 78] bzw. $0,7\ \mu\text{m}$ [5, 12, 34, 38, 61, 63, 77, 82–84, 91–93] am häufigsten vertreten ist. Die zwei Auflösungen werden in der Regel bei der Strahllinie ID19 verwendet.

Bildverarbeitung

Filter erfüllen in der Bildverarbeitung in der Regel zwei Aufgaben. Zum einen können Filter den Unterschied zwischen der Realität und der Bildaufnahme durch Detektion und Behebung von Fehlstellen reduzieren. Zum anderen können Filter bestimmte Informationen extrahieren oder verstärken [94].

Für die Bildvorverarbeitung von μ CT-Aufnahmen von Papier werden teilweise Filter zur Rauschreduzierung wie beispielsweise ein „Anisotropic Diffusion“-Filter [13, 34, 38, 83, 91] oder Gaußfilter [30] sowie zur Entfernung von Ringartefakten wie dem 3D-SUSAN-Filter [5] angewandt.

Die Segmentierung unterteilt das Bild in unterschiedliche Bereiche, sogenannte Segmente. Dabei wird jedem Pixel bzw. Voxel anhand von Eigenschaften und Pixel-/Voxelbeziehungen einem Objektbereich (engl. „region of interest“, ROI) zugeordnet [94].

Für die Segmentierung der Grauwertbilder in den Faser- und Porenraum und teilweise in Füllstoffe werden unterschiedliche Methoden benutzt. Es finden sich Schwellenwertverfahren nach einem Schwellenwert [13, 30, 95] oder wie „Minimum Error“ [34, 79, 80] bzw. Hysterese [5, 77] und zum anderen „Region Growing“-Methoden [38, 75, 83, 91, 93]. Des Weiteren gibt es Ansätze zur Segmentierung mit einem Indikator-Kriging Verfahren [2] und „Random Forest“-Klassifikationsverfahren [78]. Anschließend kann die Segmentierung durch Entfernung einzelner Pixel wie z. B. mit Dilatations- und Erosionsalgorithmen [34] verbessert werden. Detaillierte

Informationen von Bildanalysen zur Charakterisierung der Papierstruktur finden sich in den Dissertationen von Holmstad [96] und Axelsson [97].

Bildanalyse

Machado Charry *et al.* [2] stellen drei unterschiedliche Methoden vor, wie die Oberfläche des Papiers ermittelt werden kann. Durch die Bestimmung der Oberfläche kann die lokale Dicke als Abstand zwischen Ober- und Unterseite des Papiers bestimmt werden. Alle drei Verfahren sind an experimentelle Methoden angelehnt. Namentlich sind es die „Rolling Ball“-Methode, „Visibility Depth“-Methode und „Box“-Methode, wobei die erste Methode auch von anderen Autoren verwendet wird [5, 31, 77, 78, 84, 86] und hier kurz vorgestellt werden soll. Bei der „Rolling Ball“-Methode wird eine Kugel definierten Durchmessers von außen in die segmentierten Bilder gegeben. Die Kugel kann durch den segmentierten Bereich des Porenraums rollen, aber nicht durch den des Faserraums. Dadurch rollt die Kugel an der äußeren Schicht des Faserraums entlang und die Bereiche werden geschlossen. Das heißt, alle Voxel, welche von der Kugel im Porenraum nicht erreicht werden, da sie von den Fasern zurückgehalten werden, gehören dem Porenraum an. Die Voxel, welche im segmentierten Porenraum liegen und von der Kugel erreicht werden, gehören zum Hintergrund. Dies entspricht einer morphologischen Schließung [2]. Holmstad *et al.* [31] nehmen als Kugeldurchmesser einen Radius von $15\ \mu\text{m}$, welcher dem durchschnittlichen Faserquerschnitt entspricht. Die Wahl des Durchmessers hat einen Einfluss auf die so definierte Oberfläche und folglich auf alle Parameter, welche darauf basierend ermittelt werden [31].

Aus dem segmentierten Bilderstapel können die Porosität [2, 14, 21, 31, 34, 38, 44, 61, 63, 73, 78–80, 82–84, 86, 90, 92, 98], spezifische Oberfläche [5, 21, 31, 34, 79, 80, 82, 84, 90] und die Porengrößenverteilung [5, 21, 30, 31, 38, 79, 84, 90] ermittelt werden. Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung wird je nach Vorgehen zuvor eine Segmentierung des Porenraums benötigt. Zudem wurden Faserparameter wie der Faserquerschnitt bzw. -durchmesser [61, 83, 88], Faserlänge [13] und Coarseness [13] untersucht. Nach der Bestimmung der Papieroberfläche können zudem die Dicke [2, 14, 31, 38, 61, 77, 78, 83, 88, 90], flächenbezogene Masse [14, 31, 78, 83] und die Dichte [2, 31, 78, 83] analysiert werden. Hinzu kommen Strömungsparameter wie die Tortuosität [5, 21, 30, 31, 78, 84, 86, 98], die Permeabilität [13, 84, 95] oder das Diffusionsvermögen [82, 84]. Diverse Veröffentlichungen widmen sich auch Strukturparametern wie dem Faseranteil [92], Füllstoffgehalt [38, 93], der Anisotropie [5, 38, 63] und Orientierung [5], der freien Faserlänge [87, 88], der Faser-Faser-Kontaktfläche [5] sowie der Anzahl an Faser-Faserkontakten [5, 87, 88].

Analyse der Porenstruktur

Im nächsten Schritt können der Faser- sowie Porenraum aus dem binarisierten Element weiter segmentiert werden. Das bedeutet, dass die einzelnen Fasern bzw. Poren erkannt und voneinander getrennt werden. Wernersson *et al.* [87] und Sharma *et al.* [13] zeigen Ansätze zur Segmentierung von einzelnen Papierfasern aus dem Faserraum. Weitere Methoden zur Fasersegmentierung außerhalb des Papierbereichs sind u. a. bei Depriester *et al.* [99] zu finden.

Für die Zerteilung des Porenraums in einzelne Poren wird in der Regel zunächst eine Abstandskarte erstellt, welche den Abstand von jedem Voxel des Porenraums zum nächstgelegenen Voxel des Faserraums angibt.

Zum Erstellen der Abstandskarte wandeln Lavrykov *et al.* [95] das Binärbild zunächst in ein skelettiertes Bild um. Anschließend berechnen sie den Abstand zwischen dem Skelettarm und dem nächsten Faserpixel. Das Ergebnis ist ein Graustufenbild, in welchem die Intensität des Grauwertes den Abstand zwischen dem Voxel und dem nächsten Faservoxel angibt. Der Skelettarm entspricht der Mittelachse der Pore und die Distanzkarte gibt den jeweiligen Radius an. Zu Erstellung der Porengrößenverteilung wird der Porenradius durch Mittelung aller Porenradien entlang der Porenlänge ermittelt.

Auch Chinga-Carrasco *et al.* [77] sowie Axelsson und Svensson [5] verwenden einen distanzbasierten Skelettierungsalgorithmus, wodurch jedem Abstand ein Grauwert zugeordnet und ein Graustufenbild erzeugt wird. Zur Bestimmung der einzelnen Poren verwenden sie ein „Watershed“-Algorithmus mit „Seeds“ an lokalen Maximas der Distanztransformation. Die segmentierten Bereiche müssen nach Axelsson und Svensson [5] noch angepasst werden. Die Kriterien gleichen dem Vorgehen von Sintorn *et al.* [35]. Zum einen wird die Größe des Radius des Porenhalses mit dem Abstand der Porengrenzfläche zum lokalen Maximum der Pore verglichen. Wenn der Flaschenhals nur geringfügig kleiner ist, wird die kleinere Pore der größeren zugeordnet. Zum anderen werden die Poren zusammengefügt, wenn der Flaschenhalsradius größer als ein definierter Schwellenwert ist. In diesem Fall beträgt der Schwellenwert $9\ \mu\text{m}$, was hier dem Radius des Rolling Ball Algorithmus aus der Oberflächenbestimmung entspricht. Die Porengrößenverteilung wurde in dieser Arbeit auf zwei Art und Weisen ermittelt. Zum einen wird die Porengrößenverteilung durch eine Flächengewichtung der Poren bestimmt, bei welchem der Porenraum mit Zylindern approximiert wird und der Radius dem Abstandswert im Skelett entspricht [5]. Zum anderen wird die Porengrößenverteilung durch Anzahl der Porendurchmesser pro Volumeneinheit berechnet. Dafür wird die Gesamtzahl der Porendurchmesser innerhalb eines bestimmten Porendurchmesserintervalls mit dem Gesamtvolumen der Probe normiert [5, 77].

Defrenne *et al.* [34] erstellen eine Durchmesserkarte mit einem „sphere growing“-Algorithmus. Dabei wachsen Kugeln aus jedem Voxel des Porenraums bis die Kugel auf ein Voxel des Faser-raums trifft. Das ist der maximale Durchmesser für dieses Voxel. Aus der Durchmesserkarte wird die Porengrößenverteilung ermittelt, indem volle Kugeln beginnend mit dem kleinsten Durchmesser anwachsen. Größere Kugeln übernehmen alle Voxel von kleineren Kugeln, wenn diese überlappen. Das Volumen der größten Kugel an einem Ort zählt für die Porengrößenverteilung.

Aslannejad und Hassanizadeh [30] verwenden Trenn- und Beschriftungsmodule der Software Avizo 9.0 (Fire Edition), welche basierend auf einer Abstandskarte die Poren trennen und kennzeichnen. Zur Erstellung des Porendurchmessers und Porengrößenverteilung wird ein Analyse-tool genutzt.

Huang *et al.* [79] erstellen keine Abstandskarte. Sie überprüfen die Konnektivität der Pixel zur Einteilung des Porenraums in einzelne Poren. Poren sind hier definiert als Regionen mit „8-connected“ Pixeln. Anschließend wird der hydraulische Porendurchmesser ermittelt.

Damit die Porenanalyse erfolgreich durchgeführt werden kann, müssen die CT-Bilder eine ausreichend hohe Auflösung haben. Defrenne *et al.* [34] haben die Porengrößenverteilung von Laborblättern aus gebleichtem Nadelholz Zellstoff mit einer niedrigen Auflösung von $2\ \mu\text{m}$ sowie mit einer hohen Auflösung von $0,7\ \mu\text{m}$ verglichen. Die Porengrößenverteilung mit der geringeren Auflösung zeigt eine breitere Porengrößenverteilung als die Porengrößenverteilung aus den Bildern mit der hohen Auflösung, da kleinere Poren nicht erkannt werden können. Die Porengrößenverteilung, welche aus den hochauflösenden Bildern bestimmt wurde, liegt über der Porengrößenverteilung, welche durch eine Quecksilberporosimetrie bestimmt wurde.

3.4 Beeinflussung der Faser- und Papiereigenschaften

Dieses Kapitel beschreibt charakteristische Zellstoffeigenschaften sowie Methoden der Faser-modifizierung in Form von Mahlung und Fraktionierung, welche die Papiereigenschaften beeinflussen.

3.4.1 Zellstoffeigenschaften

Papierfasern bestehen aus einem breiten Spektrum an natürlichen Fasern, welche sich in ihren Fasereigenschaften unterscheiden. Die meisten Fasereigenschaften folgen aus der Zellstoffart [11].

Es gibt zwei Typen von Holzfasern. Zum einen gibt es Laubholz wie Birke und Eukalyptus und zum anderen gibt es Nadelholz wie Kiefer und Fichte. Laubholz weist tendenziell einen höheren Kurzfaserteil und einen niedrigeren Langfaserteil als Nadelholz auf. Die Holzfasern unterscheiden sich nicht nur in der Faserlänge, sondern auch in ihren Hauptbestandteilen, welche

von der Holzart, dem Baumstandort, dem Baumbereich, dem Baumalter und Wachstumsperioden abhängig sind [100, 101]. Die Holzfasern werden durch einen mechanischen und/oder chemischen Aufschluss für die Papierherstellung aufbereitet [100]. Auf diesen Vorgang wird hier nicht näher eingegangen.

Baumwolle (engl. „cotton linters“) ist die wichtigste Nichtholzfaser in der Papierproduktion. Die Fasern sind fein und seidig und werden von der Baumwolle abgekämmt. Mit den Lintersfasern werden beispielsweise Banknoten hergestellt [100]. Sie sind im Vergleich lang und dünnwandig, der Aufbau der Zellwand hingegen ist vergleichbar mit Holzfasern. Die Lintersfaser weist aufgrund eines geringen Helixwinkels eine hohe Festigkeit auf. Die Festigkeit einer nassen Faser liegt interessanterweise über dem einer trockenen Lintersfaser, da die Fibrillen sich während des Quellens tendenziell parallel zur Längsachse ausrichten [102].

3.4.2 Mahlung des Zellstoffs

Unter Mahlung wird eine mechanische Behandlung von vorwiegend Zellstoff zur Schaffung neuer Oberflächen verstanden. In Ergänzung mit Wasser sowie teilweise thermischen und chemischen Einflüssen soll die bindungsfähige Kontaktfläche sowie das Quellvermögen erhöht werden [103]. Bei der Mahlung kommt es zur internen sowie externen Fibrillierung, zur Faserkürzung und Feinstoffentstehung [104]. Eine übersichtliche Abbildung zu den Faserveränderungen durch die Mahlung ist bei Mandlez [105] zu finden.

Durch die Mahlung löst sich die Primärwand, falls nach dem chemischen Aufschluss noch vorhanden, sowie die darunterliegende Sekundärwand S1 [8, 103]. Aus der Sekundärwand S2 [8] können sich durch die Mahlung einzelne Fibrillen und Fibrillenbündel aus der Faserwand lösen. Dieser Vorgang wird externe Fibrillierung bezeichnet. Infolgedessen steigt die spezifische Oberfläche und die Rauheit nimmt zu [104]. Dies führt zu einer höheren Bindungsfestigkeit und späteren Papierfestigkeit [10].

Hingegen bedeutet interne Fibrillierung die Delaminierung der Zellwand [9]. Durch die Spaltung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fibrillen können Wasserstoffmoleküle in die Faser eindringen, wodurch diese quillt [106]. Folglich verringert sich durch die interne Fibrillierung das effektive Trägheitsmoment in der Zellwand und die Faser gewinnt an Flexibilität, Anpassungsfähigkeit und Faltbarkeit [107]. So können die gemahlene Fasern mit anderen Fasern in einen engeren Kontakt gelangen, was die spätere Papierdichte [11, 55] sowie Bindungsfestigkeit erhöht [55, 100, 104]. Przybysz *et al.* [106] bezeichnen die interne Fibrillierung neben der Faserkürzung als das wichtigste Resultat der Mahlung. Zellstofffasern weisen in der Regel einen hohen Curl auf, jedoch wird die Faser durch die Mahlung gerader [104].

Die auftretenden Faserkürzungen sind in der Regel nicht erwünscht. Jedoch reduzieren die Faserkürzungen die Flockenbildung und führen zu einem gleichmäßigeren Ergebnis. Es entstehen Feinstoffe durch die externe Fibrillierung sowie durch Faserkürzungen [104]. Die Feinstoffe können die Faser-Faserbindungen verbessern [104], da während der Trocknung durch die Feinstoffe sowie durch Fibrillen Brücken zwischen den Fasern entstehen, wodurch die Fasern in engeren Kontakt kommen [11]. Zudem füllen die Fibrillen [108] und Feinstoffe [104, 108] die Hohlräume zwischen den Fasern, infolgedessen das Entwässerungsvermögen des Zellstoffes verschlechtert wird [104, 108] sowie die Porosität des Papiers sinkt [108].

Man unterscheidet zwischen den primären und den sekundären Feinstoffen. Die primären Feinstoffe sind bereits vor der Mahlung vorhanden und die sekundären Feinstoffe entstehen während der Mahlung [9, 104, 105]. Die primären Feinstoffe kommen ursprünglich von der Zellwand und sind daher ligninhaltig sowie flockenförmig. Die sekundären Feinstoffe hingegen bestehen aus Fibrillenbruchstücken aus der Sekundärwand S2 und haben daher ein uneinheitliches, fibrilliertes Aussehen und eine hohe spezifische Oberfläche [105]. Bei der einseitigen Entwässerung in der Papierherstellung ergibt sich eine Zweiseitigkeit im Papier. Zu Beginn der Blattbildung wird die Fasersuspension durch ein feines Sieb entwässert. Mit zunehmender Entwässerung baut sich ein Filterkuchen auf, welcher Fein- und Füllstoffe zurückhält. Folglich weist die Oberseite des Papiers einen höheren Fein- und Füllstoffgehalt sowie eine geringere Porosität auf als die Siebseite [8]. Feinstoffe erhöhen die Dichte im Papier. Der Grund dafür liegt nicht nur im Füllen der Faserzwischenbereiche mit Feinstoffen, sondern auch durch das Zusammenbringen der Fasern durch Kapillarkräfte während des Herstellungsprozesses [9, 105]. Es gibt zwei gängige Definitionen von Feinstoffen. ISO 16065-2 [109] gibt an, dass faserige Partikel größer als 0,2 mm zu den Fasern gehören. Folglich sind Feinstoffe faserige Partikel $\leq 0,2$ mm. Eine weitere Definition findet sich in der Versuchsvorschrift SCAN-CM 66:05 [110]. In dieser wird als Feinstoff das Feingut bei einer Sortierung mittels Lochsieb mit einem Durchmesser von $76 \pm 4 \mu\text{m}$ oder mit Hilfe eines Drahtsiebes bezeichnet. Folglich ist der Feinstoffgehalt der Anteil vom Feingut im Aufgabengut.

Durch die Mahlung nimmt das Quellvermögen der Faser zu [60, 104]. Dies liegt am Ablösen der wenig quellbaren Primärwand und Sekundärwand S1 [103] sowie am Freilegen der Sekundärwand S2 [103, 111], welche durch amorphe Bereiche in der Faser gut quellbar ist [103, 111]. Weiterhin werden durch die Behandlung innere Poren zugänglich und die gebildeten Feinstoffe erhöhen die Oberfläche, an welcher sich Wasser binden kann [103]. Folglich ist auch die Schrumpfung während des Trocknungsprozesses größer [60]. Während der Trocknung wird Wasser aus der Faser entzogen, wodurch sich der Faserdurchmesser insbesondere in Querrichtung aufgrund der Oberflächenspannung verringert [60]. Mit zunehmender Mahlenergie

nimmt die Quellbarkeit und im Falle einer schrumpfungsbehinderten Trocknung die Trocknungsspannung zu [11].

Defrenne *et al.* [34] haben die Papiereigenschaften von Laborblättern aus gebleichtem Kraftzellstoff (engl. „softwood bleached kraft pulp“) unterschiedlichen Mahlgrads u. a. mit gängigen Papierprüfverfahren sowie mit einem μ CT analysiert. Die Ergebnisse bestätigen die hier aufgeführten Erkenntnisse. Mit Zunahme der Faserbehandlung sinkt der Wert der Canadian Standard Freeness. Infolgedessen nimmt die Papierdichte zu und die Papierporosität ab. Die scheinbare Dichte wird über die flächenbezogene Masse und Papierdicke mit einem Quecksilberporosimeter sowie mit μ CT-Aufnahmen ermittelt. Defrenne *et al.* [34] machen deutlich, dass die spezifische Oberfläche der Faser aufgrund von Fibrillierung durch die Mahlung steigt. Die spezifische Oberfläche des Papiers jedoch sinkt mit der Mahlung der Fasern, da die Fasern kollabieren und sich kompakter aneinanderschmiegen.

Die Wahl des Refinertyps sowie die Mahleigenschaften, wie z. B. die spezifische Kantenbelastung, hat einen Einfluss auf die Fasereigenschaften [19]. So zeigen beispielsweise Roberts und Sampson [112], dass die Papierdichte sowie der mittlere Porenradius des Papiers stark abhängig von der Refinerart sowie der Anwesenheit von Feinstoffen ist. Ein Einstellungsparameter während der Mahlung ist die spezifische Mahlergie. Sie beschreibt, wieviel Energie vom Refiner auf die Fasern während der Mahlung übertragen wurde. Typische Werte für Zellstoff liegen zwischen 80 und 250 kWh/t. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Kräfte des Refiners in der Regel auf Faserflocken und weniger auf Einzelfasern wirken. Die Mahlung ist also nicht homogen und die einzelnen Fasern werden nicht gleichermaßen behandelt [104]. Zudem ist die Sensibilität der verschiedenen Zellstoffsorten gegenüber der Mahlbehandlung unterschiedlich. Laubholz hat beispielsweise eine höhere Sensibilität als Nadelholz [100].

3.4.3 Fraktionierung des Zellstoffs

Bei einer Fraktionierung wird der Zellstoff in Klassen eingeteilt, wodurch ein Überblick über die Faserlängenverteilung im Zellstoff möglich ist [8]. Ein bekanntes Fraktioniergerät ist das Bauer-McNett Fraktioniergerät [8], welches in der Versuchsvorschrift ZM V/1.4/86 [113] näher erläutert wird. Dabei werden mehrere Siebe mit abnehmender Maschenweite hintereinandergeschaltet. Die Siebbezeichnung leitet sich aus der Angabe der Maschenweite in der Einheit mesh (Anzahl der Maschen pro inch) ab. Der Siebrückstand wird entsprechend der Maschenweite von 14, 30, 50, 100 und 200 mesh als F14, F30, F50, F100 und F200 bezeichnet [8]. Die äquivalenten Maschenweiten in mm sind in Tabelle 3.1 zu finden. Stumm [103] bezeichnet F14 und F30 als die Langfaserfraktion und F50 und F100 als Kurzfaserfraktion.

Tabelle 3.1: Angabe der Siebmaschenweite in der Einheit mesh sowie in mm.

Siebbezeichnung	F14	F30	F50	F100	F200
Siebmaschenweite in mesh	14	30	50	100	200
Siebmaschenweite in mm	1,410	0,595	0,297	0,149	0,074

Die Einteilung des Zellstoffs in Klassen durch die Fraktionierung erfolgt nicht allein nach dem Merkmal Faserlänge. Die Fraktionierung wird auch durch den Faserdurchmesser sowie der Faserflexibilität beeinflusst. Es wird beispielsweise nicht zwischen langen dünnen und kurzen dicken Fasern [8] sowie zwischen langen flexiblen und steifen kurzen Fasern differenziert [8, 103].

Allgemein hat Zellstoff aus Nadelholz einen hohen Langfaseranteil und aus Laubholz einen hohen Kurzfaserteil. Durch Mahlung kommt es zu einer Abnahme der Langfaserfraktion und zu einer Zunahme der Kurzfaserfraktion und Feinstoffen aufgrund von Faserkürzung und Zunahme der Faserflexibilität [103].

3.5 Beeinflussung der Porenstruktur im Papier

Die Porenstruktur im Papier wird durch eine Vielzahl von Eigenschaften beeinflusst. Allgemein werden durch Prozesse wie Mahlung oder Fraktionierung die Faser- und Zellstoffeigenschaften beeinflusst, welche wiederum die Papiereigenschaften inklusive der Porenstruktur beeinflussen.

Die Fasern werden durch die Mahlung flexibler [10, 11, 55, 100], sie bilden Fibrillen an der Oberfläche aus [16, 34, 79, 100] und der Feinstoffgehalt nimmt zu [55, 79, 104]. Dadurch nimmt die Faser-Faserbindung während der Papierherstellung zu [11, 108]. Folglich steigt die Dichte des Papiers [9, 11, 114] und die Porosität sinkt [11, 34, 108, 112]. Dadurch nimmt die Porengröße [41, 52, 84, 112, 115] sowie das Porenvolumen im Papier [55, 84] ab. Es ergeben sich viele Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Eigenschaften und Einflussgrößen. Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht an direkten und indirekten Einflussgrößen auf die Porenstruktur im Papier.

Tabelle 3.2: Übersicht über Einflussgrößen im Zusammenhang mit der Porenstruktur. Das „+“ bzw. „-“ vor der Einflussgröße bedeutet eine positive bzw. negative Korrelation mit der jeweiligen Eigenschaft.

Eigenschaft	Wird beeinflusst von	Einflussgröße auf
<i>Fasereigenschaften</i>		
Fibrillierung	+ Mahlung [16, 34, 79, 100]	+ Faser-Faserbindung [11, 108] + Entwässerungswiderstand [34, 108]
Flexibilität	+ Mahlung [10, 11, 55, 100]	+ Dichte [11] + Faser-Faserbindungen [11]
Faserdichte		- Faser-Faserbindung [108] + Porengröße [115]
Faserdurchmesser		+ Porengröße [52, 115] - Porenoberfläche [116]
<i>Zellstoffeigenschaften</i>		
Feinstoffgehalt	- Fraktionierung [24] + Mahlung [55, 79, 104]	+ Dichte [9, 114] + Faser-Faserbindung [11, 108] + Entwässerungswiderstand [104, 108] - Porengröße [117], - Porenvolumen [24]
Entwässerungswiderstand	- Mahlung [79] + Fibrillierung [34, 108] + Feinstoffgehalt [108] + Faser-Faserbindung [34]	
<i>Papiereigenschaften</i>		
Dichte	+ Mahlung [55] + Flexibilität [11] + Feinstoffgehalt [9, 114] + Faserorientierung [118]	+ Faser-Faserbindung [34, 55] - Porosität [112] - Porengröße [52, 112, 115] - Porenvolumen [55, 119]
Porosität	- Mahlung [79] - Dichte [112] - flächenbezogene Masse [120] - Faser-Faserbindung [11, 34, 108] - Entwässerungswiderstand [79]	+ Porengröße [41, 84, 115] + Porenvolumen [84] - Porenoberfläche [84]
Faser-Faserbindung	+ Mahlung [10, 11, 34, 55] + Fibrillierung [11, 108] + Flexibilität [10, 11] - Faserdichte [108] + Feinstoffgehalt [11, 108] + Entwässerungswiderstand [34, 104] + Dichte [34, 55]	+ Dichte [34] - Porosität [11, 34, 108] - Porengröße [108]

Flächenbezogene Masse		– Porosität [120], – Porengröße [121] – Porenvolumen [119]
Faserorientierung		+ Dichte [118]
Papierporenstruktur		
Porengröße	– Mahlung [15] – Anwesenheit von Wasser [20, 122] + Faserdurchmesser [52, 115] + Faserdichte [115] – Feinstoffgehalt [117] – Dichte [52, 112, 115] + Porosität [41, 84, 115] – flächenbezogene Masse [121] – Faser-Faserbindung [108]	
Porenvolumen	– Mahlung [15] + Fraktionierung [24] – Dichte [55, 119] + Porosität [84] – Feinstoffgehalt [24] + Flächenbezogene Masse [119]	
Porenoberfläche	– Faserdurchmesser [116] – Porosität [84]	

Des Weiteren wurde auch die Veränderung der Porengrößenverteilung durch veränderte Eigenschaften untersucht. Defrenne *et al.* [34] vergleichen die Porengrößenverteilung von Laborblättern aus gebleichtem Kraftzellstoff (engl. „softwood bleached kraft pulp“) unterschiedlichen Mahlgrads, welche zum einen mit dem Quecksilberporosimeter und zum anderen anhand μ CT-Aufnahmen ermittelt wurden. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Faserbehandlung durch Mahlung die Porengrößenverteilung sich in Richtung kleinerer Poren mit engerer Verteilung verschiebt. Dies passt mit der zunehmenden Papierdichte sowie abnehmender Porosität überein. Auch Ramaswamy *et al.* [15] beobachten anhand μ CT-Aufnahmen eine Verschiebung der Porengrößenverteilung nach links in Richtung kleinere Poren aufgrund von Mahlung. Bei der Veränderung der Feuchtigkeit verändert sich das Papier makroskopisch aufgrund von Quellung bzw. Kontraktion der Fasern [37]. Folglich verändert sich auch die Porengrößenverteilung bei der Veränderung der Feuchtigkeit [53]. Brecht [53] zeigt, dass die allgemeine Porenfläche mit zunehmender Feuchtigkeit zunimmt. Die Porengrößenverteilung verschiebt sich zudem nach rechts in Richtung der größeren Poren.

Görres *et al.* [24] messen mit einem Quecksilberporosimeter das Porenvolumen von Papieren aus fünf unterschiedlichen Zellstoffen, jeweils aus dem kompletten Zellstoff sowie nur aus der

Langfaserfraktion. Bei Papieren, welche nur aus der Langfaserfraktion bestehen, verschiebt sich die Porengrößenverteilung nach rechts in Richtung größeren Porengrößen und das Porenvolumen nimmt im Vergleich zu Papieren aus dem unfraktionierten Zellstoff zu. Carstens *et al.* [67] zeigen für drei verschiedene, fraktionierte Zellstoffe eine Korrelation zwischen dem Entwässerungswiderstand sowie der spezifischen Porenoberfläche. Eine Studie von Roberts und Sampson [112] legt nahe, dass die Langfaserfraktion einen wesentlichen Einfluss auf die Blattdicke hat, wohingegen der Einfluss des Feinstoffgehalts auf die Porengrößenverteilung groß ist und die mittlere Porengröße stark vom Feinstoffgehalt abhängig ist [112]. Es liegt nahe, dass mit zunehmendem Feinstoffgehalt die Porengröße sinkt. Der Grund dafür ist nicht nur, dass sich Feinstoffe in die Faserzwischenräume legen und das Papier dadurch verdichten. Darüber hinaus erhöhen Feinstoffe durch Kapillarkräfte die Faser-Faserbindung während der Papierherstellung, wodurch die Fasern im nassen Zustand in engeren Kontakt gebracht werden [9].

Li *et al.* [119] untersuchen die Unterschiede in der Porenstruktur zwischen Laub- und Nadelholz sowie den Einfluss der flächenbezogenen Masse. Dafür werden die Feinstoffe mit einem Sieb mit 150 mesh aus dem Zellstoff entfernt und Laborblätter mit einer flächenbezogenen Masse von 20, 35 und 50 g/m² hergestellt. Die Porenstruktur wird anhand der Quecksilberporosimetrie charakterisiert. Es wird beobachtet, dass mit steigender flächenbezogener Masse die Dichte steigt und das Porenvolumen sinkt. Die Autoren vermuten, dass die Menge an Fasern bei steigender flächenbezogener Masse zunimmt, wodurch die Anzahl der Faser-Faserbindungen zunehmen. Dadurch wird die Papierstruktur dichter und folglich nimmt das Porenvolumen ab. Das Porenvolumen von Laubholz ist größer als von Nadelholz. Zudem ist die Porenstruktur in Papieren aus Nadelholzfaser komplizierter, u. a. erkennbar durch die Anzahl an Peaks in der Porengrößenverteilung. Zudem untersuchen Li *et al.* [119] Laborblätter aus einer definierten Mischung aus Laub- und Nadelholzzellstoff. Mit der Zunahme des langfaserigen Nadelholzzellstoffes nimmt das Porenvolumen aufgrund der Dichte ab, die Porengröße steigt jedoch aufgrund der zunehmenden Faserlänge.

3.6 Beeinflussung der Faser- und Porenorientierung im Papier

Für das Verständnis dieses Kapitels ist die Differenzierung zwischen anisotropen sowie isotropen Materialien wichtig. Bei isotropen Materialien sind die physikalischen Eigenschaften richtungsunabhängig, wohingegen die Eigenschaften anisotroper Materialien richtungsabhängig sind [123]. Im Rahmen dieser Arbeit bezieht sich die Begrifflichkeit auf die Richtungsabhängigkeit in der x-y-Ebene und nicht auf alle drei Ebenen, sodass die Laborblätter hier als isotrop bezeichnet werden, auch wenn dies bei der Betrachtung der z-Ebene nicht der Fall ist.

Die Faser- sowie Porenorientierung kann durch Fasereigenschaften sowie Herstellungsparametern beeinflusst werden. In der Regel wird der Begriff Faserorientierung verwendet, jedoch impliziert es ebenfalls immer auch eine Streckung der Poren [5]. Industriell hergestelltes Papier weist in aller Regel eine Anisotropie im Hinblick auf die Faserorientierung auf. Das bedeutet, dass mehr Fasern in Maschinenrichtung (engl. „machine-direction“, MD) als quer dazu (engl. „cross-direction“, CD) orientiert sind. Der Hauptgrund dafür sind die Ausrichtung der Fasern entlang der Strömungsrichtung im Konstantteil [124] sowie Scherspannungen aufgrund einer Geschwindigkeitsdifferenz zwischen der Suspension und dem Sieb beim Stoffauflauf [60, 124, 125]. So nimmt die Anisotropie mit steigender Geschwindigkeitsdifferenz zwischen der Suspension und dem Sieb zu [124]. Das MD/CD-Verhältnis von Papiereigenschaften aufgrund von Anisotropie, in diesem Fall Bruchlänge, liegt ungefähr im Bereich von 1 bis 5, wobei höhere Verhältnisse auch möglich sind. Bei isotropen Papieren liegt das MD/CD-Verhältnis nahe 1 [60].

Durch die Anisotropie werden zahlreiche Papiereigenschaften wie Transporteigenschaften [67, 82] (vgl. Kapitel 3.7) und mechanische Festigkeitskennwerte wie die Zugfestigkeit oder Biegesteifigkeit [9] maßgeblich beeinflusst.

Der Fasercurl hat einen großen Einfluss auf die Faserorientierung. Flexible Fasern orientieren sich im Scherfeld der Strömung durch eine Biegung, wohingegen steife Fasern rotieren [124]. Niskanen [124] konnte zeigen, dass die steife Rotation der Fasern zu einer höheren Faseranisotropie führt als das Verbiegen. Folglich nimmt die Anisotropie mit steigender Faserflexibilität ab. Zudem weist bedingt durch den Curl auch jede einzelne Faser eine eigene Orientierungsverteilung auf [126]. Hingegen hat die Faserlänge nach Niskanen [124] keinen Einfluss auf die Faserorientierung. Amiri *et al.* [118] konnten anhand eines dynamischen Blattbildners zeigen, dass die scheinbare Dichte mit zunehmender Faserorientierung steigt.

Im Labor hergestellte Papiere nach dem Rapid-Köthen-Verfahren (DIN EN ISO 5269-2 [127]) oder dem TAPPI-Verfahren (TAPPI T 205 [128]) weisen hingegen keine Anisotropie auf. Jedoch gibt es auch Methoden, um im Labormaßstab anisotropisches Papier herzustellen. Hierbei zu erwähnen sind der Dynamische Blattbildner (engl. „Dynamic Sheet Former“), der M/K Sheet Former (M/K Systems Inc.) und der UD-Blattbildner [4].

3.6.1 UD-Blattbildner

Im Rahmen einer Dissertation [4] wurde am PMV (Institut für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Darmstadt) ein Blattbildner zur Herstellung orientierter Papiere entwickelt und patentiert (DE 102018113495 A1 [129]). Das Verfahren wurde bereits auf verschiedenen Konferenzen vorgestellt [130–133]. Das Ziel war es, Papiere mit einer möglichst unidirektionalen Faserorientierung herzustellen, wodurch sich der Name UD-Blattbildner für den entwickelten Blattbildner sowie UD-Papier für die hergestellten

Papiere ergibt. Die Abkürzung „UD“ steht für unidirektional. Die Faserorientierung wird durch zwei Funktionsweisen erzielt. Zum einen orientieren sich die Fasern der hochverdünnten Fasersuspension in Strömungsgeschwindigkeit, welche durch die Dehnströmung in der konischen Düsenpipette verstärkt wird. Nach dem Auftreffen des Suspensionsstrahls auf einem rotierenden Sieb wird die Suspension durch eine Absaugung direkt entwässert, wodurch die Faser in der ursprünglichen Orientierung direkt auf dem Sieb fixiert wird. Zum anderen kann der Grad der Faserorientierung über die sich einstellende Scherströmung bei einer Geschwindigkeitsdifferenz zwischen dem auftreffenden Suspensionsstrahl und dem rotierenden Sieb eingestellt werden. Eine positive Sieb-Strahlgeschwindigkeitsdifferenz (SSD) führt dazu, dass ein Faserende auf dem Sieb fixiert wird, wodurch sich das restliche Faserende in der Richtung des Scherfeldes ausrichtet und sich die Faserorientierung erhöht [4].

Für die Herstellung wird eine hochverdünnte Fasersuspension benötigt, welche unter Rühren im Vorratsbehälter gelagert ist. Aus dem Vorratsbehälter wird die Suspension in den Niveaustufen gepumpt, von wo aus sie über einen Überlauf wieder zurückfließen kann. Dadurch ist der Niveaustufen konstant mit 6 l Suspension gefüllt, wodurch der hydrostatische Druck auf das System konstant ist. Der Niveaustufen ist über einen Schlauch mit einer konischen Pipetendüse verbunden. Die Düse traversiert horizontal über die Breite des Siebes. Das Sieb ist in diesem Bereich annähernd vertikal ausgerichtet und rotiert. Hinter dem Sieb befindet sich eine Schlitzplatte, welche mit Vakuum verbunden ist (vgl. Abbildung 3.2A und B). Die Schlitzplatte traversiert synchron mit der Düse und der Schlitz befindet sich daher immer direkt beim Auftreffpunkt des Strahls. Folglich fließt die Fasersuspension vom Niveaustufen durch den Schlauch sowie die Düse und fällt auf das Sieb. Die Suspension wird durch die Schlitzplatte entwässert. Durch die Traversierung der Düse und der Schlitzplatte wird das Papier schichtweise aufgebaut. Mit Zunahme der Papiervliesdicke nimmt folglich die Entwässerungsgeschwindigkeit ab. Durch die längere Verweildauer der Suspension auf dem Sieb schwimmen die Fasern auf und verlieren an Orientierung. Daher weisen UD-Papiere eine Abhängigkeit der Faserorientierung in z-Richtung auf, wobei die Siebseite die höchste Faserorientierung hat [4].

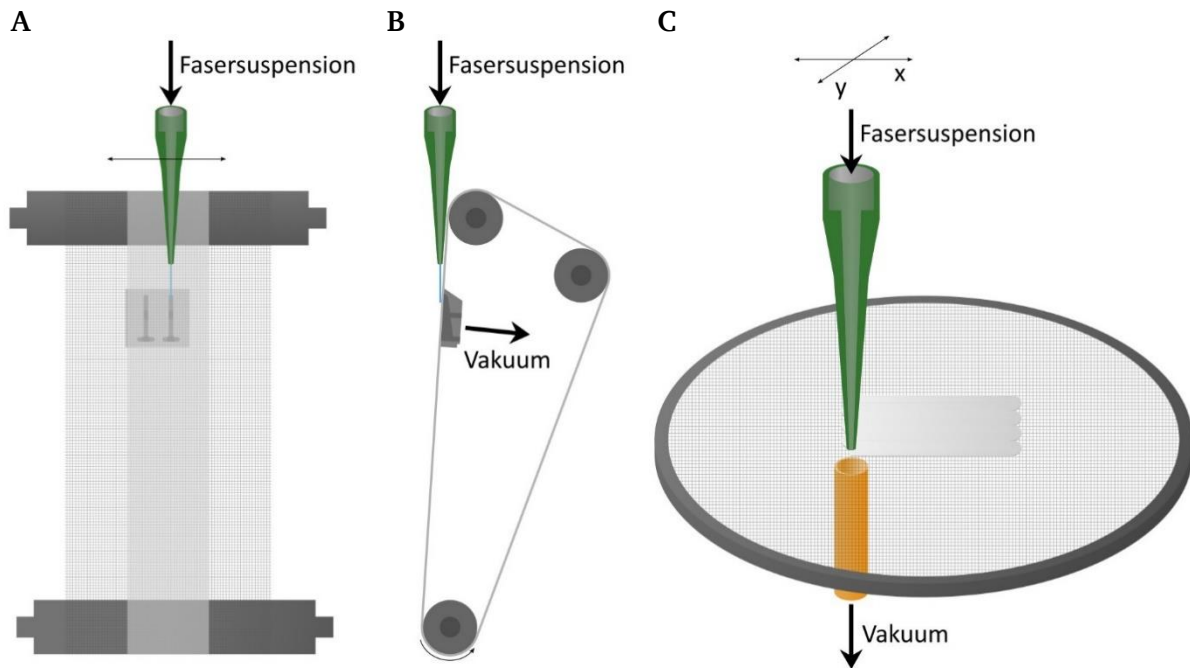


Abbildung 3.2: Prinzipskizze der Funktionsweise der UD-Maschine in der **A** Frontansicht und **B** Seitenansicht (beide in Anlehnung an [4]) sowie **C** dem Faserdrucker (in Anlehnung an [134]).

3.6.2 Faserdrucker

Basierend auf der UD-Maschine wurde im Rahmen einer weiteren Dissertation von Kreplin [134] am PMV ein Faserdrucker zur Herstellung strukturierter Papiere entwickelt. Der Faserdrucker ist patentiert (DE 10 2019 133 809.3 [135]) und wurde auf mehreren Konferenzen vorgestellt [136–138]. Mit dem Faserdrucker können Papiere aus einer Fasersuspension mit dem Schichtbauprinzip der additiven Fertigung hergestellt werden, sodass maßgeschneiderte Papiere mit lokal angepassten Struktureigenschaften entwickelt werden können [134].

Analog zur UD-Maschine wird die Fasersuspension in einem Vorratsfass unter Rühren gelagert und in einen Niveaustand mit konstanter Füllhöhe gepumpt. Die Höhe des Niveaustandes kann variiert werden, wodurch die Höhendifferenz zwischen dem Flüssigkeitsspiegel des Niveaustandes sowie der Auslassöffnung der Faserauftragsdüse verändert werden kann. Dadurch wird der Suspensionsstrom eingestellt. Die Fasersuspension fließt über einen Schlauch durch die Auftragsdüse auf ein Rapid-Köthen Sieb. Unter dem Sieb befindet sich eine Vakuumpumpe, wodurch die Suspension direkt entwässert wird. Die Düse und Absaugzone bewegen sich entsprechend den Vorgaben des Slicings synchron zueinander in der x-y-Ebene (vgl. Abbildung 3.2C). Es gibt unterschiedliche Auftragsdüsen, wodurch der Auftreffwinkel auf das Sieb variiert werden kann [134].

Auch der Faserdrucker ist aufgrund der Entwässerungskapazität in der herstellbaren flächenbezogenen Masse und aufgrund der Siebgröße in der Probengröße eingeschränkt. Es kann die

Probengröße, das Füllungsmuster, die Anzahl der Schichten, die Bahnüberlappung, die Düsen-geschwindigkeit usw. eingestellt werden. Es ist auch möglich, komplexe Geometrien herzustellen [134].

3.7 Flüssigkeitstransport im Papier

In diesem Kapitel wird zunächst das Thema papierbasierte mikrofluidische Analysesysteme erläutert. Die Optimierung erfordert Kenntnisse darüber, wie genau eine Flüssigkeit durch das Papier strömt und wie der Fluss beeinflusst sowie modelliert werden kann.

3.7.1 Papierbasierte mikrofluidische Analysesysteme

Papierbasierte mikrofluidische Analysesysteme (engl. „microfluidic paper-based analytical device“ oder „paper-based microfluidic chip“, μ PAD) bestehen aus einem Papiersubstrat mit hydrophoben und hydrophilen Kanälen [139]. Der Anwendungsbereich der μ PADs ist groß. Er umfasst den medizinischen Bereich wie Messung des Glucosegehalts [140] oder die Bestimmung der Blutgruppe [141, 142] bis hin zur Kontrolle von Umwelteinflüssen wie die Detektierung von Schwermetallen [143, 144] oder des Chlorgehalts [145].

Für den Zeitraum 2010 bis 2023 finden sich für die Titelsuche mit dem Suchwort „microfluidic paper-based analytical device“ 224 Treffer auf worldcat.org und 1.342 Treffer auf worldwidescience.org¹. Dies umfasst nur die englischen Veröffentlichungen, bei denen das Suchwort im Titel und nicht als Schlagwort steht. Dementsprechend gibt es zurzeit sehr viel Forschung im Bereich der μ PADs.

Dies ist auch anhand der Anzahl der Review-Paper ersichtlich. Einen allgemeinen Überblick über das Thema geben beispielsweise Garnier und Then [146], Lisowski und Zarzycki [147], Carrell *et al.* [148], Tong *et al.* [139] sowie Noviana *et al.* [149]. Weitere Veröffentlichungen legen einen Schwerpunkt auf die Kontrolle des Flüssigkeitsflusses [150], die Herstellung mit der Inkjet-Drucktechnologie [151], chemische Messmethoden [152], kolorimetrischer Detektion und deren Anwendung auf Krebs-Biomarkern [153], Biomedizin [154] oder medizinischer Diagnostik [155, 156]. Des Weiteren gibt es Forschung im Bereich von papierbasierten Point-of-Care-Testing [157], papierbasierten mikrofluidischen Brennstoffzellen (engl. „paper-based microfluidic fuel cells“) [158], papierbasierten Biosensoren [159] sowie faltbaren papierbasierten Biosensoren [160], um eine Auswahl zu nennen.

Zu den Vorteilen von μ PADs gehören die Vielseitigkeit [159, 161, 162], einfache Handhabung [139, 146, 150, 154, 159, 161–164], Transportfähigkeit [139, 159], hohe Robustheit [146, 154], der günstige Preis [139, 146, 150, 154, 159, 161–165], die Biokompatibilität [139, 146,

¹ Zuletzt geprüft am 18.11.2023.

150, 154, 159, 164, 165], biologische Abbaubarkeit [150, 154, 159, 161] und der kapillare Fluss, wodurch keine externe Pumpe notwendig ist [46, 139, 146, 150, 154, 159, 161, 162, 164]. Dadurch können μ PADs auch in Entwicklungsländern sowie außerhalb von Kliniken angewendet werden [146]. Jedoch weisen μ PADs auch diverse Nachteile auf, wie beispielsweise eine limitierte Akkuratheit [139, 159] und Sensitivität [139, 159, 165], hohe Fragilität [139], schlechte Reproduzierbarkeit [139, 148, 165], Veränderung der Oberfläche über die Zeit [164], schlechte Langzeit-Lagerbarkeit [139, 148] sowie Verdampfung des Fluids [164].

Es gibt viele unterschiedliche Herstellungsmöglichkeiten von μ PADs, welche in diversen Review-Artikeln näher beleuchtet werden (z. B. in [139, 146, 149, 151, 152, 154, 155]). In der Regel werden gezielt Bereiche im Papier hydrophobisiert, wodurch zwischen den hydrophoben Wänden hydrophile Kanäle entstehen, durch welches ein Fluid fließen kann [150, 166]. Das Erzeugen der hydrophoben Bereiche wird u. a. durch Inkjet- oder Wachsdruck erreicht [139, 146, 150]. Oyola-Reynoso *et al.* [167] stellen Kanäle durch gezieltes Kalandern in Kombination mit einer chemischen Modifizierung her. Es wird zwischen eindimensionalen μ PADs, bei welchen der Flüssigkeitsfluss nur in eine Richtung geht, zweidimensionalen μ PADs, in welchen es mehrere Flussrichtungen in der Ebene gibt und dreidimensionalen μ PADs, bei welchen der Flüssigkeitsfluss zusätzlich in die z-Richtung verläuft, unterschieden [146]. Die Detektion erfolgt in der Regel über eine Farbe [152, 159].

Für die Anwendung wurden bisher Filterpapiere oder Papiere auf Baumwoll-Cellulosebasis verwendet, da die Variationsbreite innerhalb des Papiers möglichst gering ist. Die intrinsischen Eigenschaften sowie Variationen innerhalb des Papiers wurden bisher wenig berücksichtigt [168].

3.7.2 Lateraler Wasserfluss durch Papier

In diesem Kapitel werden die Mechanismen diskutiert, wie der Fluss durch die x-y-Ebene im Papier mit einem nahezu unendlichen Flüssigkeitsreservoir erfolgt. Papierfasern absorbieren Wasser, da sie hygroskopisch sind. Dabei wird Wasser zum einen als freies Wasser zwischen den Fasern und im Lumen absorbiert. Zum anderen wird Wasser an den Hydroxyl- und Carbonsäuregruppen der Faser chemisch gebunden [11]. In den kristallinen Bereichen der Faser sind die Wasserstoffbrückenbindungen stark und das Wasser kann nicht eindringen. Die amorphen, nicht geordneten Molekülbereiche sowie Diskontinuitäten, auch Faserporen genannt, sind hingegen für Wasser zugänglich und es können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasser und der Faseroberfläche ausgebildet werden [10]. So nimmt die Faser als Flüssigkeitssenke Wasser auf und quillt, wodurch sich die Porenstruktur über die Zeit in Anwesenheit von Wasser ändert [11].

Die Porengröße nimmt folglich durch die Zunahme von Wasser ab [20]. Die Menge des zurückgehaltenen Wassers nimmt mit der Mahlung aufgrund von Feinstoffen und Fibrillen zu [53, 169]. Insbesondere die Fibrillen sind hydrophil und können Wasser aufnehmen [30]. Dies könnte daran liegen, dass in den Fibrillen wesentlich größere Kristalle mit Kristallbaufehlern vorkommen [170]. Des Weiteren wird die Faseroberfläche durch das Wasser benetzt [11, 169]. Die Imbibition unterscheidet sich aufgrund der Größenordnungen in z-Richtung von der Flussrichtung in der x-y-Ebene [11].

Wasser oder andere benetzende Flüssigkeiten imbibieren spontan in ein poröses System. Der Fluss von Wasser durch Papier ist von einer Vielzahl an Parametern abhängig, z. B. von Fasereigenschaften wie Faserform, Oberflächenchemie, Fibrillierung oder Faserausrichtung [171], den Fluideigenschaften wie Oberflächenspannung, der Mikrostruktur des Papiers sowie der Wechselwirkung zwischen dem Fluid und der Faser [172].

Wie in Kapitel 3.2.1 erläutert, kann eine Flüssigkeit nur durch Poren strömen, wenn diese miteinander verbunden sind [173]. Beim Durchströmen verdrängt die Flüssigkeit die Luft aus den Poren [11]. Beim Fluss von Wasser durch die Papierebene ist die Fließgeschwindigkeit in Faserhaupttrichtung maximal, nimmt mit zunehmendem Winkel ab und ist minimal quer zur Faserhaupttrichtung [53]. Bei Walji und MacDonald [163] war der Fluss in Faserhaupttrichtung 30 % schneller als quer dazu.

Der Flüssigkeitstransport erfolgt unter dem Wirken von Kapillarkräften, Trägheitskräften, Reibwiderständen und Gravitation [174]. Es gibt unterschiedliche Theorien, wie der Flüssigkeitsfluss durch Papier erfolgt. Die bekannteste Theorie ist der Fluss wie durch Kapillare [53, 172, 175, 176]. Zudem gibt es die Theorie, dass Wasser zunächst als geschlossene Wassersäule durch die Hohlräume fließt und später entlang der Porenoberfläche [175]. Überdies findet sich die Theorie, dass der wesentliche Wasserfluss entlang der Kanäle durch Faserüberlappungen [177, 178] oder entlang der Faseroberfläche [30, 166, 179] stattfindet.

Flüssigkeitsfluss durch Kapillare

In vielen Arbeiten wird beschrieben, dass die Imbibition einer Flüssigkeit in das Papier hauptsächlich wie durch Kapillare aufgrund von Kapillarkräften stattfindet [33, 172, 176, 180–182]. Brecht [53] beschreibt, wie zunächst die Luft aufgrund der eindringenden Flüssigkeit verdrängt wird. Wenn die Flüssigkeit die Fasern erreicht hat, wird das Wasser aufgrund von Kapillarsaugkräften in die Struktur imbibieren und die Eindringgeschwindigkeit nimmt zunächst zu bis der Prozess aufgrund von Reibkräften verlangsamt wird und die Poren vollständig gefüllt sind. Formel 3-3 zur Berechnung des Kapillardrucks wird durch Umstellen des Laplace-Gesetzes (Formel 3-2) erhalten [183].

$$P_k = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r}$$

Formel 3-3

Mit:

P_k	Kapillardruck
γ	Oberflächenspannung
θ	Kontaktwinkel
r	Kapillarradius

Bei Papier sind die Parameter jedoch nicht konstant. Krolle [111] beschreibt, dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeit als Kapillarspannung auf die Faseroberfläche wirkt, wodurch die Flüssigkeit in die Kapillare gezogen wird und die Oberfläche benetzt. Bei der Kapillarpenetration dringt die Flüssigkeit ohne äußere Kräfte durch Benetzung in die Kapillare ein, wenn der Kontaktwinkel kleiner als 90° beträgt [111]. Die Kapillarkraft kann nur als konstant angenommen werden, wenn das Papier vollständig mit Flüssigkeit gesättigt ist, da nur dann der Kapillardruck an jedem Punkt gleich ist und die Lucas-Washburn-Gleichung Gültigkeit besitzt [53]. Yang *et al.* [175] bezweifeln, dass bei Papier die Oberflächenenergie sowie der Kontaktwinkel zwischen der Faseroberfläche und dem Fluid konstant ist. Zusätzlich beschreiben Yang *et al.* [175], dass Wasser die Oberfläche einer Holzfaser modifiziert, wodurch der Kontaktwinkel abnimmt. Der Kapillardruck ist ebenfalls abhängig von der Porengeometrie [33], welche im Papier jedoch stark heterogen ist (vgl. Kapitel 3.2.1). Dadurch stellt sich die Frage, welche Porengröße für die Modellierung die richtige Größe für den Kapillarradius ist [11].

Yang *et al.* [175] messen die Veränderung der Ultraschallstrahlung durch drei verschiedene Industripapiere während das Papier Wasser aufnimmt. Sie beobachten zunächst einen Anstieg der Durchlässigkeit der Ultraschallstrahlung in der ersten halben bis eine Sekunde. Diesen ersten Bereich ordnen sie der kapillargetriebenen Absorptionskraft zu. Der Kontaktwinkel der initialen Benetzung der trockenen Faseroberfläche ist nahe 90° , sodass die Flüssigkeit die gesamten Kapillare ausfüllt und eine feste Wassersäule bildet. Infolgedessen wird die Faseroberfläche benetzt und der Kontaktwinkel wird kleiner. Dadurch ist es für das Wasser günstiger, entlang der Porenoberfläche zu strömen und der Poreninnenraum bleibt teilweise ungefüllt. Mit sinkendem Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Faseroberfläche nimmt der ungefüllte Hohlraum zu, was zu einer abnehmenden Durchlässigkeit für Ultraschallstrahlen führt. Den zweiten Bereich ordnen die Autoren der diffusions- bzw. benetzungsgetriebenen Absorption zu. Him weist in der Diskussion [184] darauf hin, dass es in Papier keine kontinuierliche Benetzungsfrent gibt [163, 185], kleine Poren schnell und größere Poren langsamer gefüllt werden und daher die Interpretation der Ergebnisse nicht zu bisherigen Kenntnissen passt.

Nachbenetzungsfluss

In diversen Veröffentlichungen wird beschrieben, dass nicht alle Poren direkt mit der ersten sichtbaren Flüssigkeitsfront gefüllt werden, sondern es gibt einen Nachbenetzungsfluss [11, 163, 185], wodurch die Luft langsam verdrängt wird [11]. Dies ist der Fall bei vielen porösen Systemen und kann mit der Richards-Gleichung modelliert werden [11]. Chang *et al.* [162] zeigen, dass der Nachbenetzungsfluss hauptsächlich von den Poren innerhalb der Faser und weniger von den Poren zwischen den Fasern abhängig ist.

Nach Bico und Quéré [185] befindet sich in der ersten sichtbaren Flüssigkeitsfront bei porösen Materialien ca. 30 % der Flüssigkeitsmasse. Da sich die optische Erscheinung des porösen Materials verändert, ist diese mit dem menschlichen Auge sichtbar. Die zweite Front füllt die großen Poren langsam auf, was dem Hauptbestandteil der Flüssigkeitsmasse entspricht.

Flüssigkeitsfluss entlang der Faseroberfläche

Roberts *et al.* [178] haben den kapillaren Fluss von Wasser durch Papier analysiert. Dafür wurde eine wässrige Cäsiumiodid-Lösung auf Papierproben appliziert und direkt mit Stickstoff eingefroren, um anschließend die dynamische Tropfenimbibition unter dem REM betrachten zu können. Es werden vier Möglichkeiten identifiziert, wie Wasser durch das Papier strömt: durch die Faserzwischenräume als Gesamtmassenstrom (engl. „bulk flow“), entlang der Kanäle, welche durch Faserüberlappung entstehen, entlang der Faser durch Risse bzw. Vertiefungen durch die Oberflächenrauheit sowie durch Poren in der Faser. Der Filmfluss (engl. „film flow“) entlang der Kanäle durch Faserüberlappungen wird als Hauptmechanismus identifiziert. Diese kleinen Kanäle bilden ein dichtes, zusammenhängendes Netzwerk. Durch den Filmfluss entsteht im offenen Kanal ein Meniskus. Über die Zeit nimmt die Größe des Flüssigkeitsfilms zu, wodurch der Flüssigkeitsfilm in vollständigem Kontakt mit den umliegenden Fasern kommen kann. Der Zustand ist instabil, wenn der Faserzwischenraum klein und/oder der Flüssigkeitsfilm ausreichend dick ist. Dann wird der Luftfilm verdrängt und der Meniskus kollabiert, wodurch die Pore vollständig mit dem Fluid gefüllt wird. Dementgegen konnte kein Fluss in den Faserporen sowie nur ein sehr kleiner Fluss entlang der Faser durch die Oberflächenrauheit beobachtet werden.

Aslannejad und Hassanizadeh [30], Bump *et al.* [166] sowie Mikolei *et al.* [179] beobachten den Fluss von Wasser durch das Papier und Helbrecht *et al.* [186] durch Blätter aus Lyocellfasern durch ein Konfokalmikroskop. Das Wasser fließt als Film an der inneren sowie äußeren Faseroberfläche entlang, wobei nicht alle Fasern und Fibrillen benetzt werden. Folglich werden auch nicht alle Poren vollständig gefüllt. Unter dem Mikroskop wird deutlich, dass der Flüssigkeitstransport auf der Faseroberfläche stattfindet, die Verteilung des Flüssigkeitsfilms heterogen ist und erst später der Porenhohlraum gefüllt wird [166]. Aslannejad und Hassanizadeh [30]

vermuten, dass die hydrophilen Mikrokanäle auf der Faseroberfläche aufgrund von Rauigkeiten eine große kapillare Wirkung haben. Um den Mechanismus weiter zu untersuchen, modifizieren Bump *et al.* [166] die Faseroberfläche mit einer hydrophoben Beschichtung. Dadurch strömt die wässrige flüssige Phase nicht durch diesen Bereich, obwohl die Poren zwischen den Fasern offen sind. Um den Flüssigkeitstransport im Papier zu unterbinden, ist folglich eine ausreichende hydrophobe Benetzung der Fasern ausreichend [166].

Flüssigkeitstransport durch Quellung

Mikolei *et al.* [179] haben Linterspapiere mit unterschiedlich starken Silikabeschichtungen modifiziert und die Auswirkung auf den Fluss von Wasser durch das Papier mit dem Konfokalmikroskop analysiert. Sie beobachten drei unterschiedliche Szenarien. Bei Papieren ohne bzw. mit einer geringen Silikabeschichtung fließt die Flüssigkeit entlang der Faserwand und im Faserlumen, wobei nicht alle Fasern und Fibrillen genutzt werden. Zudem kann eine Faserquellung beobachtet werden. Mit zunehmender Entfernung des endlichen Wasserreservoirs nimmt die Fließgeschwindigkeit ab und die Flüssigkeit befindet sich hauptsächlich an der Faseroberfläche, nicht jedoch im Lumen. Die Autoren schlussfolgern aufgrund der großen Menge an Wasser in der Faserwand, dass unter diesen Bedingungen die Faserquellung die treibende Kraft für die Flüssigkeitsaufnahme ist. Durch eine starke Silikabeschichtung wird die Faseroberfläche glatt und Fibrillen verschwinden, wodurch die spezifische Oberfläche reduziert wird. Die Flüssigkeitsfront verläuft schrittweise entlang der Faseroberfläche und füllt die Faserzwischenräume, wodurch der Fluss langsam voranschreitet. Es ist keine Quellung des Lumens zu beobachten. Mit Zunahme des Abstandes zum Flüssigkeitsreservoir verlangsamt sich der Flüssigkeitsfluss und die Hohlräume werden nicht mehr vollständig ausgefüllt. Bei weiterer Zunahme der Silikabeschichtung gibt es keinen Imbibitionsfluss in das Papier.

Alava und Niskanen [11] beschreiben ebenfalls die Wasseraufnahme der Faserwände und die Quellung als treibenden Mechanismus. Durch die Wasseraufnahme gibt es eine Flüssigkeits-senke und durch die Quellung verändert sich die Faserstruktur über die Zeit.

Schlussfolgerung

Es ist festzuhalten, dass sich der Wasserfluss über die Zeit verlangsamt [11, 179]. Neben der Kapillarkraft [53, 172, 175, 176] wird insbesondere noch die Faserquellung als weiterer Mechanismus [11, 179] erwähnt. Folglich ist das Füllen der Poren nicht der primäre Flussmechanismus [177, 178]. Auch wird keine einheitliche Flüssigkeitsfront beobachtet [11, 30, 162, 163, 185], was die Theorie von Yang *et al.* [175] in Frage stellt. Der Nachbenetzungsfluss könnte nach Walji und MacDonald [163] durch die Faserquellung oder durch die Bewegung der Fasern

aufgrund von Entspannung bedingt sein. Zudem fließt die Flüssigkeit im Wesentlichen entlang der Faseroberfläche [30, 166, 178, 179].

3.7.3 Beeinflussung des Flüssigkeitstransports

In den bisherigen Arbeiten werden häufig Filterpapiere für μ PADs verwendet [159, 187], wobei das Papier einen signifikanten Einfluss auf den Fluidtransport haben wird [152, 154, 168]. Jedoch legen bisher nur wenige μ PAD-Studien einen Fokus auf den Einfluss der Fasereigenschaften [187] sowie der Papierstruktur [146] auf den Fluidtransport und den Mechanismus der Imbibition [46, 161]. Nach Akyazi *et al.* [150] ist die Kontrolle des Wassertransports das Hauptproblem bei μ PADs und verhindert den Übergang von der Forschung zur Anwendung.

In diesem Kapitel wird die Beeinflussung des Flüssigkeitstransports im Papier bzw. in μ PADs durch Veränderung der Faser- und Papiereigenschaften sowie der Kanalgeometrie erörtert.

Variation der Faser- und Papiereigenschaften

Der kapillare Fluss eines Fluids durch ein poröses Medium ist abhängig von dem Fluid, dem Material sowie deren Interaktion [172]. So kann die Fließgeschwindigkeit durch Modifikation der Flüssigkeit verändert werden. Die Fließgeschwindigkeit steigt bei Zunahme der Oberflächenspannung des Fluids [146] und Abnahme der Viskosität [146], welche bei steigender Temperatur abnimmt [163].

Des Weiteren haben die Fasern an sich einen Einfluss auf den Wassertransport. Die Benetzungseigenschaften sind abhängig von der Faserart- und -länge [49], der Quellbarkeit [45], der Größe, der Orientierung, dem Abstand und der Oberflächenchemie der Fasern sowie deren Grad der Homogenität. Weiterhin prägen die Faserform, Fibrillen und Oberflächenrauheiten den Fluidfluss entlang der inneren Oberfläche [171]. Die Faserorientierung innerhalb der Faserstruktur hat ebenfalls einen großen Einfluss. So ist der Flüssigkeitsfluss in Faserhaupttrichtung (MD) schneller als quer zur Faserhaupttrichtung (CD) [53, 163, 188]. Auch der Aufbau der Faserstruktur wie die Vliesdichte [171], die Porosität [165, 187] und die Porengröße [146, 165, 187, 189] haben einen Einfluss. Nach Mansfield [190] steigt die Fließgeschwindigkeit mit zunehmender Porengröße. Chang und Kim [45] untersuchen den Zusammenhang im Detail und vermuten, dass die Imbibitionsgeschwindigkeit bei Papieren mit großen Poren zwischen den Fasern und einem kleinen Anteil an Poren innerhalb der Fasern groß ist. Zudem sinkt die Fließgeschwindigkeit durch einen zunehmenden Feinstoffgehalt [114]. Walji und MacDonald [163] zeigen, dass die Feuchtigkeit in der Umgebung keinen signifikanten Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit hat, Castro [191] beobachtet hingegen einen Einfluss.

Der Flüssigkeitsfluss durch ein poröses Material wird oft mit der Lucas-Washburn-Gleichung modelliert (siehe Formel 3-4 in Kapitel 3.7.4). Nach dem Modell steigt die Fließgeschwindigkeit

mit steigendem Porendurchmesser und Oberflächenspannung sowie sinkendem Kontaktwinkel an [53].

Helbrecht *et al.* [186] untersuchen den Wassertransport durch Blätter aus Lyocellfasern. Sie untersuchen durch Steigttests den Einfluss der Faserfibrillierung, des Feinstoffgehalts sowie des Faserdurchmessers auf den Wassertransport durch die Lyocellblätter. Sie beobachten tendenziell eine Abnahme der Fließgeschwindigkeit durch die Zunahme der Faserfibrillierung sowie des Feinstoffgehalts mit einer Ausnahme. Durch das Blatt aus ungemahlene Lyocellfasern mit 5 % Feinstoffgehalt ist das Wasser schneller geflossen als ohne Feinstoffe, wodurch sie zwei gegenläufige, sich überlagernde Effekte von Feinstoffen vermuten. Zum einen vermuten sie eine beschleunigende Wirkung aufgrund von Anziehungskräften und zum anderen einen bremsenden Effekt durch Quellung und Querströme.

Zudem verwenden Helbrecht *et al.* [186] bei der Blattherstellung Fasern mit zwei unterschiedlichen Faserdurchmessern. Der Porenraum des Blattes aus der breiteren Faser weist deutlich größere Poren auf als der Porenraum aus den schmalere Faser. Jedoch hat dieser Unterschied keinen signifikanten Einfluss auf den Wassertransport. Folglich zeigen sie hier, dass der Porendurchmesser bei Lyocellblättern keinen Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit hat.

Es ist nicht eindeutig, ob die flächenbezogene Masse des Papiers einen Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit hat. Carstens *et al.* [122] konnten zeigen, dass die Steiggeschwindigkeit durch die Zunahme der flächenbezogenen Masse bis 40 g/m^2 zunimmt und danach leicht abfällt. Böhm *et al.* [187] haben den Flüssigkeitstransport durch Laborblätter aus Baumwollinters mit einer flächenbezogenen Masse von ca. 20 bis 160 g/m^2 untersucht. Mit steigender flächenbezogener Masse nimmt die Dicke zu und der mittlere Porenradius sowie die Porosität ab. Sie beobachten mit steigender flächenbezogener Masse eine Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit, was die Autoren insbesondere auf das freie Porenvolumen zurückführen. In anderen Arbeiten [49, 67] konnten die Autoren für isotropes sowie anisotropes Papier keinen Zusammenhang zwischen der flächenbezogenen Masse und der Fließgeschwindigkeit sehen.

Walji und MacDonald [163] haben untersucht, ob die Breite des Papierstreifens einen Einfluss auf das Fließverhalten hat. Dafür haben sie 5 bis 40 mm breite Papierstreifen untersucht. Beim Papier mit einer Dicke von 0,18 mm zeigt sich eine Zunahme der Fließgeschwindigkeit mit zunehmender Kanalbreite. Beim Papier mit einer Dicke von 0,7 mm kann hingegen kein Zusammenhang beobachtet werden. In Anlehnung an Böhm *et al.* [187] vermuten sie, dass am Rand blinde Poren den Flüssigkeitstransport behindern. Auf einem Video ist zu erkennen, dass der Flüssigkeitsfluss in der Streifenmitte schneller ist als an den Rändern, was diese Theorie unterstützt. Hong und Kim [46] beobachten hingegen keinen Einfluss der Papierstreifenbreite auf die Fließgeschwindigkeit.

Variation der Kanalgeometrie

Walji und MacDonald [163] zeigen, dass die Fließgeschwindigkeit unabhängig von der Kanal­länge ist. Dafür haben sie Kanallängen von 25 bis 65 mm untersucht. Fu *et al.* [192] beschreiben ebenfalls, dass die Variation der Kanallänge nur zur Beeinflussung der absoluten Fließzeit verwendet werden kann.

Der Einfluss der Kanalbreite auf die Fließgeschwindigkeit ist nicht eindeutig. Böhm *et al.* [187] haben den Einfluss der Kanalbreite auf die Fließgeschwindigkeit mit ca. 95 g/m² Rapid-Köthen-Laborblättern aus gemahlenen Baumwollinters- und Eukalyptussulfatzellstoff untersucht. Für Kanalbreiten zwischen 2 und 5 mm beobachten sie eine Abnahme der Fließgeschwindigkeit mit Zunahme der Kanalbreite, da das freie Porenvolumen in schmalen Kanälen kleiner ist. Für die Kanalbreite von 1 mm hingegen ist die beobachtete Fließgeschwindigkeit am geringsten. Sie kommen zu der Erkenntnis, dass die Kanalbreite nur einen Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit hat, wenn die Kanalbreite kleiner als die durchschnittliche Faserlänge ist. In den Fällen von Kanalbreiten zwischen 1 und 3 mm gibt es eine große Anzahl an Poren, die am Kanalrand aus Polymer enden, wodurch die Flüssigkeitsfront eine längere Zeit benötigt, um hindurchzufließen. Durch die abgeschnittenen Poren verkleinert sich lokal der Porendurchmesser, was zu einer Verringerung der scheinbaren Fließgeschwindigkeit führt. Dies steht im Widerspruch mit den Erkenntnissen von Hong und Kim [46], welche eine Zunahme der Fließgeschwindigkeit mit zunehmender Kanalbreite bei 85 g/m² Filterpapieren mit Wänden aus Wachs beobachten. Sie vermuten, dass die kapillaren Kräfte durch den hydrophoben Rand gehemmt sind. Zudem verhält sich der Zusammenhang mit der Kanalbreite mit hydrophoben Wänden von Böhm *et al.* [187] konträr zum beobachteten Verhalten mit der Papierstreifenbreite von Walji und MacDonald [163].

Mahmud *et al.* [193] haben untersucht, was der kleinste mögliche Kanaldurchmesser ist, bei welchem ein Flüssigkeitsfluss noch möglich ist. Sie haben festgestellt, dass die minimale Kanalbreite abhängig von dem verwendeten Papier ist. Insbesondere gibt es eine Korrelation zwischen dem Faserdurchmesser und der minimalen Kanalbreite, wobei für kleinere Faserdurchmesser eine kleinere Kanalbreite möglich ist. Es ist wichtig, dass die Faserstruktur im Kanal kontinuierlich verbunden ist. Zudem haben die Autoren die Fließgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Kanalbreite im Bereich von ca. 0,05 bis 1 mm untersucht. Sie beobachten eine Zunahme der Fließgeschwindigkeit mit steigender Kanalbreite. Insbesondere für Kanalbreiten in der Größe der Papierdicke ist die Fließgeschwindigkeit gering. Diese Beobachtung stimmt mit den Beobachtungen von Böhm *et al.* [187] für eine Kanalbreite von 1 mm überein.

Fu *et al.* [192] haben Untersuchungen gemacht, wie sie die Fließgeschwindigkeit in zweidimensionalen Papiernetzwerken beeinflussen können. Dafür haben sie die Kanalbreite in Form einer

Querschnittserweiterung variiert, wobei die kleinste Kanalbreite 1,5 bzw. 3 mm beträgt. Mit zunehmendem Querschnitt nimmt die Fließgeschwindigkeit ab. Zudem haben sie lösliche Barrieren auf das Papier aufgebracht, wodurch die Fließgeschwindigkeit gebremst wird. Auch Castro [191] hat die Kanalgeometrie mit abrupter Querschnittserweiterung und -verengung untersucht. Er beobachtet eine Korrelation zwischen der Größe der Querschnittserweiterung und der Verzögerung in der Fließgeschwindigkeit. Eine Querschnittsverengung führt nur kurzzeitig zu einer Beschleunigung, bis die Fließgeschwindigkeit auf die Geschwindigkeit des konstanten Kanals fällt.

Neben den beschriebenen Veröffentlichungen gibt es weitere Methoden, den Fluss in μ PADs zu beeinflussen, wie Zeitschaltuhren aus Wax [194], Geschwindigkeitsdämpfer aus absorbierenden PADs [195], magnetischen Ventilen [196], auflösbaren Brücken zur Unterbindung des Flusses [197] oder passive Pumpen mit Iongel [198].

3.7.4 Modellierung

Durch Modellierung und Simulation können die Konstruktion und Herstellung der μ PADs weiter optimiert werden, insbesondere hinlänglich der präzisen Steuerung des Flusses [164]. Ein Modell für die Strömung einer Flüssigkeit durch ein poröses Medium wurde von Lucas [199] und Washburn [200] entwickelt. In dem Modell werden die Poren als parallele Zylinder mit gleichem und konstantem Radius beschrieben, die nicht miteinander in Verbindung stehen. Durch die Zylinder fließt das Wasser in einer eindimensionalen Kapillarströmung, wobei der Kontaktwinkel zwischen dem porösen Medium und der Flüssigkeit konstant ist [172]. Zudem wird von einem unendlichen Flüssigkeitsreservoir ausgegangen [20, 165]. Die Gravitation ist im Verhältnis zur Kapillarkraft klein und wird daher vernachlässigt [46, 172, 182].

Das Lucas-Washburn-Modell (LWM) in Formel 3-4 beschreibt den Zusammenhang zwischen der Steighöhe h , der Oberflächenspannung σ und der Viskosität μ der Flüssigkeit, dem Kontaktwinkel θ zwischen Flüssigkeit und porösem Medium, einer charakteristischen Porenlänge r sowie der Steigzeit t .

$$h = \sqrt{\frac{r \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{2\mu} \cdot t} \quad \text{Formel 3-4}$$

Mit:

h	Steighöhe
r	Charakteristische Porenlänge
σ	Oberflächenspannung
θ	Kontaktwinkel zwischen der Flüssigkeit und dem porösen Medium
μ	Viskosität
t	Steigzeit

Die Steighöhe ist folglich eine Wurzelfunktion der Zeit, so dass sich die Kurve im Diagramm der Steighöhe zur Wurzel der Steigzeit durch eine Gerade annähern lässt. Die Steigung der Geraden beschreibt die Steigrate in $\text{mm}/\sqrt{\text{s}}$ [67, 186, 187].

Die Formel 3-4 wurde häufig auf den Transport von Flüssigkeiten durch Papier (u. a. in [46, 47, 162]) sowie durch μPADs (siehe z. B. [164, 201]) angewandt. Das Modell zeigt eine weitgehend gute Übereinstimmung mit den Experimenten, obwohl viele physikalische Effekte nicht berücksichtigt werden [161]:

- Die Porengröße und -geometrie variieren im Papier [161, 182, 202, 203], sodass der Porendurchmesser schwer bestimmbar ist [202]. Zudem ist die Faseroberfläche nicht ideal glatt [202] und die Fasern und Fibrillen weisen eine Porosität auf [179]. Weiterhin ist der Porenradius nicht konstant über die Zeit, sondern verändert sich aufgrund von Quellung [179, 202–204]. Folglich kann nicht von einem gleichen und konstanten Zylinderdurchmesser ausgegangen werden. Des Weiteren ist unklar, ob der Porendurchmesser einen dominanten Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit hat [186].
- Der Kontaktwinkel zwischen dem porösen Medium und der Flüssigkeit ist in Papier nicht konstant. Zum einen nimmt der Kontaktwinkel über die Zeit ab [184] und zum anderen verändert sich der Kontaktwinkel mit variierender Porengröße und Oberflächenbeschaffenheit [205].
- Die Verdunstung des Wassers wird nicht berücksichtigt [47, 161, 162, 206].
- Eine gleichmäßige Strömung, wie sie durch die Washburn-Gleichung modelliert wird, kann auf makroskopischer Ebene beobachtet werden. Mikroskopisch ist die Strömung jedoch unregelmäßig und sprunghaft [207]. Wie in Kapitel 3.7.2 beschrieben, scheint der kapillare Fluss nicht ausschließlich durch die Füllung des Faserzwischenraums bestimmt zu sein. Folglich ist das LWM nicht ausreichend, um den Imbibitionsprozess einer Flüssigkeit in Papier zu beschreiben [179].

Bei der Modellierung von komplexen Problemen wie Transporteigenschaften eines Materials, muss die heterogene Beschaffenheit beachtet werden. Die spezifische innere Mikrostruktur, welche maßgeblich die Heterogenität bestimmt, ist in der Regel sehr komplex und schwer zu charakterisieren. Folglich ist es schwer, Korrelationen zwischen Struktur- und Transporteigenschaften zu finden [12]. Papier ist ein heterogenes und daher komplexes Material, bei welchem die Gewinnung qualitativer struktureller, kompositorischer sowie dynamischer Werte eine Herausforderung darstellt [166]. In zahlreichen Arbeiten wurde sich damit auseinandergesetzt, wie das LWM für den Flüssigkeitstransport durch Papier verbessert werden kann, um weitere Effekte zu berücksichtigen. So haben beispielsweise Chang *et al.* das Füllen der inneren Faserporen [162] und die Quellung der Fasern berücksichtigt [45]. Liu *et al.* [174] ergänzen das

LWM um einen Term, welcher die Wasserverdunstung berücksichtigt. Weitere Modifizierungen des LWMs für poröse Medien finden sich bei Cai *et al.* [172].

Neben dem häufig verwendeten LWM finden sich noch andere Simulationsmodelle, welche den Flüssigkeitstransport durch das Papier beschreiben:

- Keller [171] hat den Transport von Flüssigkeiten in einem Tissuepapier mit dem Lukas-Ising-Modell simuliert. Es kann eine Ausbreitung der Flüssigkeit an bestimmten Faseroberflächen beobachtet werden, wohingegen andere Fasern unbenetzt bleiben, was mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt (vgl. Kapitel 3.7.2).
- Carstens [206] beschreibt ein numerisches Modell, welches auf dem Massengleichgewicht von Wasser beim Steigttest von Papier beruht. Es berücksichtigt das in das Papier einströmende Wasser, das im Papier verbleibende Wasser sowie das verdunstende Wasser. Dadurch erhält er ein Modell zur Beschreibung der Steighöhe im Papier aus der Verdunstungsrate, Papiereigenschaften und Flüssigkeitseigenschaften.
- Tirapu-Azpiroz *et al.* [164] und Perez-Cruz *et al.* [208] verwenden die Richards-Gleichung zur Modellierung von μ PADs mit nicht symmetrischer Geometrie. Die Richards-Gleichung wird auch zur Beschreibung der Strömung durch Nonwovens verwendet [209, 210]. Richards [211] beschreibt die Strömung von Flüssigkeiten in ungesättigten porösen Medien. Das Modell berücksichtigt den Übergang vom trockenen zum vollständig gesättigtem Medium, in dem sich sowohl Flüssigkeit als auch Luft in den Poren befinden.

Weitere Modelle zur Beschreibung des Fluidtransports finden sich bei Gong und Sinton [155].

4 Methoden und Materialien

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden und Materialien dargestellt. Zunächst wird die Auswahl der Zellstoffe sowie die Faservorbehandlung beschrieben. Anschließend folgt eine Erläuterung der Papierherstellung am Rapid-Köthen-Blattbildner, an der UD-Maschine sowie am Faserdrucker. Im letzten Abschnitt werden die Prüfverfahren vorgestellt.

4.1 Faservorbehandlung

Im Rahmen der Faservorbehandlung werden die Auswahl, Mahlung und Fraktionierung der Zellstoffe sowie die Feinstoffherstellung erläutert.

Mahlung

Es werden vier unterschiedliche Zellstoffe für die Versuche verwendet. Dies ist zum einen ein gebleichter Kraftzellstoff aus Kiefer und Fichte („Northern Bleached Softwood Kraft-Zellstoff“, NBSK) und zum anderen Zellstoffe aus Laubholz, namentlich Eukalyptussulfat (EuSa) und Birkensulfat (Birke). Des Weiteren werden Baumwolllinterfasern (Linters) verwendet.

Die Fasern werden in einem „Voith LR 40“-Laborrefiner (SEL 0,7 J/m, Mahlgarnitur: 3-1,6-60) desintegriert und gemahlen. Es werden jeweils spezifische Mahlenergien von 0, 50, 100, 150 und 200 kWh/t verwendet. Aufgrund der Menge des benötigten Zellstoffs wurden mehrere Mahlvorgänge durchgeführt. Der Entwässerungswiderstand wird nach DIN EN ISO 5267-1 [212] ermittelt. Pro Mahlvorgang wird eine Doppelbestimmung durchgeführt. Der gemahlene Zellstoff wird bis zur Verwendung bei 4 °C gelagert.

Fraktionierung

Ein Teil des Zellstoffs wird vor der Papierherstellung in einem Haindl-Fraktionierer sowie Bauer-McNett-Fraktionator in Anlehnung an das Merkblatt ZM V/1.4/86 [113] fraktioniert und getrocknet. Abweichend von diesem Merkblatt wurden aus Zeitgründen 20 g otro (ofentrocken) 30 min lang fraktioniert anstatt 10 g otro für 20 min. Es wurden die Siebe F30, F50, F100 und F200 verwendet. Die Zahlen geben die Siebfeinheit in der Einheit „mesh“ an. Dies entspricht einer Siebmaschenweite von jeweils 0,595 mm, 0,297 mm, 0,149 mm sowie 0,074 mm. Der fraktionierte Zellstoff wurde im getrockneten Zustand gelagert und vor der Verwendung desintegriert.

Feinstoffherstellung

Für die Versuche werden Feinstoffe aus NBSK benötigt. Die Feinstoffherstellung erfolgt durch 6-stündiges Mahlen des Ausgangszellstoffes in der Jokromühle. Der Entwässerungswiderstand beträgt $79,5 \pm 0,5$ SR (Messung nach DIN EN ISO 5267-1 [212]).

Der Anteil der Feinstoffe wird nach der Definition von Feinstoffen nach ISO 16065-2 [109] (Feinstoffe sind faserige Partikel $\leq 0,2$ mm) durch eine Faseranalyse und nach SCAN-CM 66:05 [110] (Feinstoffe sind Feingut von einer Sortierung mit einem Siebdurchmesser von $76 \pm 4 \mu\text{m}$) durch Fraktionierung ermittelt (siehe Kapitel 3.4.3). Für die erstgenannte Definition wird eine Faseranalyse mit einem Valmet Fiber Image Analyzer FS5 durchgeführt. Der Anteil der Partikel mit einer Breite von $\geq 10 \mu\text{m}$ der nach Länge gewichteten Verteilung in der Fraktion 0 bis 0,2 mm beträgt $73,8 \pm 0,3$ %. In Tabelle 4.1 sind weitere Kennwerte gegeben, wobei Erläuterungen zu den Kennwerten in Kapitel C zu finden sind.

Anstelle einer Sortierung für die zweite Definition wird eine Fraktionierung mit dem Sieb F200 durchgeführt, was einer Schlitzweite von $74 \mu\text{m}$ entspricht. Es werden zweimal 10 g otro vom hochgemahlene NBSK in einem Haindl-Fraktionierer sowie Bauer-McNett-Fraktionator in Anlehnung an ZM V/1.4/86 [113] fraktioniert, wobei der Siebrückstand $0,31 \pm 0,04$ g otro wiegt. Folglich sind nach beiden Feinstoffdefinitionen ca. 70 % Feinstoffe in dem hochgemahlene NBSK vorhanden. Von einer weiteren Abtrennung der Feinstoffe von den kurzen Faserbruchstücken wird abgesehen, da bei einer herkömmlichen Mahlung Feinstoffe und Faserbruchstücke entstehen und es ebenfalls keine klare Abtrennung gibt. Im Rahmen dieser Thesis werden daher als Feinstoffe sehr kurze, faserige Partikel bezeichnet, welche durch Mahlung entstehen.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Faseranalyse von hochgemahlene NBSK. Der Mittelwert bezieht sich auf vier Messungen und die Angaben sind in Prozent (MW = Mittelwert, SA = Standardabweichung).

	Fines A	Fines B	Fines	Fraktionen der nach Länge gewichteten Verteilung		
				0 - 0,2 mm	0,2 - 0,6 mm	0,6 - 1,2 mm
MW	75,713	12,088	92,583	73,800	25,825	0,375
SA	0,444	0,167	0,112	0,346	0,340	0,050

4.2 Papierherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl isotrope, anisotrope bzw. orientierte als auch strukturierte Papiere hergestellt. Bei isotropen Papieren haben die Fasern in der x-y-Ebene keine Vorzugsorientierung und können mit dem Rapid Köthen Blattbildungsprozess hergestellt werden. Orientierte Papiere hingegen weisen eine Vorzugsrichtung der Fasern in der x-y-Ebene auf. Die

Bildung von orientierten Papieren erfolgt in dieser Arbeit mit dem UD-Blattbildner. Als strukturierte Papiere werden Papiere bezeichnet, bei welchen sich die Faserstruktur lokal unterscheidet. Sie werden mit dem Faserdrucker hergestellt.

Rapid-Köthen Blattbildung

Der Rapid-Köthen Blattbildungsprozess ist in DIN EN ISO 5269-2 [127] genormt. Die Laborblattherstellung erfolgt in Anlehnung an die Norm. Für die Laborblätter aus Zellstoff wurde eine ca. 0,5%ige Suspension im Verteiler hergestellt und die benötigte Menge an Suspension für ein Blatt mit einer flächenbezogenen Masse von 50 g/m² entnommen. Bei dem fraktionierten Zellstoff hingegen war die Menge an Rohfasern limitiert. Daher wurde direkt die benötigte Menge an Suspension sowie ggf. an Feinstoffsuspension entnommen. Anschließend erfolgt die Blattbildung im Rapid-Köthen-Blattbildner sowie eine Trocknung im Blatztrockner.

UD-Maschine

Für die Herstellung wird eine Suspension mit einer Stoffdichte von 0,05 % und 55 mg/l Carboxymethylcellulose Natriumsalz benötigt. Das Salz wird zuvor in Wasser gelöst. Für die spätere Bildanalyse (siehe Kapitel 4.3) werden 0,3 % der Faserotromasse mit dem Farbstoff Pergasol Yellow F-6GZ LIQ angefärbt (nach Empfehlung des Herstellers 9 lbs/ton, entspricht ca. 4,08 mg/g). Je nach Versuchsreihe wurden angefärbte Fasern der jeweiligen Suspension oder angefärbte, ungemahlene NBSK Fasern verwendet. Die Sieb-Strahlgeschwindigkeitsdifferenz (SSD) beträgt je nach Versuchsreihe 40 bzw. 80 m/min. Nähere Informationen bezüglich der Produktionsdaten befinden sich im Anhang (vgl. Tabelle C.1). Nach der Papierproduktion wurde das nasse Papiervlies vom Sieb abgenommen und zwischen einem Trägerkarton und einem Deckblatt in einem Rapid Köthen Blatztrockner getrocknet.

Faserdrucker

Für die Herstellung wird eine Suspension mit einer Stoffdichte von 0,01 % und 55 mg/l Carboxymethylcellulose Natriumsalz benötigt. Je nach Probe werden unterschiedliche Zellstoffe sowie Herstellungsparameter verwendet. Es wird eine 90°-Düse mit einem Düsendurchmesser von 1,298 mm verwendet. Im Anschluss an die Herstellung werden die Siebe in einem Flachbettrockner (Emerson Speed Dryer, Model 135, Emerson Apparatus Inc., Maine, USA) bei 60 °C für ca. 10 bis 20 min getrocknet und anschließend vom Sieb gelöst. Näheres ist in Kapitel 7.2 beschrieben.

Kreplin [134] hat in seiner Arbeit ein Rapid-Köthen-Siebrahmen mit einem Metallsieb verwendet. Damit sich die Papierproben vom Sieb lösten, musste das Sieb dafür mit Teflon beschichtet werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass Teflonbestandteile ins Papier gelangen.

Daher wurden im Rahmen einer studentischen Arbeit von Rehorst [213] weitere Siebmaterialeien untersucht. Dabei bewährte sich das Siebgewebe PET-102/52-44 von Bückmann GmbH & Co. KG. Die Papierproben können von diesem Siebmaterial ohne eine Teflonbeschichtung gelöst werden. Zudem ist die Maschenweite mit ca. $100\ \mu\text{m}$ und der Fadendurchmesser mit ca. $50\ \mu\text{m}$ vergleichbar mit dem metallenen Rapid-Köthen-Sieb. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit das PET-Sieb verwendet.

4.3 Prüfverfahren

Zur Charakterisierung der Papiereigenschaften werden unterschiedliche Messverfahren verwendet, wie eine Faseranalyse, die Ermittlung der flächenbezogenen Masse sowie der Papierdicke, eine Analyse der Faserorientierung, Steigttests, Quecksilberporosimetrie und Mikroskopie sowie CT-Aufnahmen. Die Messung der flächenbezogenen Masse, der Papierdicke, der Faserorientierung sowie die Steigttests werden mit klimatisierten Papierproben bei Normalklima [214] durchgeführt.

Faseranalyse

Die Faseranalyse erfolgt mit einem Valmet Fiber Image Analyzer FS5. Es werden pro Probe drei bis vier Messungen durchgeführt. Die betrachteten Kennwerte sind in Kapitel C sowie im Gerätehandbuch [215] näher ausgeführt.

Flächenbezogene Masse und Einzelblattdicke

Die Messung der flächenbezogenen Masse ist angelehnt an DIN EN ISO 536 [216]. Für die UD-Papiere werden pro Produktionsdurchgang fünf Kreise mit einer Fläche von $909,5\ \text{mm}^2$ aus dem Papier ausgestanzt und das Gewicht mit einer Waage bestimmt. Für die Berechnung der flächenbezogenen Masse wird das Gewicht des ausgestanzten Kreises auf die Fläche bezogen.

Nach der Trocknung der Rapid-Köthen Papiere im Blatttrockner wurde direkt das Gewicht mit einer Waage ermittelt. Von dem Blatt mit der geringsten Abweichung zum Zielwert von $50\ \text{g otro}$ wurden jeweils drei Kreise im klimatisierten Zustand ausgestanzt, um die flächenbezogene Masse dieses Blattes in lutro (lufttrocken) zu bestimmen. Die Messung erfolgt analog zu den der UD-Maschine.

Die Messung der Papierdicke erfolgt in Anlehnung an DIN EN ISO 534 [59]. Es wurde insgesamt zehnmal die Einzelblattdicke von drei Papieren aus einem Produktionsdurchgang bei der UD-Maschine bestimmt. Bei den Rapid-Köthen Papieren wurde das Blatt mit der flächenbezogenen Masse ausgewählt, welches die geringste Abweichung zum Zielwert von $50\ \text{g otro}$ aufzeigte. Von diesem wurden insgesamt zehn Einzelblattstücken gemessen.

Aus der flächenbezogenen Masse sowie der scheinbaren Papierdicke kann die Porosität nach Formel 3-1 (vgl. Kapitel 3.2.1) berechnet werden.

Faserorientierungsanalyse

Ein indirektes, gängiges Verfahren um Aussagen über die Faserorientierung zu machen, ist die TSO-Messung (engl. „Tensile Stiffness Orientation“). Jedoch wird für die Messung des TSO-Winkels mit einem L&W TSO Tester ein Prüfdurchmesser von 100 mm^2 benötigt. Eine weitere Methode zur Ermittlung der Faserorientierungsverteilung erfolgt nach Götzinger [4], welche speziell für UD-Papier entwickelt wurde. Zusammengefasst werden bei dieser Methode die Faserorientierungsverteilung von angefärbten Fasern im Papier bildanalytisch ermittelt und durch eine von-Mises-Verteilung beschrieben. Der Vorteil dieser Methode ist, dass auch sehr schmale Papierproben vermessen werden können. Da bei der UD-Maschine breite Papierproben in der Herstellung zeitaufwendig sind und daher nur schmale Proben hergestellt werden, wird im Rahmen dieser Arbeit die Bildanalyse zum Messen der Faserorientierung verwendet.

Für die bildanalytische Messung werden die Fasern zunächst mit einem gelben Farbstoff (Pergasol Yellow F-6GZ Liq., BASF) angefärbt. Der Farbstoff fluoresziert bei einer Wellenlänge unter 395 nm , wodurch die angefärbten Fasern unter entsprechender Beleuchtung erkennbar werden. Für das Anfärben wurde ein Teil der Fasersuspension abgewogen und in einer Flasche auf ca. $0,05 \%$ verdünnt. Die Fasermenge wurde an die jeweils benötigte Menge angepasst und betrug ungefähr $0,1 \text{ g}$. Der Farbstoff wurde von einer 1% -igen Lösung entnommen und die benötigte Menge (nach Empfehlung des Herstellers 9 lbs/ton , entspricht ca. $4,08 \text{ mg/g}$) zu der Fasersuspension pipettiert. Anschließend wurden die Flaschen mit einem Deckel verschlossen und geschüttelt, sodass sich der Farbstoff gleichmäßig auf den Fasern verteilt. Während der Suspensionsherstellung wurden $0,3 \%$ der Fasermasse in *g otro* durch angefärbte Fasern ersetzt.

Für die Erstellung der Bilder werden die Papiere nacheinander in eine Fotokammer aus schwarzem Tonkarton gelegt, in welcher die Papiere homogen mit vier LEDs mit einer Wellenlänge von 395 nm bestrahlt werden. Es werden Fotos der Sieb- sowie Oberseite des Papiers mit einer Digitalkamera (Nikon 300, Auflösung 4288×2848) mit einem optischen Gelbfilter (Nikon Y48) aufgenommen. Pro Papierprobe werden je nach Versuchsdurchgang fünf bis acht Blätter fotografiert.

Die Bildanalyse erfolgt mit der Software MATLAB (MathWorks) in Kombination mit dem Fiji Plug-In OrientationJ [217]. In der Bildvorverarbeitung erfolgt ein Zuschneiden der Bilder, die Umwandlung der Bilder in Graustufen, die Anpassung der Helligkeit sowie ggf. eine Eliminierung von Siebmarkierungen (siehe Abbildung 4.1A). Die Faserdetektion erfolgt mit dem Filter „Finite Difference“ mit einer Tensorbreite von 7. Es wird die relative Häufigkeitsverteilung mit einer

Klassenbreite von 1° auf dem Intervall -90° bis $+90^\circ$ ermittelt und auf einen Flächeninhalt von 1 normiert. Die Häufigkeitsverteilung wird durch eine von-Mises-Verteilung angenähert. Die von-Mises-Verteilung wird durch zwei Parameter beschrieben, die Verteilungsschärfe κ und dem Winkelversatz μ . Abbildung 4.1B stellt die gemessene Häufigkeitsverteilung sowie die Annäherung durch eine von-Mises-Verteilung dar. Zur Beschreibung des Faserorientierungsgrads wird in dieser Arbeit der Kennwert κ verwendet. Vor der Bildung des Mittelwertes vom Faserorientierungsgrad κ wird ein Ausreißertest nach Grubb durchgeführt.

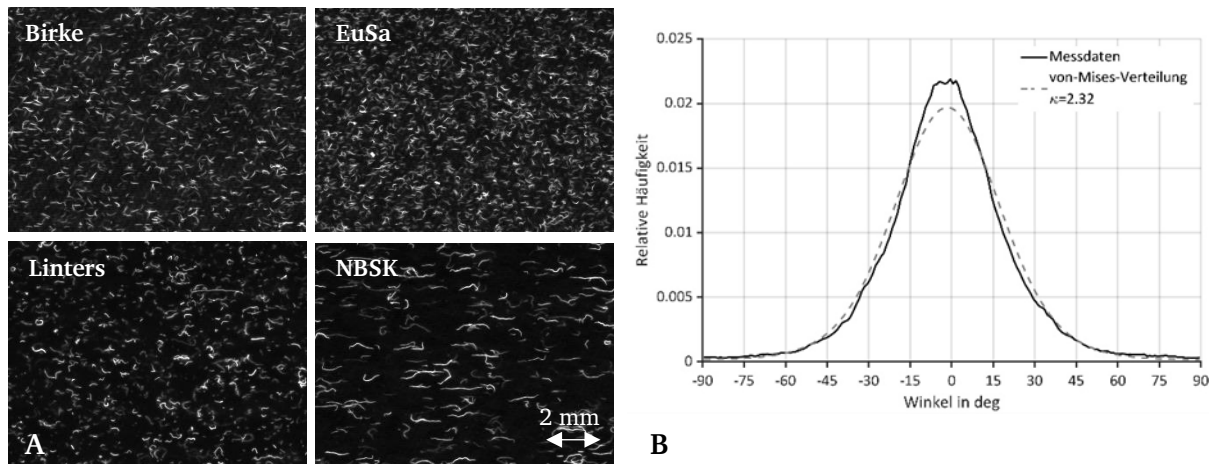


Abbildung 4.1: A Ausschnitt aus den Bildern nach der Bildvorverarbeitung ohne Siebmarkierungen und in Graustufen, B Darstellung der gemessenen Häufigkeitsverteilung sowie der Annäherung durch eine von-Mises-Verteilung.

Der Auswertungsalgorithmus wurde von Götzinger [4] anhand von Papieren aus NBSK-Fasern (ca. 26 SR) entwickelt. Götzinger wendet den Algorithmus zudem auf Papiere aus EuSa an und beobachtet einen Anstieg des Parameters κ . Aus diesem Grund vermutet Götzinger, dass die Faserlänge einen Einfluss auf den Auswertungsalgorithmus hat und der Faserorientierungsgrad κ mit sinkender Faserlänge steigt.

Steigttest

Beim Steigttest wird der zurückgelegte Weg vom Wasserfluss durch das Papier in der x-y-Ebene in Abhängigkeit der Zeit ermittelt. Dafür werden zwei unterschiedliche Prüfverfahren verwendet: der Pyramidensteigttest sowie der Steigttest nach Klemm. Für die Steigttests liegen bei den MD-Proben die Faserhaupttrichtung in Längsrichtung und bei CD-Proben liegen die Faserhaupttrichtung in Breitenrichtung der Probe. Folglich strömt das Wasser bei den MD-Proben entlang der Faserhaupttrichtung und bei den CD-Proben quer zur Faserhaupttrichtung (vgl. Abbildung 4.2D).

Das Messprinzip des Pyramidensteigttests orientiert sich an der Messung der kapillaren Fließzeit, wie sie z. B. von Tsai und Lin [218], Mansfield [190] und Krauß [219] beschrieben wird. Dabei

wird die Fließzeit gemessen, welche Wasser benötigt um 4 cm eines Probestreifens zu durchlaufen und wird in s/4 cm angegeben. Helbrecht *et al.* [186, 220] nutzen das gleiche Verfahren, messen jedoch die Zeit alle 5 mm um Aussagen über das Steigverhalten treffen zu können.

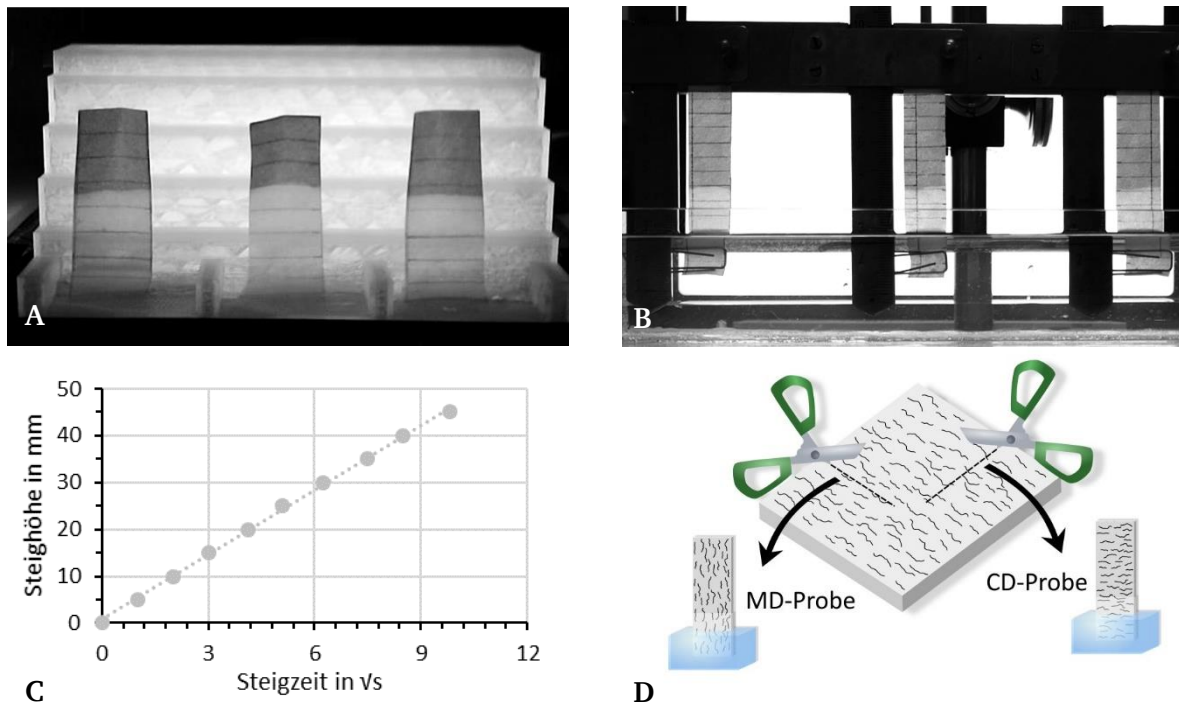


Abbildung 4.2: Ausschnitt aus den Videos des A Pyramidensteigttests und B Steigttests nach Klemm. C Die Steighöhe ist linear abhängig von der Wurzel der Zeit, sodass die Kurve durch eine Regressionsgerade angenähert werden kann. D Für den Steigttest werden die MD-Proben entnommen, sodass die Faserhaupttrichtung in Längsrichtung der Probe liegt und die CD-Proben, sodass die Faserhaupttrichtung in Breitenrichtung der Probe liegt.

Für den Pyramidensteigttest (siehe Abbildung 4.2A) werden pro Probe und Richtung (MD und CD) drei 15×40 mm Probestreifen zurechtgeschnitten. Mit einem Bleistift werden feine Linien alle 5 mm auf dem Streifen eingezeichnet. Die Streifen werden näherungsweise senkrecht auf eine Flusspyramide gestellt. Für die Messung werden ca. $150 \mu\text{l}$ entsalztes Wasser in das Wasserreservoir pipettiert und die Kameraaufzeichnung (USB-Digitalmikroskop, Andonstar A1, 30 Bilder/Sekunde, Auflösung 640×480 Pixel) wird gestartet. Die Videos werden manuell ausgewertet. Dabei wird der Zeitpunkt notiert, an welcher die Wasserfront die Bleistiftmarkierung erreicht. Da das Wasser in dem Wasserreservoir steht, gibt es zu Beginn der Messung ein Offset von ca. 5 mm. Aus diesem Grund erfolgt die Auswertung der Messpunkte erst ab 10 mm.

Der Steigttest nach Klemm (siehe Abbildung 4.2B) ist in DIN ISO 8787 [221] beschrieben und wird in Anlehnung daran durchgeführt. Für den Steigttest werden pro Probe und Richtung (MD und CD) drei 15×70 mm Probestreifen zugeschnitten. Auf den Streifen werden ebenfalls alle 5 mm Bleistiftlinien gezeichnet. Die Papierstreifen werden in die Messvorrichtung gehängt, wobei jeweils 5 mm in die Vorrichtung eingespannt werden. Am unteren Ende befindet sich eine

Büroklammer, welche das Eintauchen des Streifens in die Flüssigkeit sicherstellt. In dem Wasserreservoir befindet sich entsalztes Wasser. Über die Messvorrichtung werden die Streifen in das Wasserreservoir abgesenkt, sodass 10 mm des Streifens in das Wasserreservoir eintauchen. Die Messung wird mit einer Kamera (LUMIX DMC-TZ101 Digitalkamera, 50 Bilder/Sekunde, Auflösung 1920×1080 Pixel) aufgenommen. Manuell werden die Zeitpunkte ermittelt, an welchen die 5 mm-Markierungen von der Wasserfront erreicht werden. Wenn die Wasserfront das Ende des Streifens erreicht hat, wird die Messung beendet. Alternativ wird aufgrund von zunehmenden Verdunstungseffekten die Messung nach 10 Minuten gestoppt.

Die Steighöhe poröser Materialien ist nach der Lucas-Washburngleichung (vgl. Kapitel 3.7.4) linear abhängig von der Wurzel der Steigzeit. Folglich können die experimentellen Daten mit einer Regressionsgerade beschrieben werden, wobei die Geradensteigung der Steiggeschwindigkeit in mm/\sqrt{s} entspricht. Abbildung 4.2C verdeutlicht den Zusammenhang.

Der Pyramidensteigttest wurde für die Kompatibilität und Vergleichbarkeit der Daten innerhalb des Forschungsprojektes verwendet. Die Vorteile des Pyramidensteigttests sind der geringe Gerätebedarf sowie die kleine Probengröße [220]. Der Fluss von Wasser durch Papier soll in Faserhaupttrichtung sowie quer dazu ermittelt werden. Die Breite der hergestellten Papierbahn auf der UD-Maschine entspricht der maximal möglichen Probenlänge in CD. Dadurch sinkt der Zeitaufwand der Probenherstellung durch kleinere Probengrößen. Die Nachteile des Pyramidensteigttests sind jedoch die Messungenauigkeiten zu Beginn der Messung sowie die Möglichkeit des Wegknickens des nassen Streifens auf den Treppenstufen der Pyramiden. Aus diesem Grund wurde alternativ für bestimmte Versuchsreihen der Steigttest nach Klemm verwendet. Durch das Hängen der Streifen in der Messvorrichtung kommt es zu keinen Messungenauigkeiten zu Beginn der Messung oder zu einem Wegknicken des nassen Streifens. Bei diesem Test wurde die in der Norm empfohlene Probenlänge reduziert und auf die Breite der UD-Papiere angepasst, sodass der Zeitaufwand der Probenherstellung zu vertreten ist.

Quecksilberporosimetrie

Für die Messung wurden 20 mm breite Papierstreifen mit einem mittleren Gewicht von $0,132 \pm 0,018$ g vorbereitet. Die Proben wurden mäanderförmig aufgewickelt und mit einer Pinzette in die Penetrometer (PEN 5CC SOL, .366IV, .392SV, Micromeritics Instrument Corporation, Georgia, USA) gelegt. Das Gewicht der Papierprobe sowie des Penetrometers inklusive Papierprobe wurden bestimmt. Pro Probe wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Vor Beginn der Messung wurden die Penetrometer im Quecksilberporosimeter (Autopore V, Micromeritics Instrument Corporation, Georgia, USA) vakuumiert, um jegliche Gase zu entfernen. Anschließend wurde die Kammer mit Quecksilber gefüllt. Die Messung startete bei ca.

0,07 bar. Langsam wurde der Druck erhöht und das Quecksilber ist in die Poren der Probe penetriert. Die Niederdruckmessung endete bei ca. 3,5 bar. Danach folgte die Hochdruckmessung im Ölbad bis zu einem Druck von ca. 4.100 bar. Gemessen wurde jeweils das eingedrungene Quecksilbervolumen pro Druckpunkt, wobei ein Kontaktwinkel zum Quecksilber von 130° angenommen wurde. Die Auswertung erfolgt unter Verwendung der DIN ISO 15901-1 [48]. Der mittlere Porendurchmesser der Porengrößenverteilung ist als die Porengröße definiert, die bei halber Porenraumfüllung (0,5 kumulativer Intrusion) gemessen wird.

Mikroskopaufnahmen

Für ausgewählte Papierproben werden zudem Mikroskopaufnahmen für eine optische Begutachtung angefertigt. Es werden drei unterschiedliche Mikroskope verwendet:

1. Digitalmikroskop Keyence VHX-600 mit einem Keyence VH-Z100UR Objektiv,
2. Rasterelektronenmikroskop Zeiss ECO 10,
3. Konfokal Laser-Scanning Mikroskop Leica TCS SP8.

Damit die Fasern unter dem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (engl. „confocal laser scanning microscopy“) erkennbar sind, wurde die Papierprobe mit 10 μ M Calcofluor White gefärbt. Für die Aufnahme wurde die Fluoreszenz des angefärbten Papiers mit einem 405 nm-Laser angeregt. Die Emission wurde zwischen 470 und 520 nm gemessen.

μ CT-Aufnahmen

Die CT-Aufnahmen wurden an der TU Graz vorbereitet und durchgeführt. In der Probenvorbereitung wurden vier Papierproben mit einem Lasercutter auf eine Größe von 1,9×20 mm ausgeschnitten. Anschließend wurden die Proben in einer dünnen Kaptonröhre ähnlich wie bei Neumann *et al.* [78] gestapelt, sodass sich zwischen den Papierproben jeweils ein Streifen aus Kapton befindet. Dies hat den Vorteil, dass mehrere Proben in einem Scan aufgenommen und später bei der Rekonstruktion getrennt werden können. Der Scan wurde mit dem Gerät TESCAN UniTOM HR¹ durchgeführt. Die Rekonstruktion erfolgte mit Panthera 1.4.4 mit einem Phasenfiter 70 und die Auswertung mit Dragonfly [3] mit einer akademischen Lizenz.

¹ Weitere Spezifikationen: kein Filter, Spannung 50 kV, Power 1.4 W, Voxelgröße 0,8 μ m, Belichtungszeit 1500 ms, Average 8, Projektionen 1524, Scanzeit 304,8 min, Matrix 3048×1920.

5 Porencharakterisierung in Mikro-Computertomographie-Aufnahmen

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, wird die Quecksilberporosimetrie standardmäßig zur Beschreibung vom Porenraum poröser Materialien verwendet. Jedoch weist die Quecksilberporosimetrie diverse Nachteile auf. So wird beispielsweise nur die Größe der Porenöffnung quantifiziert und Aussagen über die Porenorientierung sowie die Verteilung der Poren in Dickenrichtung sind nicht möglich. Detaillierte Aussagen über die Porenstruktur sind mittels Mikro-Computertomographie (μ CT) möglich, wie ebenfalls in Kapitel 3.2.2 erläutert. Der Nachteil ist hierbei insbesondere, dass der betrachtete Papierprobenausschnitt klein ist.

In der Vergangenheit wurden bereits verschiedene Verfahren verwendet, um den Porenraum mittels μ CT-Aufnahmen zu charakterisieren (vgl. Kapitel 3.3). Jedoch hat sich bislang kein Ansatz durchsetzen können. Zudem haben sich die technischen Möglichkeiten in den letzten Jahren verändert, sodass es heutzutage andere Möglichkeiten in der computerbasierten Analyse gibt. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Methode entwickelt. Für die Auswertung wird die Software Dragonfly [3] genutzt. Die Software ist benutzerfreundlich und bietet bereits eine Vielzahl an Tools und Methoden, welche direkt genutzt werden können. Über dies hinaus können über eine Python-Verknüpfungsstelle¹ individuell Algorithmen entwickelt und durchgeführt werden. Zudem findet sie, u. a. aufgrund der verfügbaren nicht kommerziellen Lizenz, in der Forschung bereits vielfach Anwendung (z. B. in [89, 222, 223]).

Ziel dieses Kapitels ist es, eine Methode zur Charakterisierung des Porenraums in Papier zu entwickeln, die zukünftig als Werkzeug eingesetzt werden kann. Dazu wird zunächst das Grauwertbild in Faser- und Porenraum segmentiert. Der weitere Schritt ist die Unterteilung des Porenraums in Einzelporen. Anschließend wird die Methode auf ausgewählte Papierproben angewendet. Abbildung 5.1 zeigt die grundlegenden Schritte. Dieses Kapitel baut auf der studentischen Arbeit von Braun [224] auf. Die Abbildungen der nächsten Unterkapitel zeigen, wenn nicht anders spezifiziert, ein orientiertes Papier aus NBSK (200 kWh/t) mit der Bildnummer 61.

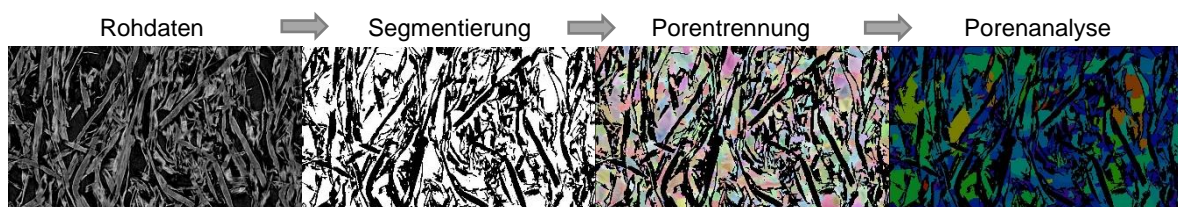


Abbildung 5.1: Grundlegende Schritte der Charakterisierung des Papierporenraums mittels μ CT-Bilder. \longleftrightarrow 300 μ m

¹ In dieser Arbeit wird Python 3.8.12 verwendet.

5.1 Segmentierung des Porenraums

Die Segmentierung des Grauwertbildes in den Faser- sowie Porenraum basiert auf einem mehrschrittigen Verfahren. Der erste Verfahrensschritt ist eine einfache Schwellenwertsegmentierung für die grobe Einteilung nach den Intensitätswerten. Anschließend erfolgt eine Verbesserung der Segmentierung durch Entfernung von Rauschpixeln über eine Konnektivitätsanalyse. Das Vorgehen wurde neben anderen Schritten bzw. Methoden iterativ in der Arbeit von Braun [224] entwickelt und erwies sich als effektiv.

Die Schwellenwertsegmentierung erfolgt zunächst nach der Otsu Methode¹ [226] und wird visuell angepasst, sodass die Fasern möglichst vollständig ausgefüllt sind. Zusätzlich als Faser markierte Rauschpixel können später entfernt werden. Im Gegensatz dazu ist es schwieriger, nicht markierte Faserbereiche im Nachhinein der Faserbereichsauswahl zuzuordnen. Um markierte Rauschpixel zu entfernen, wird eine Konnektivitätsanalyse durchgeführt. Dabei wird der markierte Bereich in einzelne Objektbereiche (engl. „region of interest“, ROI) nach der Methode „6-connected“ eingeteilt. Folglich werden alle Pixel in einem ROI zusammengefasst, welche Berührungsflächen bzw. -punkte haben. Es zeigte sich, dass die Pixel des Faserraums alle miteinander verbunden sind und dem größten dieser entstandenen ROIs entsprechen. Die kleineren entstandenen ROIs weisen eine deutlich geringere Pixelanzahl auf und umfassen in der Regel Rauschpixel. Daher wird für die Segmentierung mit dem großen Faserraum-ROI fortgefahren und bedarfsweise kleinere ROIs hinzugefügt, wenn optisch erkennbar ist, dass sie ebenfalls zum Faserraum gehören. Folglich ist das Ergebnis dieses Schrittes die Segmentierung des Faserraums in einem ROI. Um den Porenraum als ROI zu erhalten, muss der Bereich der Fasern anschließend invertiert werden.

Weiterhin muss die Papieroberfläche definiert werden, da auf den CT-Aufnahmen auch Bereiche außerhalb des Papiers abgebildet sind. Dafür rollen modellhaft Kugeln mit definiertem Durchmesser in das Bild, bis sie auf eine Faser treffen, welche die Kugeln aufhält. So werden alle Oberflächenporen von außen verschlossen, die kleiner oder gleich dem Durchmesser der Kugeln sind. Dadurch wird das Porenvolumen von außen begrenzt. Dies entspricht der „Rolling Ball“-Methode, welche in Kapitel 3.3 näher erläutert wird.

Als Ergebnis liegen zwei ROIs mit dem Faser- sowie dem Porenraum des Papiers vor, welche nun binarisiert werden können. Dabei werden allen Voxeln des Faserraums der Wert „0“ und allen Voxeln des Porenraums der Wert „1“ zugeordnet.

¹ In diesem Fall nach „Upper Otsu“, bei welchem automatisch der Bereich zwischen dem Otsu-Schwellenwert und dem maximalen Datenwert festgelegt wird [225]. Folglich werden alle Pixel ausgewählt, dessen Intensität dem Otsu Schwellenwert entspricht oder größer als dieser ist.

5.2 Unterteilung des Porenraums in einzelne Poren

Für die spätere Charakterisierung der Poren muss der segmentierte Porenraum nun in einzelne Poren unterteilt werden. Abbildung 5.2 zeigt das allgemeine Vorgehen. Zunächst wird mit einem Algorithmus eine Abstandskarte erstellt, welche den Abstand von jedem Pixel des Porenraums zur nächstgelegenen Faserpixel angibt. Durch die Abstandskarte können Porenschwerpunkte durch die Abstände ermittelt werden, welche als Marker, die sogenannten „Seeds“, verwendet werden. Bei der anschließenden Wasserscheidetransformation wachsen die „Seeds“ so lange an, bis sie auf eine andere Pore oder auf eine Faser stoßen. So kann der Porenraum in einzelne Poren unterteilt werden. Im Anschluss werden die Schnittflächen der Poren mit der Porenoberfläche verglichen und ggf. zusammengeschlossen, um die Unterteilung zu verbessern. Die Vorgehensweise orientiert sich an bisherigen Arbeiten (vgl. Kapitel 3.3), wurde jedoch selbst entwickelt.

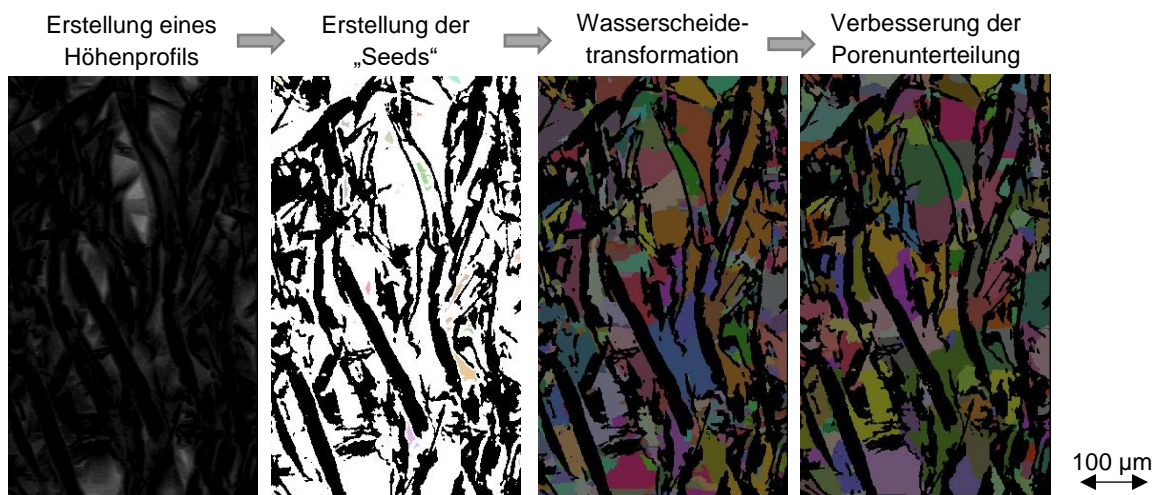


Abbildung 5.2: Allgemeines Vorgehen der Unterteilung des Porenraums.

Erstellung einer Abstandskarte

In einer Abstandskarte (engl. „Distance Map“) ist jedem Pixel, in diesem Falle des Porenraums, ein Abstand zugeordnet, welcher dieser Pixel zum nächstgelegenen Pixel einer Faser hat. Dies entspricht dem minimalen Abstand des Pixels des Porenraums zum Faserraum. Die Abstandskarte kann bildhaft als Höhenprofil dargestellt werden. Durch die Berechnung des Abstandes in alle drei Raumrichtungen ist die Berechnung der Abstandskarte mit dem in Dragonfly implementierten Tool rechenintensiv. Hier soll eine Methode vorgestellt werden, welche die Abstandskarte mit morphologischen Operationen erstellt und dadurch einen geringeren Rechenaufwand hat. Dadurch unterscheidet sich das Vorgehen auch zu dem in bisherigen Veröffentli-

chungen beschriebene Vorgehen. In diesen wird die Abstandskarte in der Regel über ein skelettiertes Bild und den Abstand zwischen dem Skelettarm und dem nächsten Faserpixel berechnet (vgl. Kapitel 3.3).

Die Methode setzt am Binärbild an, in welchem die Voxel des Faserraums den Wert „0“ und des Porenraums den Wert „1“ haben. Durch eine Erosion¹ (engl. „Erode“) wird der Porenraum um jeweils 1 reduziert. Die betroffenen Pixel bekommen den Wert „1“ zugeordnet. Die Ausgangsmatrix wird anschließend mit der modifizierten Matrix addiert. In dem entstandenen Bild haben die Fasern den Wert „0“, der Randbereich der Poren den Wert „1“ und der innere Raum der Poren den Wert „2“. Die Erosion der bisherigen Bilder und die Addition mit der durch Erosion modifizierten Bilder wird als Schleife wiederholt, bis die ursprüngliche Porenfläche vollständig reduziert ist. Das Ergebnis ist eine Abstandskarte. Abbildung 5.3 verdeutlicht das Vorgehen. Der entsprechende Python-Code befindet sich in Kapitel D.

Die Abstandskarte wird hier in Schritten von jeweils drei Pixeln erstellt, da bei Dragonfly die Erosion nur mit minimal drei Pixeln möglich ist. Um die Reduzierung um ein Pixel zu ermöglichen, können die Binärbilder um drei vergrößert² und der Maßstab angepasst werden. Dadurch erhöht sich die Anzahl der Pixel sowie des Speicherplatzes um den Faktor 27 (3^3), jedoch bleibt der Abstand maßstabsgetreu. Aufgrund der erhöhten Rechenzeit wurde dies hier jedoch nicht durchgeführt.

¹ Mit Kernel Size 3 und Filtermaskendimension 2D(Z).

² Mit der Interpolation „nearest“.

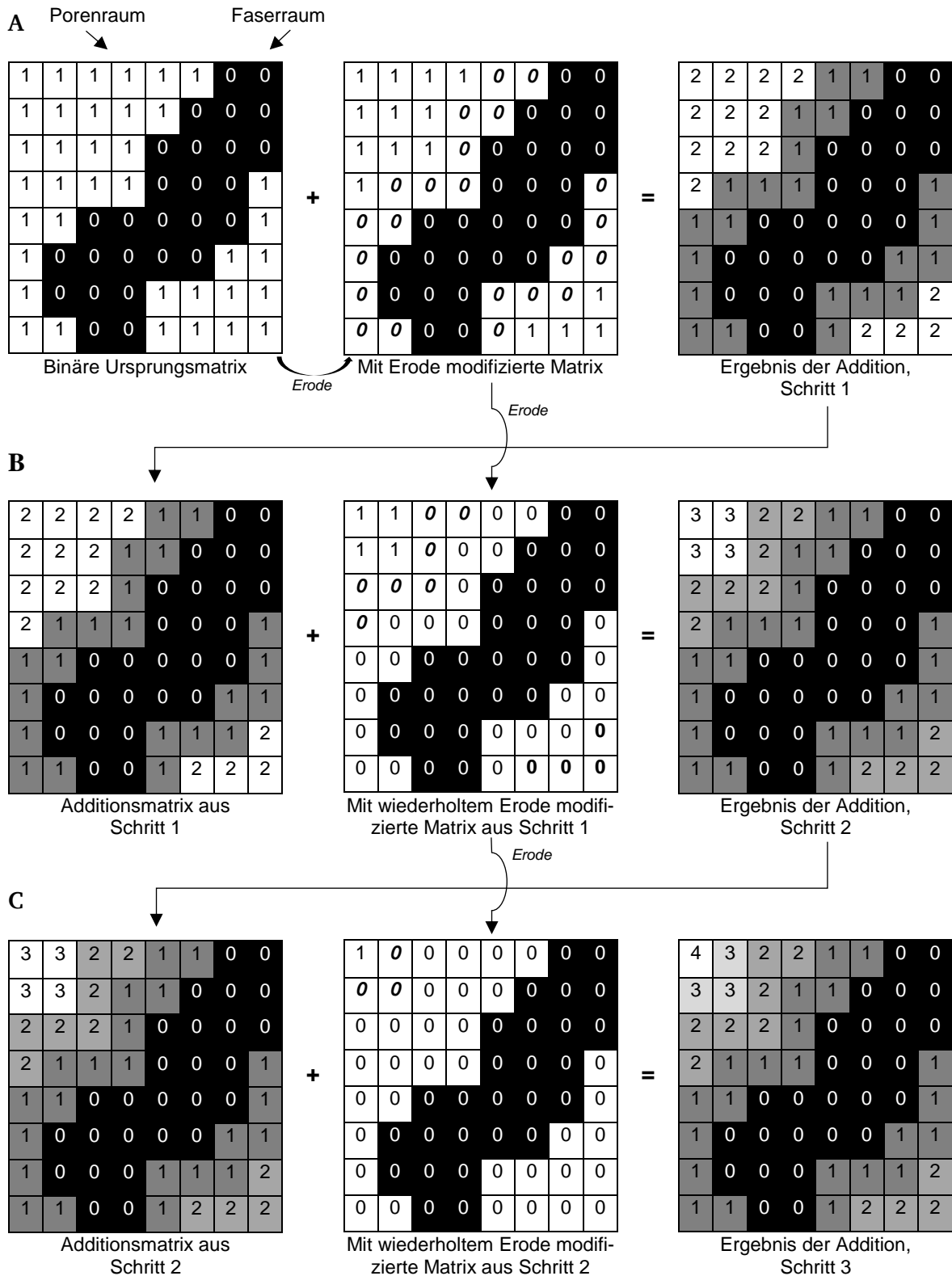


Abbildung 5.3: Schema zur Erstellung der Abstandskarte. **A** Im ersten Schritt werden die binäre Ursprungsmatrix und die mit Erode modifizierte Matrix addiert. Dadurch erhalten alle Pixel mit Abstand 1 zum Faserraum den Wert „1“, alle mit größerem Abstand den Wert „2“. **B** Im zweiten Schritt wird die zuvor erstellte Matrix mit einer erneut Erode-modifizierten Matrix addiert. Dadurch erhalten alle Pixel mit Abstand 2 zum Faserraum den Wert „2“, alle mit größerem Abstand den Wert „3“. **C** Im dritten Schritt wiederholt sich das Vorgehen aus B, sodass alle Pixel den Wert „3“ erhalten, welche drei Pixel Abstand zum Faserraum haben. Pixel mit einem größeren Abstand erhalten den Wert „4“. Das Vorgehen wiederholt sich bis jedem Pixel der Wert des Abstandes zugeordnet wurde.

Erstellung der „Seeds“ und Wasserscheidetransformation

Die Porengröße in Papier unterscheidet sich erheblich innerhalb sowie zwischen den Papierproben. Dies macht die Definition der „Seeds“ schwierig. Um die große Bandbreite an Porengrößen abdecken zu können, werden mit der Abstandskarte sowie Schwellenwertsegmentierungen einzelne kleine Bereiche als „Seeds“ definiert, welche als Schwerpunkt der Poren detektiert wurden. Anschließend wird eine in Dragonfly implementierte Wasserscheidetransformation durchgeführt, wobei die durch die Abstandskarte individuell erstellten „Seeds“ so lange Voxel um Voxel wachsen, bis sie auf eine andere Pore aus einem anderen wachsenden „Seed“ oder auf eine Faser stoßen.

Eine weitere Möglichkeit für die Unterteilung des Porenraums in einzelne Poren durch eine Wasserscheidetransformation bietet OpenPNM [227], welches als Plug-In in Dragonfly genutzt werden kann. Die Wasserscheidetransformation von OpenPNM bildet jedoch die große Bandbreite der Porengrößenverteilung unzureichend ab, wodurch der Porenraum in ausschließlich kleine Poren unterteilt wird. Im Vergleich dazu kann die oben beschriebene Variante die Unterschiede in der Porengröße berücksichtigen, wie Abbildung 5.4 verdeutlicht.



Abbildung 5.4: Vergleich der Porenraumunterteilung von **A** OpenPNM, **B** dem im Kapitel beschriebenen Algorithmus zur Porenraumtrennung und **C** der verbesserten Porenunterteilung des Algorithmus nach drei Iterationsschleifen. 200 µm

Verbesserung der Porenunterteilung

Wie in Abbildung 5.4B zu sehen, entspricht die Unterteilung des Porenraums nicht der Unterteilung, wie sie manuell per Hand gemacht werden würde. Aus diesem Grund werden die Porenoberflächen im Rahmen einer Schleife, ausgehend von der größten Pore, mit den Schnittflächen zur jeweiligen Nachbarpore verglichen. Wenn die Schnittfläche mindestens ein Zehntel der Gesamtporenoberfläche beträgt, werden die zwei Poren zu einer vermengt. Wenn dies jedoch nicht der Fall ist, bleiben sie zwei einzelne Poren. Diese Schleife kann so oft wiederholt werden, bis die Bedingung für alle Poren erfüllt ist und sich keine Veränderung mehr ergibt. Das Ergebnis von drei Iterationsschleifen ist in Abbildung 5.4C zu sehen. Der dazugehörige Python-Code befindet sich in Kapitel D.

Als Bedingung zum Verbinden von Poren wurde kein fester Schwellenwert verwendet, wie es in anderen Veröffentlichungen beschrieben ist (vgl. Kapitel 3.3), da die große Varianz der Porengröße, -orientierung sowie -form ansonsten nicht beachtet werden kann. Eine relative Bedingung hat den Vorteil, dass der Zusammenschluss sowohl bei großen als auch bei kleinen Poren adäquat überprüft wird.

5.3 Beispielhafte Anwendung der Vorgehensweise

Für die CT-Analyse wurden vier Papierproben (vgl. Kapitel 4.3) gescannt. Der geringe Probenumfang ist dadurch bedingt, dass der Zugang zu einem μ CT-Gerät nur eingeschränkt möglich war. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die vier Proben. Weitere Informationen bzgl. der Probenherstellung sind in Kapitel 4.1 und 4.2 zu finden. Alle vier wurden nach der beschriebenen Methode mit je drei Iterationsschleifen beim Porenzusammenschluss bearbeitet. In Kapitel D sind weitere Informationen zu den genutzten Parametern angegeben. Im Anschluss können Papierkennwerte wie die Porosität ermittelt werden. Zudem können unter der Verwendung des getrennten Porenraums Informationen über die Porengröße (Durchmesser, Volumen, Oberfläche) sowie -orientierung (Phi und Theta, Seitenverhältnis, Rundheit) ermittelt werden. Eine genauere Beschreibung der Parameter befindet sich ebenfalls in Kapitel D.

Es ist zu beachten, dass die jeweiligen Ausschnitte ungefähr einen Bereich von $1,1 \times 0,6 \text{ mm}^2$ zeigen. Aufgrund der Inhomogenität im Papier muss dieser Ausschnitt nicht repräsentativ für die Papierprobe sein. Die bekannten Papierprüfungsmethoden, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, messen deutlich größere Bereiche des Papiers und geben einen Mittelwert für diesen an.

Tabelle 5.1: Spezifikationen der vier Papierproben, von welchen μ CT-Aufnahmen angefertigt wurden. Die Abkürzung „unfrakt.“ bezeichnet unfraktionierten Zellstoff, „spez.“ steht für spezifisch und SSD steht für die Sieb-Strahlgeschwindigkeitsdifferenz während der Herstellung mit der UD-Maschine. Zudem sind die (Mittel-) Werte der Porosität aus der CT-Analyse, der Quecksilberporosimetrie (MIP) mit dem Abstand zum Minimum und Maximum (Min/Max) sowie die ermittelte Porosität aus den Papierprüfungen (Dicke und flächenbezogene Masse) mit der Standardabweichung (SA) angegeben.

Nr.	spez. Mahlenergie in kWh/t	Fraktion	SSD in m/min	Porosität in %		
				CT	MIP (Min/Max)	Papier- prüfung (SA)
1	200	unfrakt.	80	56,0	57,0 ± 4,5	61,8 ± 0,7
2	200	F30	80	62,1	65,6 ± 0,9	65,7 ± 0,6
3	0	unfrakt.	80	60,4	77,6 ± 0,1	71,3 ± 0,5
4	200	unfrakt.	isotrop	52,2	64,8 ± 0,0	60,4 ± 1,6

Porosität

Aus dem segmentierten Binärbild kann bereits die Porosität bestimmt werden. Die Porosität ist die Voxelanzahl des Porenraums durch die Gesamtanzahl aller Voxel (vgl. Defrenne *et al.* [34]).

Tabelle 5.1 zeigt den Vergleich der Porositäten aus der CT-Analyse, der Quecksilberporosimetrie (MIP) sowie den klassischen Papierprüfungen. Die Probe 1 aus gemahlene Fasern weist eine CT-Porosität von 56,0 % auf. Die Porosität ist kleiner als die Porosität der Probe 3 aus ungemahlene Fasern mit 60,4 % wie auch kleiner als die Porosität aus Probe 2 mit fraktionierten Fasern, was beides den Erwartungen entspricht (siehe Kapitel 6.1.1 und 6.1.2). Die Proben 1 und 4 unterscheiden sich in ihrer Faserorientierung, welche keinen bzw. einen kleinen Einfluss auf die Porosität hat (vgl. Kapitel 6.2.1). Die ermittelte Porosität aus den CT-Aufnahmen unterscheidet sich jedoch (52,2 % bei Probe 4), wie es auch bei den gemessenen Werten aus der MIP, nicht aber aus den Papierprüfungen, der Fall ist. Die CT-Porosität der Proben 1 und 2 liegen in einem ähnlichen Bereich wie bei der MIP und bei den Papierprüfungen. Hingegen unterscheiden sich die Porosität aus dem CT von Probe 3 und 4 von denen aus der MIP sowie den Papierprüfungen. Dies liegt wahrscheinlich an dem Unterschied in der Dickenbestimmung und an der Größe der Prüfprobe.

Porengröße

Ein zentraler Aspekt ist die Auswertung der Porengrößenverteilung. Wie bei Sintorn *et al.* [35] (vgl. Kapitel 3.2.1) wird zur Berücksichtigung der Anisotropie kein dem Porenvolumen äquivalenter Kugeldurchmesser verwendet. Stattdessen wird als mittlerer Porendurchmesser der Mittelwert aus minimalem und maximalem Durchmesser verwendet.

Abbildung 5.5A zeigt die Dichtefunktionen der mittleren Porengrößenverteilungen der vier Proben. Es ist zu sehen, dass sich der mittlere Porendurchmesser der detektierten Poren im Bereich von ca. 1 bis 200 μm erstreckt. Die Probe von 200 kWh/t weist die meisten Poren im Bereich von ca. 20 μm auf. Im Vergleich dazu weist die Dichtefunktion der fraktionierten Probe sowie der ungemahlene Probe eine steilere Funktion auf. Es gibt weniger kleine Poren und auch der Mittelwert der Verteilung liegt weiter rechts, was den Erwartungen entspricht (vgl. Kapitel 6.1.1 und 6.1.2). In der isotropen Probe gibt es im Gegensatz zu den anderen drei Proben kaum Poren größer als 70 μm . Über dies hinaus zeigt das isotrope Papier hier zwei Hauptporendurchmesser, jeweils einen größeren und einen kleineren als die anisotrope, gemahlene Probe.

Die gewonnenen Dichteverteilungen der Porengrößenverteilung können mit den Messkurven der MIP verglichen werden (weitere Infos in Kapitel 6), wie Abbildung 5.5B sowie Abbildung D.1 zeigen. Beim Vergleich der (nicht normierten) Funktionen wird deutlich, dass es erhebliche Unterschiede in der ermittelten Porengrößenverteilung zwischen der CT-Analyse und der MIP gibt. So sind die Poren aus der CT-Analyse im Allgemeinen deutlich größer als aus der MIP, wie auch schon Defrenne *et al.* [34] beschreiben (vgl. Kapitel 3.3). Als Grund der Ursache vermuten die Autoren, dass die Auflösung der CT-Bilder mit 0,7 μm zu gering war (vgl. Kapitel 3.2.2).

Dies kann im Rahmen dieser Arbeit als Grund ausgeschlossen werden. Eine zu geringe Auflösung würde bedeuten, dass sehr kleine Poren nicht detektiert worden wären. Die Größeren hätten dann jedoch im gleichen Bereich wie bei der MIP liegen müssen. Aufgrund der vielen Ungenauigkeiten und Annahmen bei der MIP (siehe Kapitel 3.2.2), wie z. B. die Ermittlung des Poreneingangsdurchmessers, scheinen die Werte aus der CT-Analyse vertrauenswürdiger, wobei die Ungenauigkeit durch den kleinen Probenausschnitt beachtet werden muss.

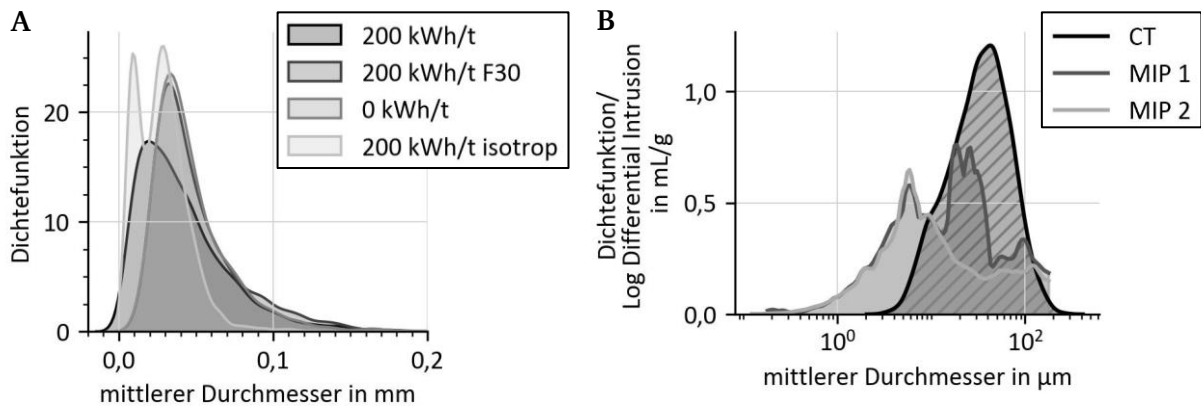


Abbildung 5.5: Die Dichtefunktionen der mittleren Porengrößenverteilungen. **A** Vergleich der vier Proben und **B** Vergleich von Probe 1 (200 kWh/t) mit der Quecksilberporosimetrie (MIP).

Das Porenvolumen sowie die Porenoberfläche zeigen über den mittleren Porendurchmesser aufgetragen den gleichen Trend (siehe Abbildung 5.6A sowie Abbildung D.2A). Poren mit kleinem Durchmesser haben ein geringes Porenvolumen sowie eine geringe Porenoberfläche. Mit steigendem Durchmesser nimmt auch die Vielfalt an möglichen Porenvolumen bzw. -oberflächen zu. Dies zeigt eine große Varianz in der Porenform bzw. in der -geometrie.

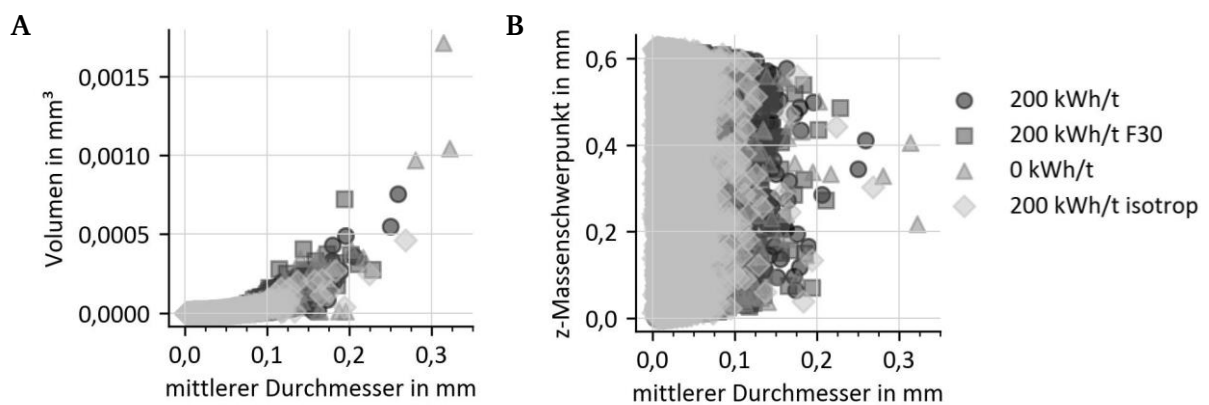


Abbildung 5.6: **A** Das Porenvolumen und **B** der z-Massenschwerpunkt über den mittleren Porendurchmesser.

Des Weiteren wird untersucht, ob es Auffälligkeiten der Porengrößenverteilung, dem Porenvolumen oder der -oberfläche in Abhängigkeit der z-Achse, also der Papierdicke, gibt. Jedoch kann kein Zusammenhang zwischen dem Schwerpunkt der Pore in z-Richtung mit den Kennwerten

erkannt werden. Es zeigt sich, dass der Schwerpunkt besonders großer Poren weiter von der Papieroberfläche entfernt ist (vgl. Abbildung 5.6B). Dies wäre nur nicht der Fall, wenn es sich um extrem flache Poren handelt und ist folglich logisch.

Porenorientierung

Ein zentraler Bestandteil dieser Thesis liegt in der Beurteilung der Porenorientierung. Diesbezüglich wurden verschiedene Parameter untersucht. Zum einen können die Winkel Phi und Theta verwendet werden. Der Winkel Phi beschreibt die Orientierung der längsten Achse in z-Richtung. Demnach steht eine Pore mit einem großen Phi senkrecht im Papier, wohingegen eine Pore mit kleinem Phi in der x-y-Ebene liegt. Hingegen beschreibt der Winkel Theta die Orientierung innerhalb der x-y-Ebene. Theta-Werte im Bereich von 0° beschreiben eine Ausrichtung in x-Richtung und Werte im Bereich von $\pm 180^\circ$ eine Ausrichtung in y-Richtung. Die Hauptfaserrichtung bei den Aufnahmen der orientierten Papiere zeigt in y-Richtung.

Bei Poren kleiner als $100\ \mu\text{m}$ weisen die Poren eine große Varianz im Parameter Phi auf. Folglich ist die Orientierung der Poren bzw. von dessen längsten Achse in z-Richtung in diesem Bereich unabhängig von der Größe, wie Abbildung 5.7A und Abbildung D.3 verdeutlichen. Der Grund liegt vermutlich darin, dass kleine Poren relativ kugelig sind und keine klare Orientierung aufweisen. Bei den größeren Poren ist Phi tendenziell klein und die längste Achse demnach entlang der x-y-Ebene ausgerichtet. Dies ist bei Papier zu erwarten, da die Fasern tendenziell in der x-y-Ebene liegen (vgl. Kapitel 3.1.1). Die Probe aus gemahlene Fasern (Probe 1) und aus den gemahlene, fraktionierten Fasern (Probe 2) weisen vermehrt Poren größer als $100\ \mu\text{m}$ auf, welche einen kleinen Wert für Phi haben. Folglich liegen bei diesen zwei Proben insbesondere die großen Poren in der x-y-Ebene. Die isotrope Papierprobe (Probe 4) hingegen hat sehr wenige Poren in diesem Bereich, jedoch weisen die wenigen auch große Werte vom Winkel Phi auf (vgl. Abbildung D.3).

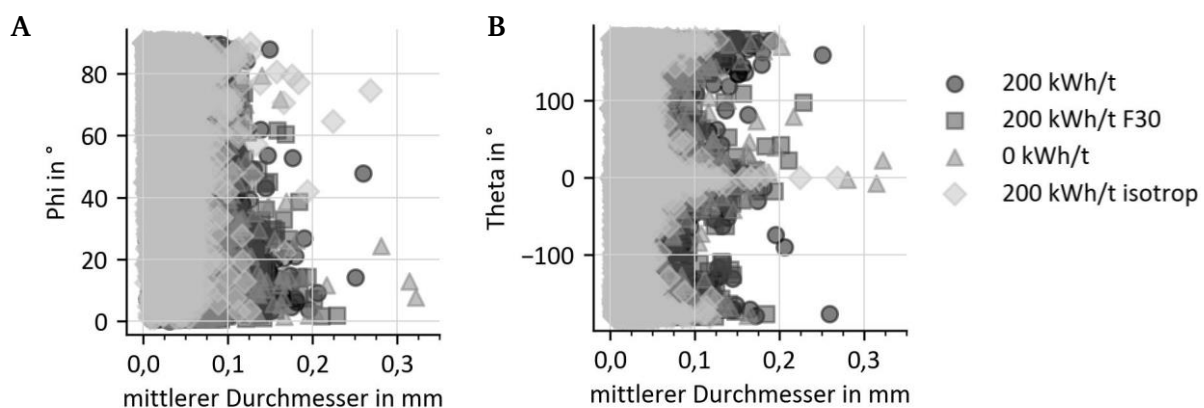


Abbildung 5.7: Winkel **A** Phi und **B** Theta über den mittleren Porendurchmesser.

Bei der Betrachtung des Kennwertes Theta ist in Abbildung 5.7B sowie Abbildung D.4 zu erkennen, dass die Poren gehäuft Werte ca. um den Winkel 0° bzw. $\pm 180^\circ$ haben, insbesondere im Bereich über $50 \mu\text{m}$. Dies spricht dafür, dass die Hauptorientierung der Poren in Richtung der x- oder y-Achsen verläuft.

Ein weiterer Kennwert ist das Seitenverhältnis (engl. „Aspect Ratio“), welches das proportionale Verhältnis zwischen dem kleinsten und dem größten Eigenwert für die Trägheitseigenvektoren beschreibt. Eine ideale Kugel hat ein Seitenverhältnis von 1, wohingegen ein idealer Stab ein Seitenverhältnis von 0 hat. Beim Vergleich des Seitenverhältnisses über den mittleren Porendurchmesser in Abbildung 5.8A sowie Abbildung D.5 zeigt sich, dass mit steigendem Porendurchmesser das maximal auftretende Seitenverhältnis sinkt. Folglich ähneln die großen Poren vom Aussehen her eher einem Stab als einer Kugel. Dabei handelt es sich vermutlich um Poren, welche entlang einer Faser orientiert sind. Bei den kleinen Poren ist die Varianz des Seitenverhältnisses groß.

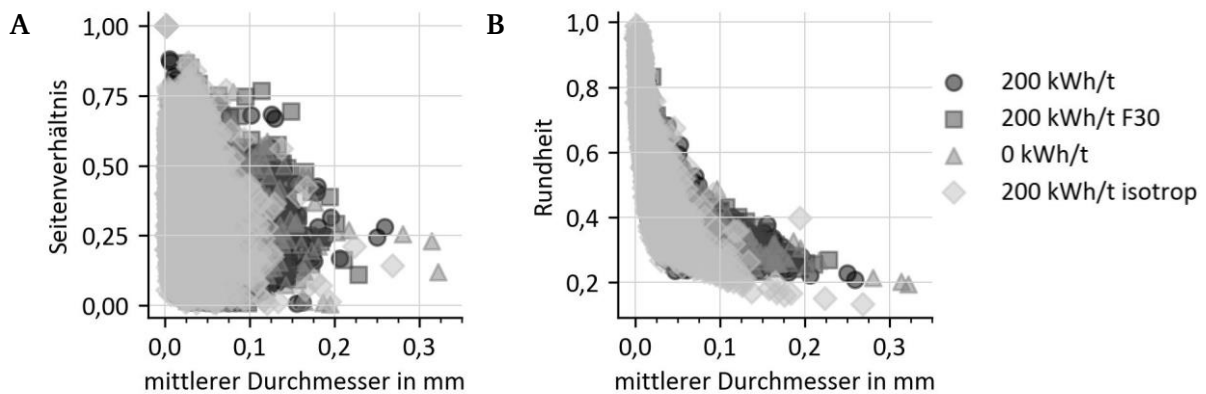


Abbildung 5.8: **A** Das Seitenverhältnis und **B** die Rundheit über den mittleren Porendurchmesser.

Der letzte betrachtete Parameter ist ein Maß für die „Kugeligkeit“, die sogenannte Rundheit (engl. „Sphericity“). Es ist eine annähernd exponentielle Abnahme zwischen der Rundheit und dem mittleren Porendurchmesser zu erkennen (vgl. Abbildung 5.8B und Abbildung D.6). Die Rundheit für Poren über ca. $150 \mu\text{m}$ ist nicht größer als 0,4. Vereinfacht nimmt die Rundheit der Poren mit steigendem Durchmesser ab. Bei der Betrachtung der Rundheit über dem Verhältnis des Porenvolumens zur Porenoberfläche (siehe Abbildung D.2B) ähnelt das Streudiagramm einem Dreieck, wobei es keine Werte in der rechten oberen Hälfte gibt, also keine Poren mit großer Rundheit und großem Verhältnis von Porenvolumen zur Porenoberfläche, wie es bei der Betrachtung des mittleren Porendurchmessers der Fall ist. Bei der isotropen Probe gibt es kaum Werte über $2,5 \mu\text{m}$ für das Verhältnis Porenvolumen/-oberfläche. Bei den anderen drei Proben kann das Verhältnis Werte bis $5 \mu\text{m}$ annehmen. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass es bei der isotropen Pore vergleichsweise keine großen Poren gibt.

Zusammenfassung

Bei allen vier Proben kann die entwickelte Methode angewendet werden. Die gewonnenen Informationen über die Porengrößenverteilungen sowie Porenorientierungen stimmen mit den Erwartungen aus dem Stand des Wissens überein und die Trends sind logisch nachvollziehbar. Jedoch sind in den absoluten Werten Unterschiede zu den klassischen Papierprüfungen zu erkennen. Dies liegt wahrscheinlich an den unterschiedlichen Messverfahren, der verwendeten Probengröße sowie der Probenanzahl. So liegen pro Probe nur eine CT-Aufnahme vor, welche ungefähr einen Bereich von $1,1 \times 0,6 \text{ mm}^2$ umfasst, was nicht repräsentativ für das Papier sein muss. Es gilt stets zu beachten, dass aufgrund des irregulären Porenraums in Papier die Definition von einzelnen Poren schwierig ist und stark von der jeweiligen Definition abhängig ist. Auch die optische Überprüfung ist aufgrund des Dreidimensionalen schwierig. Ein Vorteil ist jedoch, dass mit den CT-Aufnahmen sehr viele Erkenntnisse über die Poreneigenschaften analysiert werden können und optisch dargestellt und überprüft werden können.

Zu den wichtigsten Erkenntnissen über die Zusammenhänge der Poreneigenschaften aus diesem Kapitel gehören die Unterschiede in der Porengrößenverteilung zwischen den Proben, eine längliche Porengeometrie bei größeren Poren und die Erkenntnis, dass keine klare Porenorientierung in Richtung der Hauptfasern gezeigt werden kann.

In weiteren Arbeiten könnte der Porenzusammenschluss weiter optimiert werden. In dieser Arbeit war die Bedingung für einen Porenzusammenschluss, dass die Schnittfläche mindestens ein Zehntel der Gesamtporenoberfläche beträgt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieses Kriterium, insbesondere für den Zusammenschluss zweier länglicher Poren, nicht ausreichend ist.

6 Beeinflussung des Porenraums und des Wassertransports

Damit Papiere mit definierten Eigenschaften hergestellt werden können, muss der Zusammenhang zwischen den Faser- und Papiereigenschaften sowie den Herstellungsparametern bekannt sein. In den folgenden Versuchen wurden vier Zellstoffe verwendet, welche durch Mahlung und Fraktionierung modifiziert wurden (vgl. Kapitel 6.1). Des Weiteren wurden die Herstellungsparameter variiert, in dem isotrope sowie orientierte Papiere mit unterschiedlichen Orientierungsgraden (vgl. Kapitel 6.2.1) produziert wurden. Ferner wurde den Fasersuspensionen während der Papierherstellung Feinstoffe dazugegeben, um dessen Einfluss zu analysieren (vgl. Kapitel 6.2.2). Die behandelten Fasern wurden anhand einer Faseranalyse untersucht. Bei den hergestellten Papieren wurden die Dicke, die flächenbezogene Masse, ggf. die Faserorientierung sowie der Wassertransport in Form eines Steigtests gemessen. Für ausgewählte Proben wurden über dies hinaus Quecksilberporosimetrie-Messungen sowie Mikroskopaufnahmen der Papieroberfläche angefertigt. Am Ende jedes Kapitels findet sich eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse. Im Rahmen der statistischen Versuchsauswertung wurde die Software DesignExpert (V13, Windows, Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) verwendet.

6.1 Faservorbehandlung

Dieses Kapitel behandelt die Veränderung der Faser- sowie folglich der Papiereigenschaften durch die Mahlung und Fraktionierung der Fasern.

6.1.1 Mahlung

Zur Untersuchung des Einflusses der Mahlung auf die Papiereigenschaften werden orientierte Papiere mit einer SSD von 80 m/min aus NBSK, Birke, EuSa und Linters hergestellt, welche mit einer spezifischen Mahlenergie von 0, 50, 100, 150 und 200 kWh/t gemahlen wurden. Abbildung 6.1 illustriert das Vorgehen.

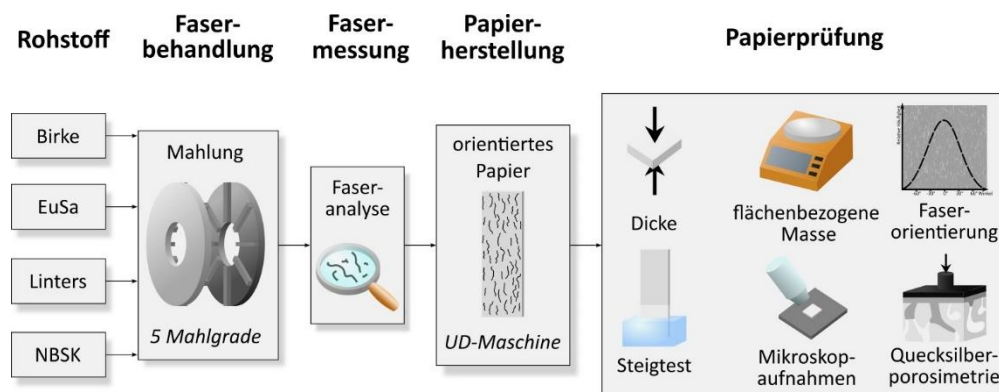


Abbildung 6.1: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung des Einflusses der Mahlung.

Es wird erwartet, dass die Fasern durch die Mahlung flexibler, fibrillierter und ggf. kürzer werden. Der Faserdurchmesser sollte unverändert bleiben. Die Faserorientierung wird vermutlich mit steigender spezifischer Mahlenergie sinken, da sich steife Fasern mit einem geringen Curl durch Rotation in Strömungsrichtung ausrichten (vgl. Kapitel 3.6). Auch die Porosität sollte mit steigender spezifischer Mahlenergie sinken, da flexible Fasern sich kompakter aneinanderlegen können. Folglich steigt die scheinbare Dichte mit zunehmender Faserorientierung (vgl. Kapitel 3.6). Dadurch nehmen der Porenraum sowie der mittlere Porendurchmesser ab (vgl. Kapitel 3.5). Aufgrund des geringeren Porenraums, der Oberflächenfibrillierung und der zunehmenden Feinstoffe sollte Wasser mit steigender spezifischer Mahlenergie langsamer durch das Papier fließen (vgl. Kapitel 3.7.3).

Faser- und Zellstoffigenschaften

Tabelle 6.1 gibt den Entwässerungswiderstand in SR für die gemahlene Zellstoffe an. Der Entwässerungswiderstand steigt mit zunehmender spezifischer Mahlenergie an. Die ungemahlene Zellstoffe haben einen Entwässerungswiderstand im Bereich von 13 bis 16 SR. Nach der Mahlung mit 200 kWh/t steigt der Entwässerungswiderstand bei NBSK auf ca. 26 SR und bei den anderen Zellstoffen auf ca. 40 bis 46 SR an.

Tabelle 6.1: Entwässerungswiderstand in SR für die Zellstoffe mit unterschiedlichen spezifischen Mahlenergien, MW = Mittelwert, SA = Standardabweichung.

spezifische- Mahlenergie	Birke		EuSa		Linters		NBSK	
	MW	SA	MW	SA	MW	SA	MW	SA
0 kWh/t	14,5	1,0	16,0	1,0	13,5	0,5	13,5	1,0
50 kWh/t	18,5	0,5	21,5	0,5	17,0	1,5	15,0	0,5
100 kWh/t	26,0	1,5	26,0	2,0	22,5	1,0	17,0	1,0
150 kWh/t	34,0	4,5	34,0	0,5	31,0	0,5	22,0	1,5
200 kWh/t	45,5	4,0	41,5	0,5	40,0	1,5	26,0	1,5

Den Einfluss der Faservorbehandlung auf die Fasern durch die spezifische Mahlenergie kann weiterhin durch eine Faseranalyse betrachtet werden. Der Anteil der Faserfraktionen unterscheidet sich je nach Zellstoff und Mahlenergie, wie Abbildung 6.2 verdeutlicht. So ist der Anteil der Faserlängenfraktion 0,6 – 1,2 mm bei ungemahlener Birke und EuSa mit ca. 55 bzw. 69 % anteilig am größten. Bei ungemahlenem NBSK hingegen ist die Längenfraktion 2,0 – 3,2 mm mit ungefähr 36 % am größten. Die Standardabweichung der Messung ist kleiner als 1 % mit Ausnahme von ungemahlenem NBSK. Dort beträgt die größte Abweichung 3 %. Zusammengefasst hat NBSK einen hohen Anteil an Langfasern, wohingegen Birke, EuSa und Linters überwiegend aus Kurzfasern bestehen. Durch die Mahlung nimmt der Anteil der Längenfraktionen

der Kurzfasern zu. Die mittlere Faserlänge nimmt dementsprechend mit zunehmender Mahlung wie zu erwarten leicht ab (vgl. Kapitel 3.4.2).

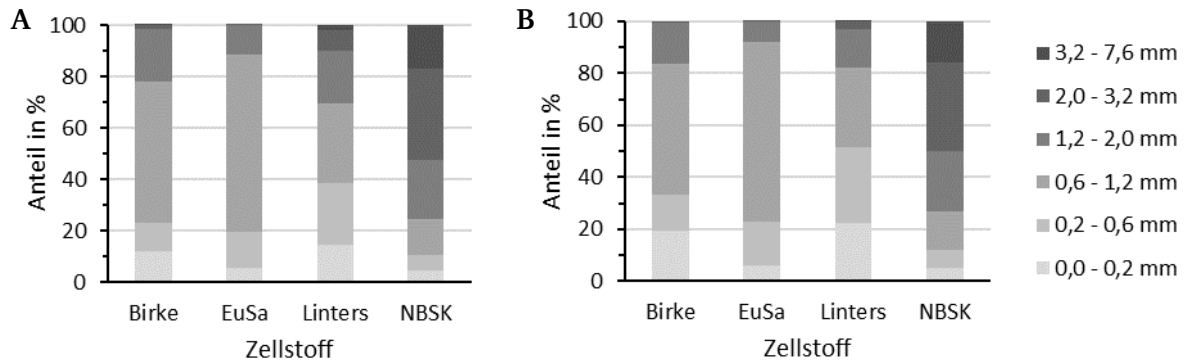


Abbildung 6.2: Anteile der gemessenen Faserfraktionen mit einer Faseranalyse für die vier Zellstoffe für **A** 0 kWh/t und **B** 200 kWh/t.

Der gemessene Faserdurchmesser im gequollenen Zustand verändert sich durch die Mahlung näherungsweise nicht. Der mittlere Faserdurchmesser mit Angabe der Abweichung zum maximalen und minimalen Wert von allen Mahlenergien ist $20,6^{+0,5}_{-0,3} \mu\text{m}$ bei Birke, $11,9^{+0,1}_{-0,1} \mu\text{m}$ bei EuSa, $24,2^{+0,3}_{-0,4} \mu\text{m}$ bei Linters und $18,9^{+0,3}_{-0,6} \mu\text{m}$ bei NBSK. Die Fibrillierung steigt im betrachteten Bereich je nach Zellstoff näherungsweise linear mit der Mahlung an. Der Anstieg ist für Birke (Steigung = $0,004 \text{ \%/kWh}^{-1}$, $R^2 = 0,930$) sowie Linters (Steigung = $0,004 \text{ \%/kWh}^{-1}$, $R^2 = 0,923$) näherungsweise linear. Bei EuSa (Steigung = $0,001 \text{ \%/kWh}^{-1}$, $R^2 = 0,152$) und NBSK (Steigung = $0,004 \text{ \%/kWh}^{-1}$, $R^2 = 0,758$) hingegen kann kein deutlicher linearer Anstieg beobachtet werden, wie Abbildung 6.3A verdeutlicht. Die Fibrillierung der Lintersfasern ist vergleichsweise groß. Der Curl sinkt wie erwartet (vgl. Kapitel 3.4.2) mit steigender spezifischer Mahlenergie, wobei die größte Veränderung zu Beginn stattfindet (vgl. Abbildung 6.3B). NBSK hat den höchsten Curl und Birke den geringsten.

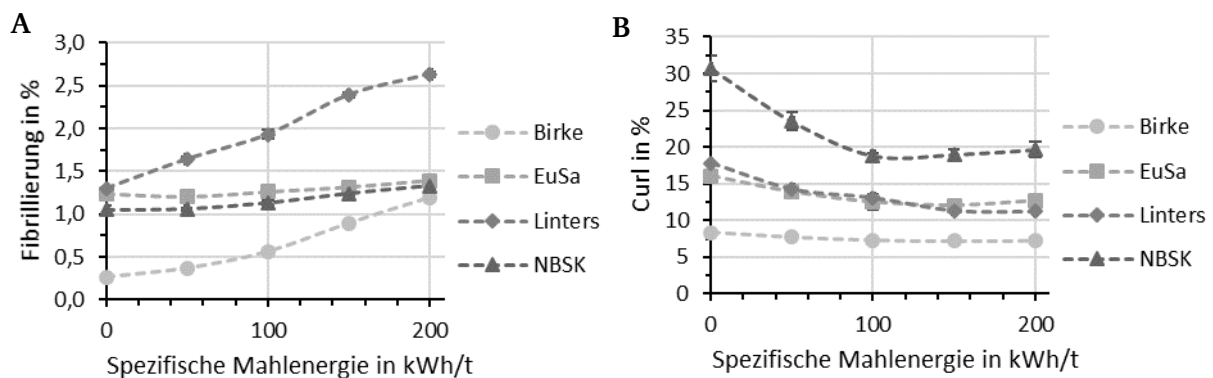


Abbildung 6.3: Veränderung **A** der Fibrillierung und **B** des Curls über die spezifische Mahlenergie für vier Zellstoffe. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Faserorientierung

Für die Messung der Faserorientierung in den orientierten Papieren wurden angefärbte Fasern in die Fasersuspension gegeben (vgl. Kapitel 4.2). Es handelt sich um die jeweils gleichen Fasern wie in der übrigen Suspension. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, steigt der Faserorientierungsgrad κ vermutlich mit sinkender Faserlänge und ist daher wahrscheinlich nicht unabhängig von der Faserlänge. Da die Faserlängen der Zellstoffe variieren, kann der Faserorientierungsgrad κ folglich nur schwer zwischen den Zellstoffen verglichen werden. Die Faserlänge nimmt mit Zunahme der spezifischen Mahlenergie nur leicht ab, sodass hier eingeschränkte Aussagen über die Entwicklung des Faserorientierungsgrads κ durch die Mahlung innerhalb eines Zellstoffs möglich sind. Ein alternatives Vorgehen wird in Kapitel G erläutert.

Abbildung 6.4 gibt den Faserorientierungsgrad κ für die unterschiedlichen Zellstoffe und Mahlenergien an. Wie Götzinger [4] bereits beschrieben hat und hier bestätigt werden kann, ist der Parameter κ in der Regel für die Siebseite größer als für die Oberseite. Das liegt daran, dass sich während der Papierherstellung die Entwässerung mit zunehmender Dicke des Papiervlies verschlechtert, sodass die Faserorientierung abnimmt (vgl. Kapitel 3.6.1).

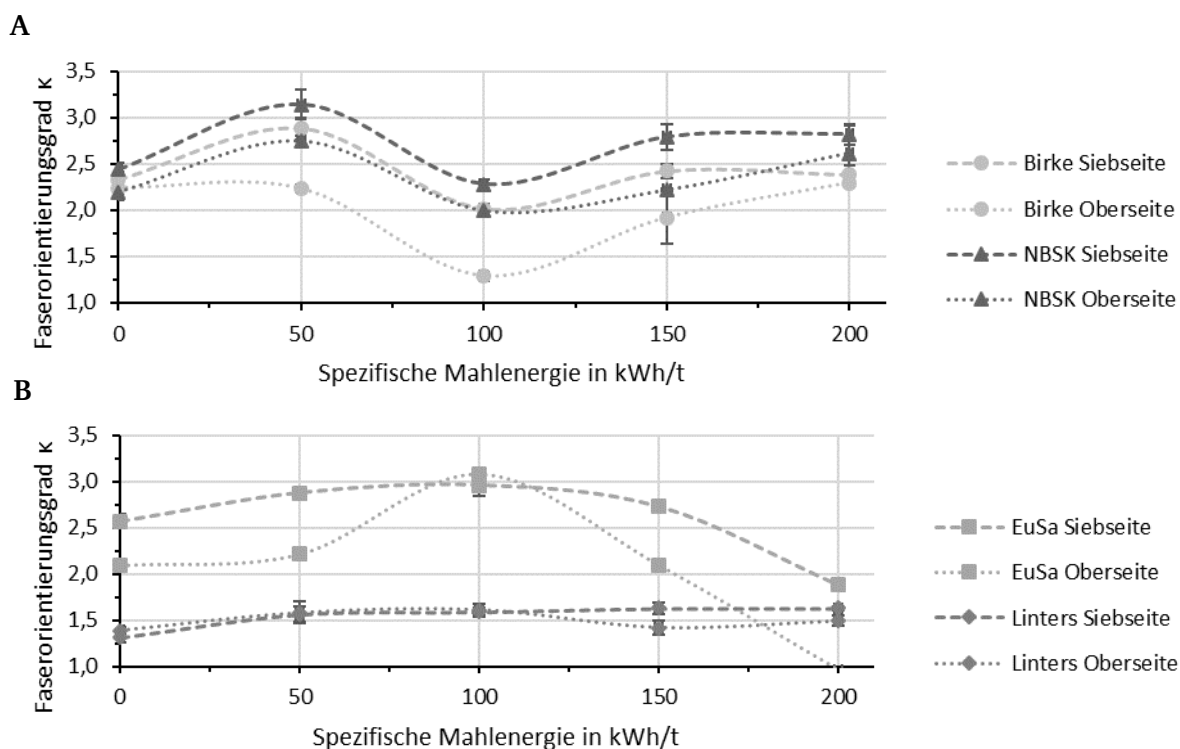


Abbildung 6.4: Faserorientierungsgrad κ über die spezifische Mahlenergie für **A** Birke und NBSK sowie **B** EuSa und Linters, jeweils die Sieb- und Oberseite. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Aus der Abbildung geht zudem hervor, dass sich der Faserorientierungsgrad κ für die unterschiedlichen Zellstoffe unterscheidet. Es ist anzunehmen, dass dies auf Unterschiede in der Faserlänge zurückzuführen ist. Insbesondere ist der Faserorientierungsgrad κ für Linters

klein. Dies könnte daran liegen, dass die Faserlängenverteilung bei Linters breit gestreut ist. Es kann kein klarer Trend des Faserorientierungsgrads κ mit der spezifischen Mahlenergie erkannt werden, was jedoch wie beschrieben am Messverfahren liegen könnte.

Es wurden bewusst die gleichen Fasern wie in der restlichen Fasersuspension angefärbt, um bei den angefärbten Fasern das gleiche Orientierungsverhalten wie bei den umliegenden Fasern zu erhalten, wie es auch in der Literatur empfohlen wird (vgl. Naito [228]). Um den Faserorientierungsgrad κ unabhängig von der Faserlänge zu erhalten, wurden zudem orientierte Papiere aus vier Zellstoffen mit einer spezifischen Mahlenergie von 0 und 200 kWh/t mit angefärbten, ungemahlene NBSK Fasern hergestellt. Bei diesen Papieren ist die Faserlängenverteilung der angefärbten Fasern gleich, sodass der Auswertalgorithmus die Faser folglich gleich auswertet. Jedoch können die angefärbten NBSK-Fasern ein anderes Orientierungsverhalten als die übrigen Fasern des Papiers aufweisen.

In Abbildung 6.5 ist der Vergleich des Faserorientierungsgrads κ von Papieren mit angefärbten NBSK-Fasern und angefärbten Fasern des jeweiligen Zellstoffs der Papierprobe zu sehen. Es wird deutlich, dass sich der Faserorientierungsgrad κ zwischen den gleichen Proben stark unterscheidet, je nachdem welche Fasern angefärbt sind. Bei Birke, EuSa und NBSK ist der Faserorientierungsgrad κ von Proben mit angefärbten NBSK-Fasern tendenziell kleiner als von Proben mit angefärbten Zellstoff-Fasern. Bei NBSK sind die Unterschiede klein, da es sich um den gleichen Zellstofftyp handelt. Bei Linters hingegen ist der Trend gegenläufig. Die Varianz ist tendenziell bei den Proben mit angefärbten NBSK-Fasern größer als bei den Proben aus Zellstoff-Fasern. Bei der Betrachtung des Faserorientierungsgrads κ mit angefärbten NBSK-Fasern scheint es, als ob NBSK und Linters eine hohe Faserorientierung haben und Birke und EuSa eine vergleichsweise geringe. Bei der Betrachtung von nur zwei Mahlpunkten ist ein Abfall in der Faserorientierung durch die Mahlung zu erkennen. Die Fasern werden durch die Mahlung flexibler, wodurch sie sich durch Biegung und nicht durch Rotation im Scherfeld ausrichten, was zu einer verringerten Faserorientierung im Papier führen könnte (vgl. Kapitel 3.4.2 und 3.6).

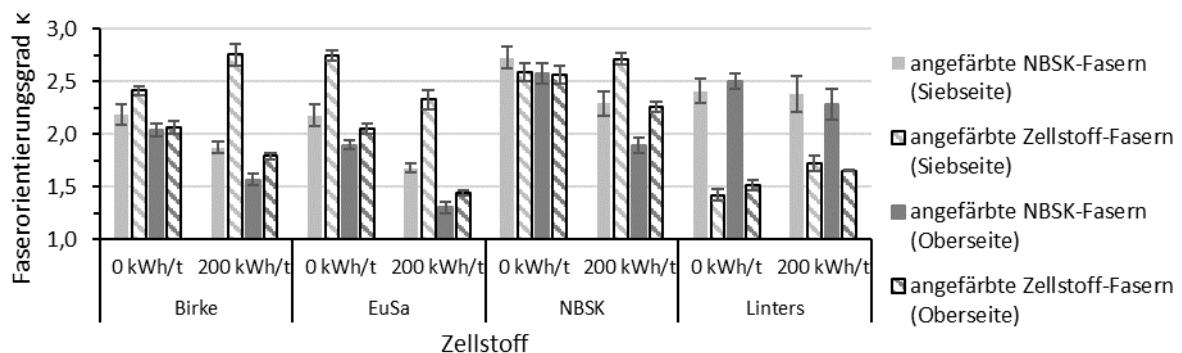


Abbildung 6.5: Vergleich des Faserorientierungsgrads κ von Papieren mit angefärbten NBSK-Fasern und angefärbten Fasern des jeweiligen Zellstoffs der Papierprobe. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Porosität und Porenstruktur

Abbildung 6.6A zeigt die Veränderung der spezifischen Porosität durch die Zunahme der spezifischen Mahlenergie. Die Papiere aus Linters weisen die höchste Porosität auf. Tendenziell, jedoch nicht eindeutig, nimmt die Porosität mit der Zunahme der spezifischen Mahlenergie leicht ab. In einem linearen, statistischen Modell¹ kann die Porosität aus den hier betrachteten Werten sehr gut mit den Parametern Zellstoff und spezifischer Mahlenergie modelliert werden. Folglich haben die zwei Parameter einen großen Einfluss auf die Porosität. Durch Ergänzung des Faserorientierungsparameters κ kann das Modell nicht verbessert werden. Hierbei muss beachtet werden, dass die flächenbezogene Masse bei den Proben konstant gehalten wurde.

Ferner nimmt der mittlere Porendurchmesser ebenfalls tendenziell mit zunehmender spezifischer Mahlenergie ab (vgl. Abbildung 6.6B). Hierbei ist anzumerken, dass sich die zwei Messwerte von 200 kWh/t unterscheiden und dadurch der Fehlerbalken groß ist.

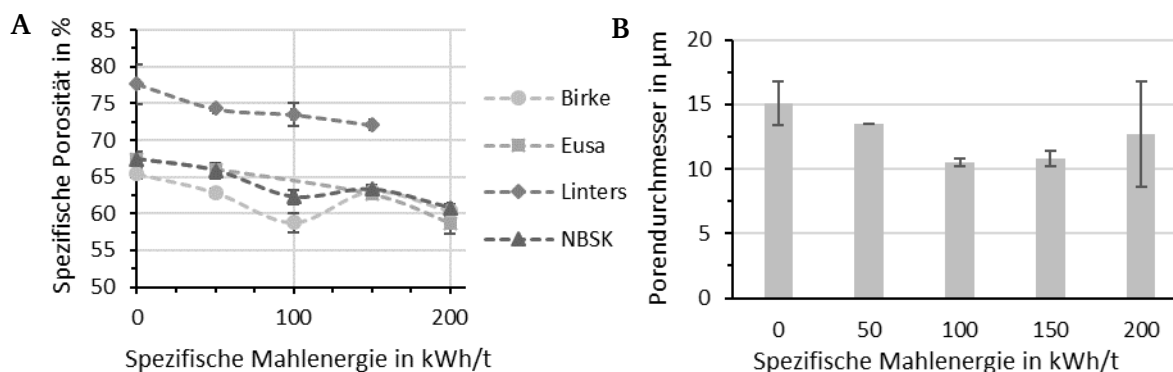


Abbildung 6.6: **A** Spezifische Porosität über die spezifische Mahlenergie. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. **B** Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion von NBSK für die unterschiedlichen Mahlenergien. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an.

Der Grund für die Unterschiede im mittleren Porendurchmesser bei NBSK 200 kWh/t können in der Porengrößenverteilung in Abbildung 6.7 gesehen werden. Bei der einen Messung wurden auffällig viele Poren im Bereich von 10 bis 30 μm detektiert, was unüblich für diese Probenspezifikation ist. Bei den übrigen Proben ist erkennbar, dass sich die Porengrößenverteilung mit zunehmender spezifischer Mahlenergie in Richtung der kleineren Poren verschiebt und insbesondere das Porenvolumen abnimmt.

¹ Erstellt mit DesignExpert, $p < 0,0001$, $F = 23,01$, Standardabweichung = 1,7, Mittelwert = 67,04, $R^2 = 0,92$.

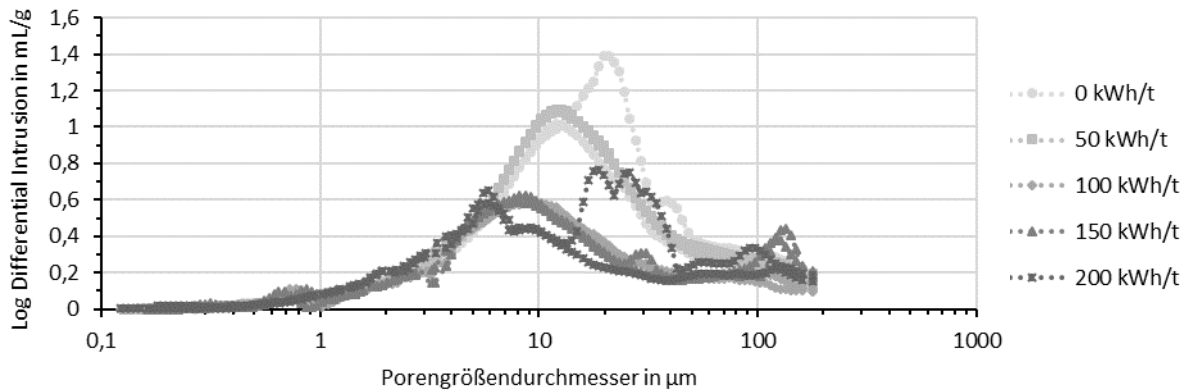


Abbildung 6.7: Mit der Quecksilberporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung von NBSK mit unterschiedlichen spezifischen Mahlenergien.

Flüssigkeitstransport

Zur Bestimmung der Steigrate wurde der Pyramidentest durchgeführt. In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse zu sehen. Es wird erkenntlich, dass die Steigrate mit steigender spezifischer Mahlenergie tendenziell sinkt. Durch die Papierproben von Linters fließt das Wasser vergleichsweise am schnellsten durch. Das Wasser fließt entlang der Hauptfaserorientierung (MD) schneller als quer dazu (CD). Der Unterschied zwischen MD und CD liegt im Mittel bei 27 %, wobei die kleinste Abweichung 5 % (EuSa, 0 kWh/t) und die größte Abweichung 68 % (Birke, 100 kWh/t) beträgt.

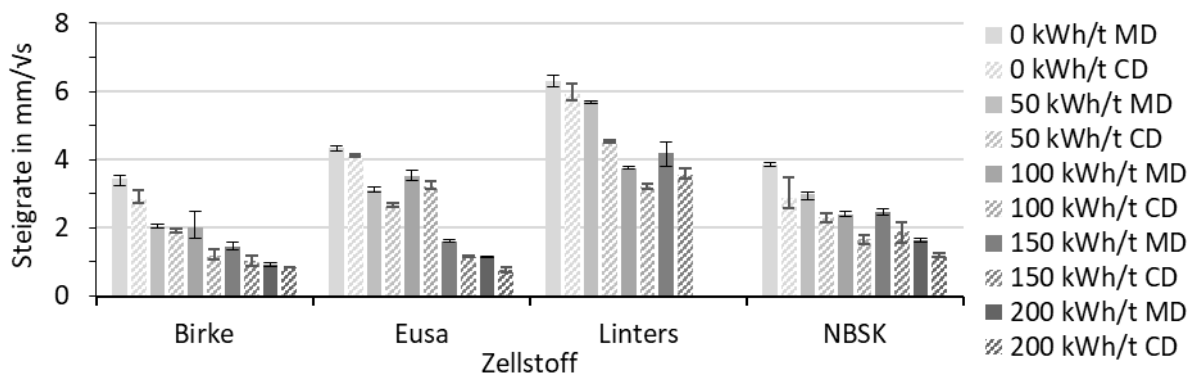


Abbildung 6.8: Steigrate von Papierproben mit unterschiedlichen spezifischen Mahlenergien. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an.

Es ergibt sich die Frage, welche Parameter den größten Einfluss auf die Steigrate haben. Bei der Betrachtung der Korrelationen zeigt sich eine schwache Korrelation der Porosität zur Steigrate in Faserrichtung von 0,44 sowie quer zur Faserrichtung von -0,38. Der Betrag der Korrelation ist höher als von den weiteren betrachteten Parametern. In einem linearen Modell kann die

Steigung mit der Porosität in MD¹ mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,60 (in CD² von 0,59) modelliert werden. Wie bereits erwähnt kann die Porosität durch die Parameter Zellstoff und Mahlenergie modelliert werden, sodass auch die Steigrate mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,66 in MD³ (0,64 in CD⁴) durch die zwei Parameter beschrieben werden kann. Es wird deutlich, dass die Steigrate nicht zufriedenstellend mit den hier betrachteten Parametern modelliert werden kann. Folglich gibt es weitere Einflussgrößen, welche hier nicht betrachtet wurden. In Anbetracht der Modelle, wie eine Flüssigkeit durch das Papier fließt (vgl. Kapitel 3.7.2), könnten es Parameter zur Beschreibung der Faseroberfläche wie z. B. die Faserrauigkeit oder das Quellvermögen sein.

Zusammenfassung

Durch die Mahlung werden die Fasern tendenziell kürzer und fibrillierter (vgl. Kapitel 3.4.2). Die Faserlängenverteilung unterscheidet sich zwischen den hier betrachteten vier Zellstoffen. Die Veränderung der Fasern durch die Mahlung wird bei der Betrachtung des Porenraums deutlich. Durch die Flexibilisierung der Fasern durch die Mahlung können sich die Fasern näher aneinanderlegen, wodurch die Porosität sinkt und der Porenraum kleiner wird, wie in den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie zu sehen (vgl. Kapitel 3.5). Zudem verschiebt sich die Porengrößenverteilung in Richtung der kleineren Poren. Leider kann mit der Quecksilberporosimetrie keine Aussage über die Orientierung der Poren getroffen werden. Demnach gelten die bereits bekannten Zusammenhänge auch für orientierte Papiere.

Es wurde erwartet, dass die Faserorientierung mit zunehmender spezifischer Mahlenergie abnimmt, da sich die Fasern aufgrund der höheren Flexibilität durch Biegung und nicht durch Rotation im Scherfeld ausrichten, was zu einer verringerten Faserorientierung im Papier führen könnte. Aufgrund von Problemen im Messverfahren kann die Entwicklung nur eingeschränkt bewertet werden, jedoch scheint sich die Vermutung zu bestätigen.

Das Wasser fließt parallel zur Faserhaupttrichtung ca. 27 % schneller als quer dazu. Dies bestätigt die Ergebnisse von Walji und MacDonald [163] (siehe Kapitel 3.7.2), welche einen Unterschied von 30 % angeben. Wie erwartet sinkt die Fließgeschwindigkeit mit steigender spezifischer Mahlenergie.

¹ Erstellt mit DesignExpert, p = 0,0004, F = 21,28, Standardabweichung = 0,97, Mittelwert = 3,1, R² = 0,60.

² Erstellt mit DesignExpert, p = 0,0005, F = 20,02, Standardabweichung = 0,93, Mittelwert = 2,68, R² = 0,59.

³ Erstellt mit DesignExpert, p = 0,0122, F = 5,34, Standardabweichung = 1,02, Mittelwert = 3,1, R² = 0,66.

⁴ Erstellt mit DesignExpert, p = 0,0165, F = 4,88, Standardabweichung = 0,98, Mittelwert = 32,68, R² = 0,64.

Es wird zudem deutlich, dass es einen großen Unterschied zwischen den Zellstoffen gibt und Linters beispielsweise die höchste spezifische Porosität und auch die höchsten Steigraten hat.

6.1.2 Fraktionierung

Ferner werden Papiere aus fraktionierten Fasern hergestellt und geprüft, wie Abbildung 6.9 darstellt. Dafür werden aus dem fraktionierten Zellstoff (vgl. Kapitel 4.1) orientierte Blätter mit einer SSD von 80 m/min hergestellt. Die Anteile der Fraktionen F30 bei EuSa und F200 von NBSK sowie Linters sind sehr klein, sodass die Menge an fraktioniertem Zellstoff nicht für eine Papierherstellung ausgereicht hat. Folglich konnten Papiere aus diesen Fraktionen nicht hergestellt werden (vgl. Tabelle C.2).

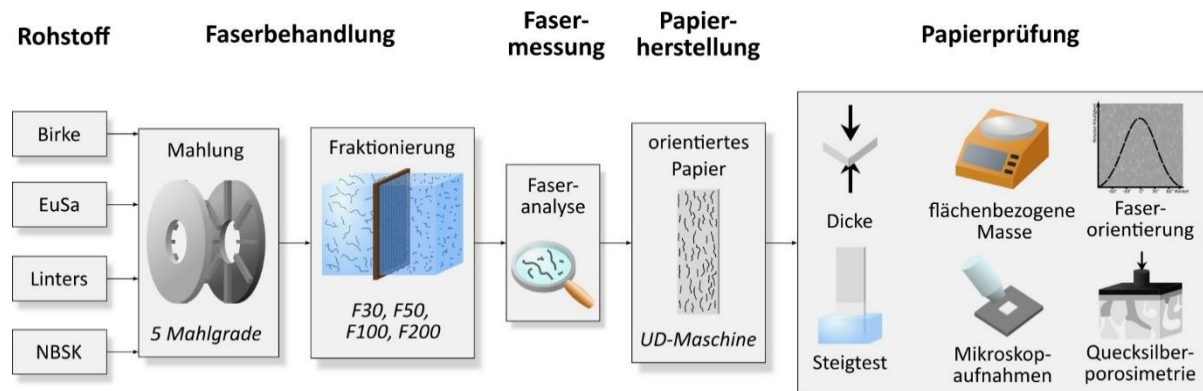


Abbildung 6.9: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung des Einflusses der Fraktionierung.

Es wird erwartet, dass die Langfaserfraktion eine höhere Faserorientierung aufgrund der Steifigkeit der Fasern hat (vgl. Kapitel 3.6). Aufgrund der Faserlänge und Flexibilität sollte die Porosität sowie der Porenraum für die Langfaserfraktion vergleichsweise groß und für die Kurzfasern klein sein. Folglich sollte Wasser durch Papier aus der Langfaserfraktion schneller fließen als durch Papiere aus der Kurzfasernfraktion.

Faser- und Zellstoffeigenschaften

Durch eine Faseranalyse kann analysiert werden, wie sich der Anteil der Fasern auf die Fraktionen verteilt. Abbildung 6.10 zeigt die Aufteilung der Faserlängenzusammensetzung innerhalb der massengewichteten fraktionierten sowie unfraktionierten Zellstoffe für 0 kWh/t und 200 kWh/t. Es wird deutlich, dass die unterschiedliche Faserlängenverteilung der vier Zellstoffe auch einen Einfluss auf die Faserlängenzusammensetzung sowie auf den Massenanteil der jeweiligen Fraktion hat.

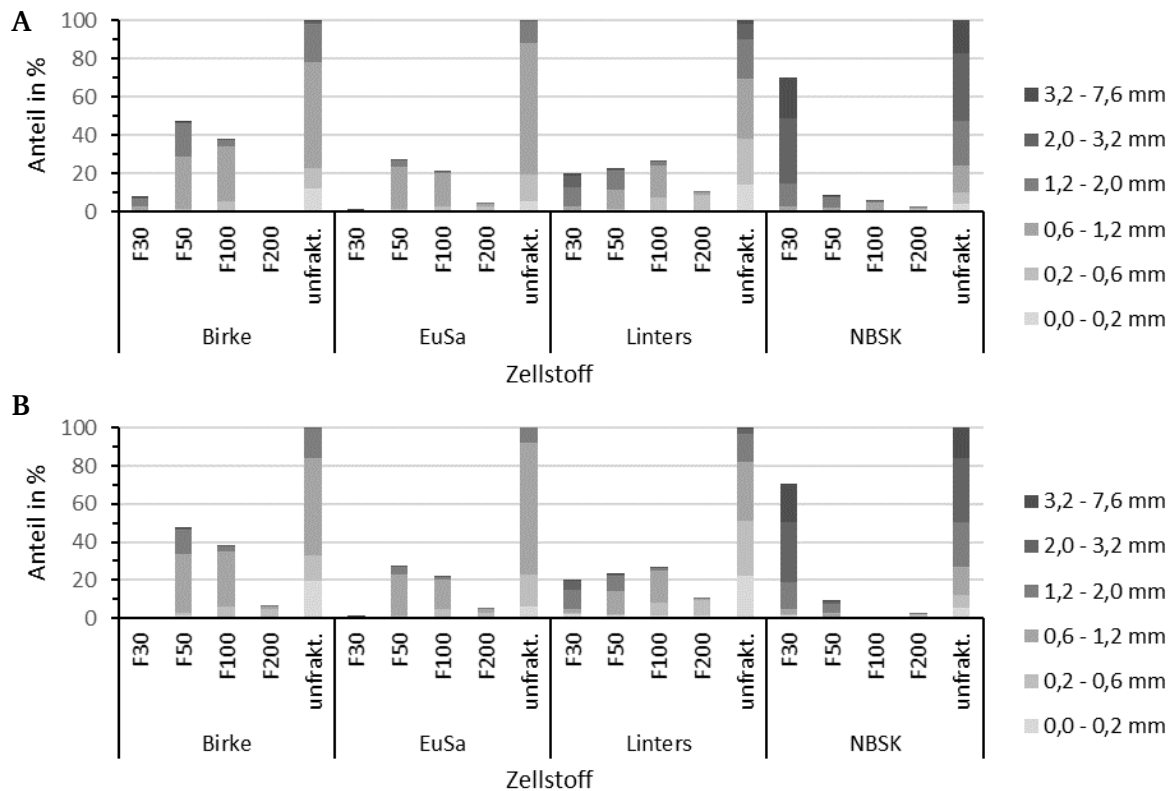


Abbildung 6.10: Massengewichtete Anteile der gemessenen Faserlängen mit einer Faseranalyse für F30, F50, F100, F200 und dem unfraktionierten (unfrakt.) Zellstoff für A 0 kWh/t (für Birke F200 liegen keine Messwerte vor) und B 200 kWh/t (für Birke F30 sowie NBSK F100 liegen keine Messwerte vor).

In der Fraktion F30 sind alle sechs Faserlängenfraktionen vertreten, wobei bei EuSa ca. 50 % der Fraktion im Bereich von 0,6 bis 1,2 mm und ca. 30 % im Bereich von 1,2 bis 2,0 mm liegen. Bei Linters und Birke hingegen bestehen ca. 50 % der Fraktion F30 aus Fasern im Bereich von 1,2 bis 2,0 mm und bei NBSK knapp 50 % im Bereich von 2,0 bis 3,2 mm und 30 % im Bereich von 3,2 bis 7,6 mm. Es bestehen ca. 36 bis 95 % der Fraktion F50 und ca. 64 bis 91 % der Fraktion F100 aus Fasern im Bereich von 0,6 bis 2,0 mm. Die Anteile unterscheiden sich insbesondere zwischen den Zellstoffen.

Im Detail besteht die Fraktion F50 bei EuSa zu ca. 80 %, bei Birke zu ca. 60 %, bei Linters zu 40 bis 50 % und bei NBSK zu 20 bis 30 % aus Fasern im Bereich von 0,6 bis 1,2 mm sowie bei EuSa zu 10 bis 20 %, bei Birke zu 30 bis 40 %, bei Linters zu 40 bis 50 % und bei NBSK zu 55 bis 60 % aus Fasern im Bereich von 1,2 bis 2,0 mm. Die Fraktion F100 hingegen besteht bei EuSa zu ca. 80 %, bei Birke zu ca. 75 %, bei Linters zu 60 bis 70 % und bei NBSK zu ca. 75 % aus Fasern im Bereich von 0,6 bis 1,2 mm. Im Bereich von 1,2 bis 2,0 mm liegen die Anteile zwischen 4 und 17 %. In der Fraktion F200 sind fast alle Fasern kleiner als 2 mm. Die maximale Standardabweichung der Messungen beträgt 3,1 %.

Weiterhin kann beobachtet werden, dass sich die Faserlängenzusammensetzung der Fraktionen nicht wesentlich mit der Veränderung der Mahlenergie verändert. Dies wird auch bei der Betrachtung der nach Länge gewichteten mittleren Faserlänge deutlich. Folglich bleibt die mittlere Faserlänge in der jeweiligen Zellstofffraktion über die Veränderung der Mahlenergie annähernd konstant.

Der Faserdurchmesser sowie der Curl nehmen tendenziell in den Fraktionen mit kürzeren Fasern ab, wie Abbildung 6.11 am Beispiel von NBSK darstellt. Dementsprechend ist der Faserdurchmesser sowie Curl von den kurzen, flexiblen Fasern kleiner als von den langen, steifen Fasern. Hingegen kann kein klarer Zusammenhang der Fibrillierung mit der Fraktion erkannt werden. Die Abbildungen für die drei weiteren Zellstoffe sind im Anhang zu finden (siehe Kapitel E).

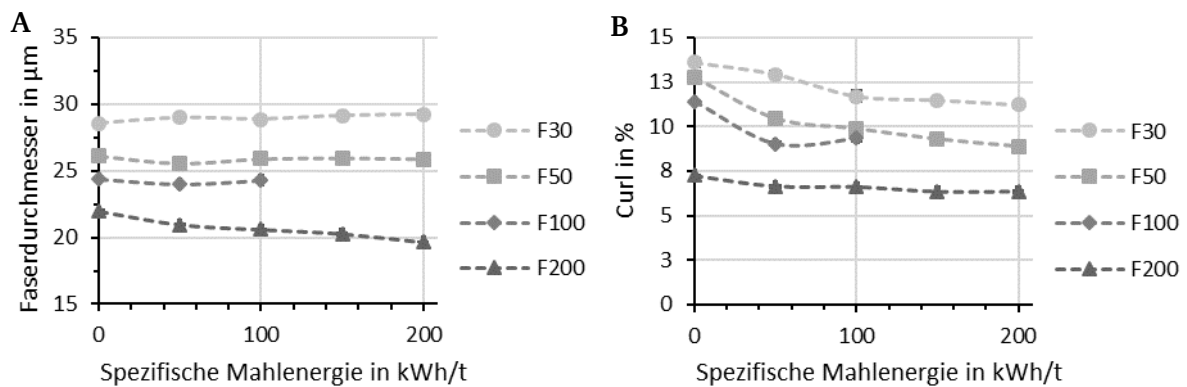


Abbildung 6.11: Veränderung **A** des Faserdurchmessers und **B** des Curls über die spezifische Mahlenergie für die unterschiedlichen NBSK-Fraktionen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Faserorientierung

Abbildung 6.12 zeigt exemplarisch den Faserorientierungsgrad κ für Papiere aus Fraktionen von Linters sowie EuSa. Wie in Kapitel 6.1.1 erläutert, ist eine Aussage über die Veränderung der Faserorientierung für Papierproben aus fraktionierten Fasern, welche sich insbesondere in der Faserlänge unterscheiden, schwierig. Der Grund dafür ist, dass die Faserlänge scheinbar einen Einfluss auf den Auswertalgorithmus hat.

Dies zeigt sich auch an den Messergebnissen in Abbildung 6.12. Bei Linters ist eine Abnahme des Faserorientierungsgrads κ mit der Abnahme der Faserlänge durch Fraktionierung erkennbar. Hingegen ist bei EuSa ein gegenläufiger Trend zu erkennen. Auch unterscheiden sich die Proben in ihren absoluten Werten. Der Faserorientierungsgrad κ ist bei EuSa größer als bei Linters. Folglich kann hier aufgrund der Faserlänge und des Auswertalgorithmus kein eindeutiger Rückschluss auf die wahre Faserorientierung gezogen werden. Ein alternatives Vorgehen wird in Kapitel G erläutert.

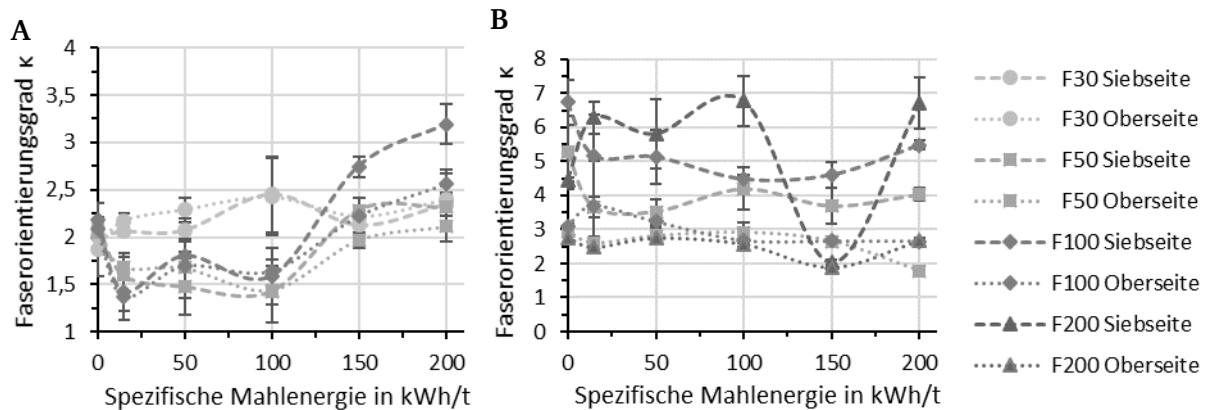


Abbildung 6.12: Vergleich des Faserorientierungsgrads κ von Papieren aus Fraktionen von **A** Linters und **B** EuSa. Für Linters F200 sowie EuSa F30 war der Anteil der Faserfraktion zu klein für eine Papierherstellung. Daher gibt es für diese Proben keine Messdaten. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Porosität und Porenstruktur

Abbildung 6.13 zeigt REM-Aufnahmen von orientierten Papieroberflächen aus Birke F30, F50, F100 und F200. Die Vergrößerung ist für alle Aufnahmen gleich. Die Oberflächenporen von F30 sind sichtlich größer und von F200 sichtlich kleiner als von den anderen Fraktionen.

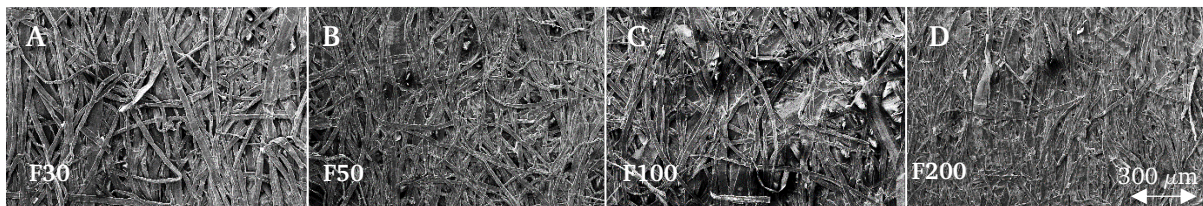


Abbildung 6.13: REM-Aufnahmen von orientierten Birkenpapieren aus **A** F30, **B** F50, **C** F100 und **D** F200.

In Abbildung 6.14 ist die Porosität über die spezifische Mahlenergie von fraktionierten Proben exemplarisch für EuSa und Linters dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Porosität tendenziell für Fraktionen mit langen Fasern am größten ist. Die Porosität sinkt tendenziell mit Abnahme der Faserlänge und steigender Flexibilisierung in der Fraktion. Zudem ähneln die Porositäten der fraktionierten Kurzfasern der Porosität des unfraktionierten Zellstoffs (vgl. Abbildung 6.6A). Unter der Beachtung der näherungsweise konstanten flächenbezogenen Masse, ist die Porosität abhängig von der Auswahl des Zellstoffs sowie der Fraktion, wie ein lineares Modell¹ zeigt.

¹ Erstellt mit DesignExpert, $p < 0,0001$, $F = 74,87$, Standardabweichung = 2,11, Mittelwert = 67,39, $R^2 = 0,84$.

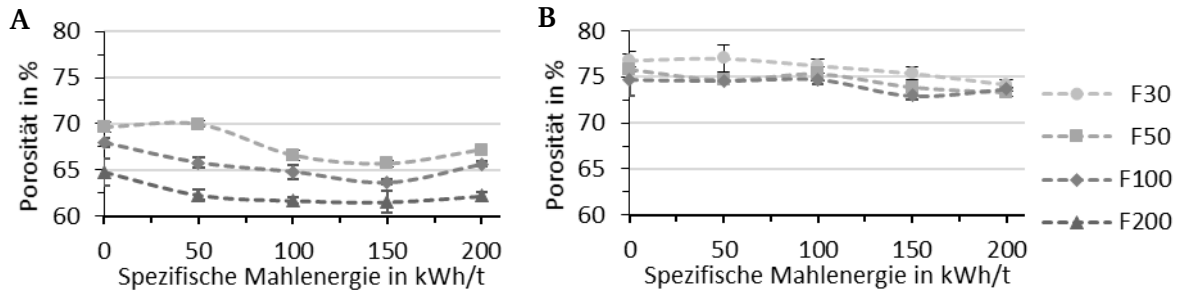


Abbildung 6.14: Porosität über die spezifische Mahlenergie von fraktionierten Proben für **A** EuSa und **B** Linters. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Abbildung 6.15A zeigt einen Vergleich der (spezifischen) Porosität von fraktioniertem NBSK zwischen den berechneten Werten aus der flächenbezogenen Masse und der Papierdicke sowie den gemessenen Werten aus der Quecksilberporosimetrie. Bei beiden Porositätsbestimmungen ist eine Abnahme der Porosität aufgrund der Mahlung sowie der abnehmenden Faserlänge zu erkennen. Auch liegen die berechnete Porosität aus der gemessenen flächenbezogenen Masse und Dicke sowie die gemessene Porosität aus der Quecksilberporosimetrie in der Regel im gleichen Größenbereich, wobei die Porosität aus der Quecksilberporosimetrie tendenziell kleiner ist.

Abbildung 6.15B gibt den mittleren Porendurchmesser (0,5 kumulative Intrusion, vgl. Kapitel 4.3) der NBSK Fraktionen an. Der mittlere Porendurchmesser sinkt mit Zunahme der spezifischen Mahlenergie sowie der Abnahme der Faserlänge durch Fraktionierung.

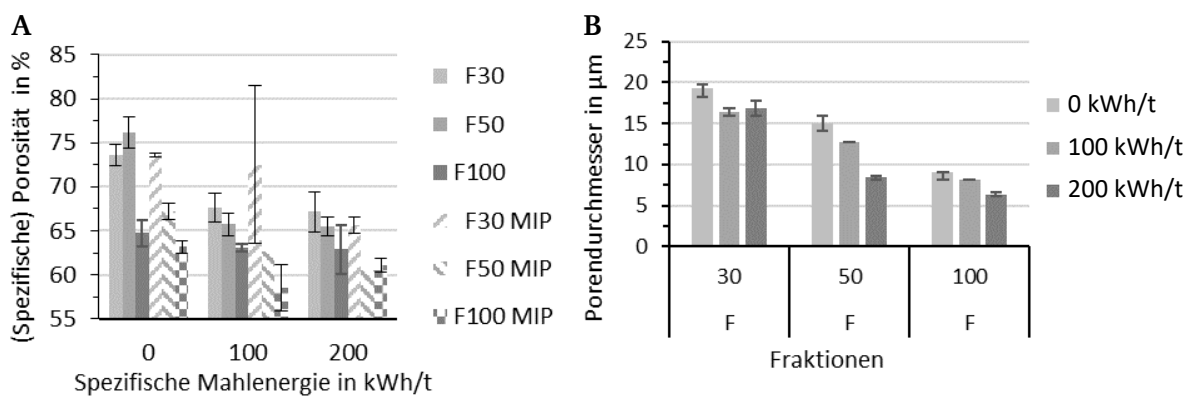


Abbildung 6.15: **A** Vergleich der (spezifischen) Porosität von fraktioniertem NBSK zwischen den berechneten Werten aus der flächenbezogenen Masse und der Papierdicke sowie zwischen den gemessenen Werten aus der Quecksilberporosimetrie. Die Fehlerbalken geben bei der berechneten Porosität die Standardabweichung und bei der mit der Quecksilberporosimetrie gemessenen Porosität den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. **B** Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion für fraktioniertes NBSK. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an.

Abbildung 6.16 stellt die Porengrößenverteilung von NBSK F30, F100 und F200 mit drei unterschiedlichen Mahlenergien dar. Die Porengrößenverteilung wurde mit der Quecksilberporosimetrie in einer Doppelbestimmung gemessen. Das Gesamtporenvolumen nimmt durch die kürzere Faserlänge bzw. durch die Flexibilisierung der Fasern ab, wie bereits in der Literatur beschrieben (vgl. Kapitel 3.5). Ferner wird deutlich, wie sich die Porengrößenverteilung durch die Abnahme der Faserlänge in Richtung kleinere Poren verschiebt. Zudem ist zu sehen, wie sich durch die Mahlung ein zweiter Hauptporendurchmesser im Bereich von ca. 5 bis 8 μm neben dem ersten Hauptporendurchmesser im Bereich von 10 bis 30 μm bildet. Der Porenanteil im Bereich vom ersten Hauptporendurchmesser sinkt und vom zweiten Hauptporendurchmesser steigt mit der Zunahme der Mahlung sowie Abnahme der Faserlänge in Form der hergestellten Fraktionen an. Der Bereich zwischen 10 und 100 μm wird in der Regel den Oberflächenporen zugeordnet (siehe Kapitel 3.2.1). F30 weist dementsprechend eine Vielzahl an großen Oberflächenporen auf, welche mit kleiner werdender Faserlänge abnehmen. In Kapitel 6.1.1 hingegen konnte bei den unfraktionierten Proben die Ausbildung eines zweiten Porendurchmessers durch die Mahlung nicht gesehen werden, lediglich eine Verschiebung des Hauptporendurchmessers.

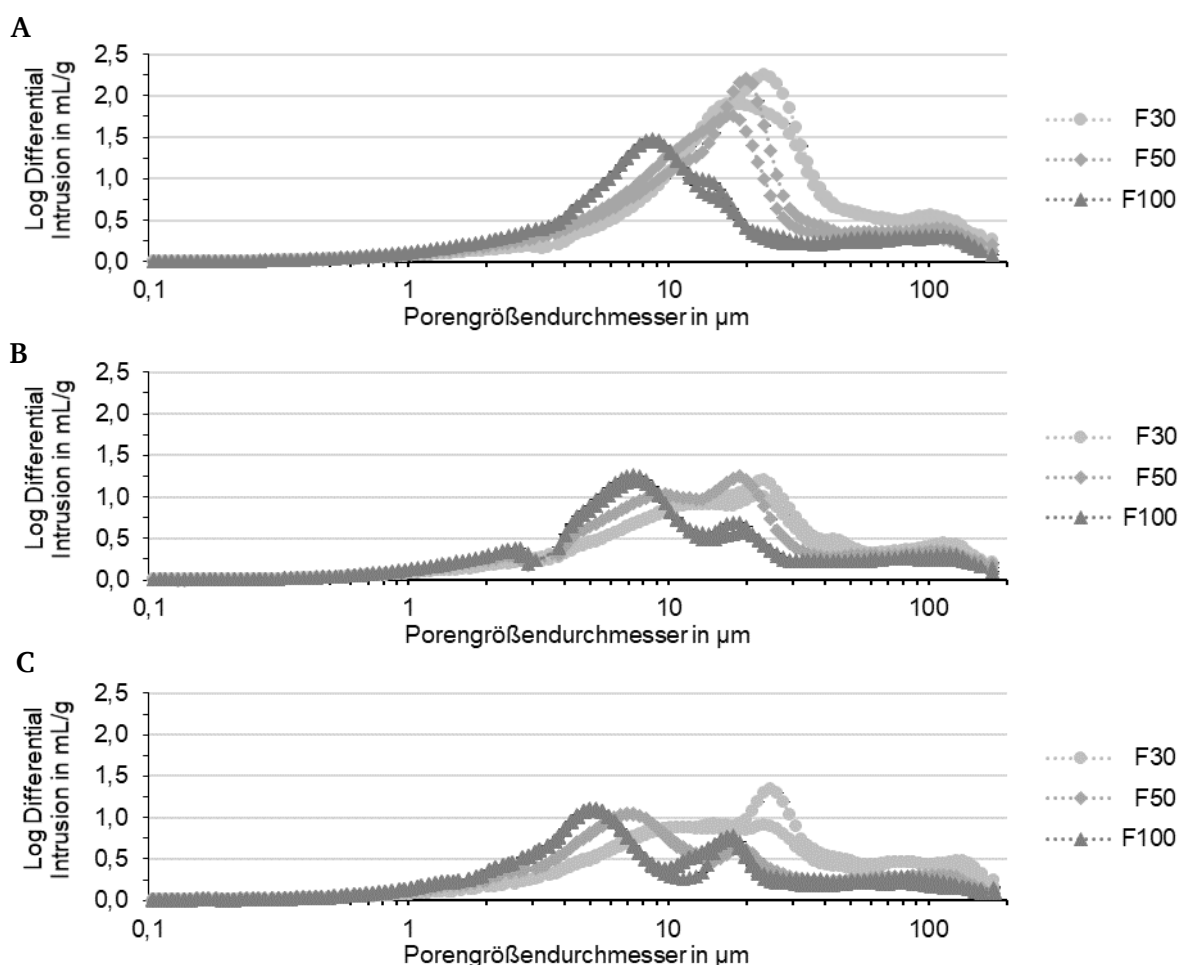


Abbildung 6.16: Mit der Quecksilberporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung von NBSK F30, F100 und F200 für eine spezifische Mahlenergie von **A** 0 kWh/t, **B** 100 kWh/t und **C** 200 kWh/t.

Flüssigkeitstransport

Zur Bestimmung der Steigrate wurde der Pyramidentest verwendet. Abbildung 6.17 zeigt die Steigrate der fraktionierten Proben in MD und Abbildung E.7 in CD. Es wird deutlich, dass die Steigrate tendenziell mit abnehmender Siebmaschenweite bzw. zunehmender Siebfeinheit bei der Fraktionierung sinkt. Wie in Kapitel 6.1.1 ist auch hier die Abnahme der Steigrate mit steigender spezifischer Mahlenergie zu erkennen. Die Steigrate von Papierproben aus Linters ist in der Regel am größten und aus NBSK am kleinsten als von vergleichbaren Proben mit der gleichen spezifischen Mahlenergie und Fraktion. Die Steigrate der Probe aus Linters, F50, 200 kWh/t sticht mit der größten Steigrate hervor, was wohl auf Fehler bei der Herstellung oder Messung zurückzuführen ist.

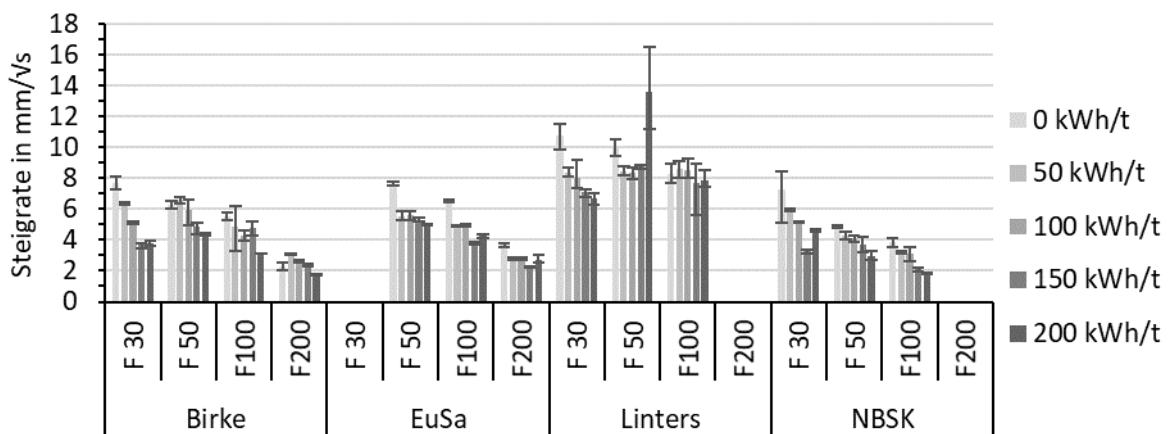


Abbildung 6.17: Steigrate der fraktionierten Proben in MD. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an.

Wie bereits bei der Mahlung zuvor (vgl. Kapitel 6.1.1) können die Steigraten zwar mit der Porosität¹ bzw. dem Zellstoff und der Fraktion² modelliert werden, jedoch reichen die betrachteten Parameter noch nicht für eine gute Beschreibung aus und es scheint noch mindestens einen weiteren entscheidenden Einflussfaktor auf den Flüssigkeitstransport zu geben.

Zusammenfassung

Die Fraktionierung der Fasern erfolgt hauptsächlich nach Faserlänge und Flexibilisierung. In F30 befinden sich die langen Fasern, in F50 und F100 die mittellangen und F200 die kurzen Fasern, wobei sich die Faserlängenverteilungen überlappen und zellstoffspezifisch sind. Es kann aufgrund des Messverfahrens keine Aussagen über die Faserorientierung getroffen werden. Die

¹ Erstellt mit DesignExpert, MD: $p < 0,0001$, $F = 103,51$, Standardabweichung = 1,93, Mittelwert = 6,16, $R^2 = 0,63$, CD: $p < 0,0001$, $F = 178,2$, Standardabweichung = 1,03, Mittelwert = 4,39, $R^2 = 0,74$.

² Erstellt mit DesignExpert, MD: $p < 0,0001$, $F = 109,42$, Standardabweichung = 1,75, Mittelwert = 6,16, $R^2 = 0,71$, CD: $p < 0,0001$, $F = 60,08$, Standardabweichung = 0,93, Mittelwert = 4,39, $R^2 = 0,80$.

Papiere aus kürzeren, flexibleren Fasern haben eine geringere Porosität und einen kleineren Porenraum, da sich die Fasern näher aneinanderlegen. Zudem kann Wasser nur langsam hindurchfließen. Papiere aus F30 hingegen bestehen aus langen und steifen Fasern und bilden große Poren aus, was zu einem schnelleren Wassertransport führt. Dies ist bei der Betrachtung der Mikroskopaufnahmen, der Porositätsmessung sowie der Quecksilberporosimetrie zu sehen. Die Ergebnisse bestätigen die vorherigen Erwartungen und zeigen, dass die Zusammenhänge auch für orientierte Papiere gelten. Die höchste Porosität und Steigrate haben die Papierproben aus Linters, welche jedoch im Vergleich zu den korrespondierenden Fraktionen aus NBSK kürzere Fasern aufweisen. Folglich haben noch andere Faserparameter einen entscheidenden Einfluss.

6.2 Herstellungsparameter

Dieses Kapitel behandelt die Veränderung der Papiereigenschaften durch die Veränderung von Herstellungsparametern. Dazu gehören die Variation der Faserorientierung sowie der Einfluss von Feinstoffen.

6.2.1 Faserorientierung

Im Weiteren soll der Einfluss der Faserorientierung auf ausgewählte Papiereigenschaften untersucht werden. Dafür werden aus vier Zellstoffen und je fünf spezifischen Mahlenergien isotrope Papiere mit dem Rapid-Köthen Blattbildungsprozess sowie orientierte Papiere mit der UD-Maschine mit einer SSD von 40 und 80 m/min hergestellt, wie Abbildung 6.18 verdeutlicht. Dabei entsprechen die Proben mit einer SSD von 80 m/min den Proben aus Kapitel 6.1.1.

Es wird erwartet, dass die Faserorientierung mit steigender SSD zunimmt. Dadurch müsste die Porosität sinken, da sich die orientierten Fasern kompakter nebeneinander legen können (vgl. Kapitel 3.6). Die beiden Einflüsse wirken sich gegenläufig auf den Flüssigkeitstransport aus. Einerseits sollte durch die höhere Faserorientierung das Wasser schneller durch das Papier fließen (vgl. Kapitel 3.7.3). Andererseits hemmt die geringere Porosität den Wasserfluss.

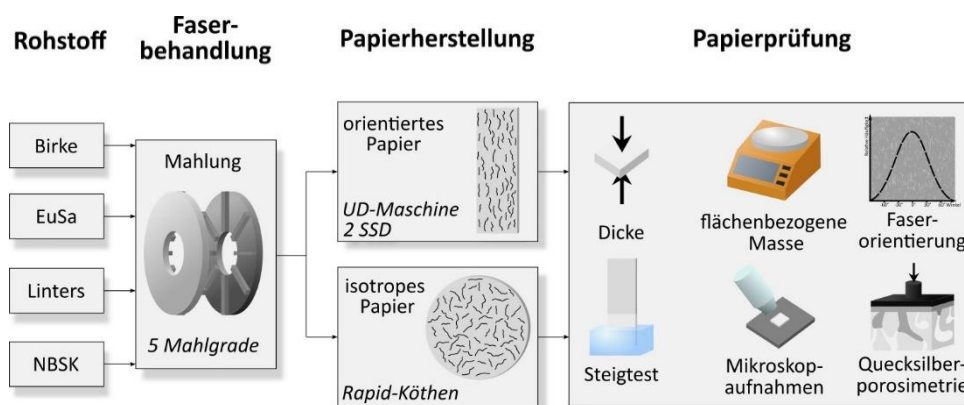


Abbildung 6.18: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung des Einflusses der Faserorientierung.

Faserorientierung

Es wurde die Faserorientierung von den Papierproben mit einer SSD von 40 und 80 m/min gemessen. Von den isotropen Papierproben wurde keine Faserorientierungsanalyse durchgeführt. Abbildung 6.19 zeigt die Ergebnisse der Faserorientierungsanalyse für die Siebseite der Papierproben. Es wird deutlich, dass der Faserorientierungsgrad κ für Papierproben mit der größeren SSD von 80 m/min tendenziell größer ist als von 40 m/min, wobei es hier jedoch viele Ausnahmen gibt und der Unterschied je Seite und Zellstoff nicht signifikant ist¹. Insbesondere bei Linters ist kein großer Unterschied zwischen einer SSD von 40 und 80 m/min erkennbar. Da der Unterschied zwischen den Mahlenergien auch nicht erkennbar ist, könnte dies aber auch am Analyseverfahren liegen. Der Faserorientierungsgrad für die Oberseite der Papierproben ist in Abbildung E.9 zu finden.

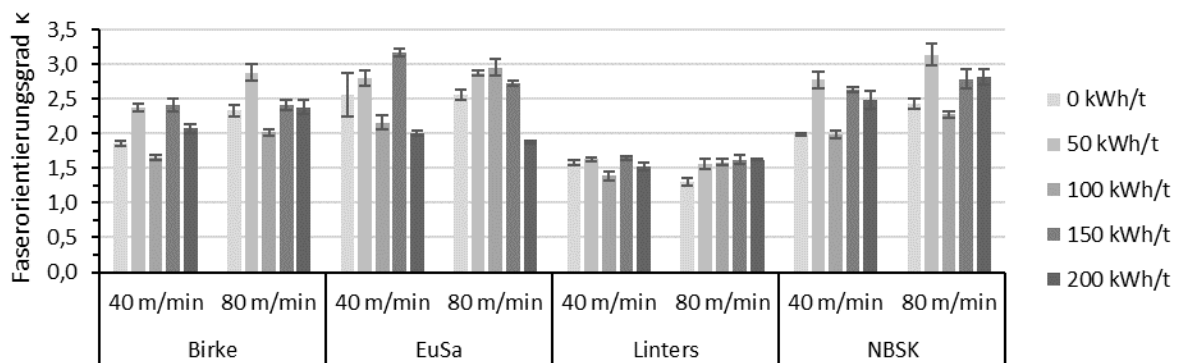


Abbildung 6.19: Vergleich des Faserorientierungsgrads κ von der Siebseite von Papierproben mit unterschiedlicher SSD. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Die Faserorientierung kann quantitativ durch REM-Aufnahmen der Papieroberflächen verglichen werden. Abbildung 6.20 zeigt die Oberseite eines Birken-, Linters- sowie NBSK-Blattes, welche mit einer SSD von 80 m/min und einer spezifischen Mahlenergie von 100 kWh/t hergestellt wurden. Die Faserorientierung des NBSK-Blattes scheint visuell deutlich größer zu sein als von den anderen zwei. Dies lässt sich jedoch nicht durch die obige Faserorientierungsmessung bestätigen.

¹ Nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05. Die Ausnahme bildet die Oberseite von Birke mit einem signifikanten Unterschied beim Faserorientierungsgrads κ zwischen 40 und 80 m/min nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05.

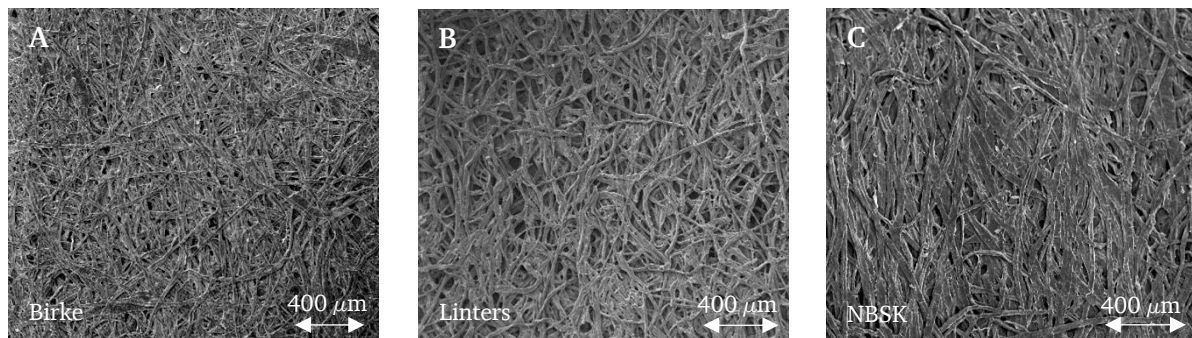


Abbildung 6.20: REM-Aufnahme der Oberseiten von **A** Birke, **B** Linters und **C** NBSK, jeweils hergestellt mit einer SSD von 80 m/min und einer spezifischen Mahlergie von 100 kWh/t.

Porosität und Porenstruktur

Aus Abbildung 6.20 können neben der Faserorientierung auch quantitative Rückschlüsse auf die Porosität und Porenstruktur gezogen werden. So ist bei Linters eine offene und poröse Oberfläche mit großen Poren zu sehen. Bei Birke und NBSK sind auf der Oberfläche hingegen nur kleine Poren zu sehen.

Dies zeigt sich auch bei der Messung der spezifischen Porosität. Abbildung 6.21 zeigt die spezifische Porosität für die isotropen sowie orientierten Papiere. So weisen die Papiere aus Linters durchschnittlich die höchste Porosität und Papiere aus Birke die niedrigste Porosität auf. Innerhalb einer Probe scheint die Porosität mit zunehmender spezifischer Mahlergie abzunehmen. Dieser Zusammenhang ist jedoch nur für EuSa und NBSK signifikant¹. Zudem kann eine leichte Zunahme der spezifischen Porosität mit der Faserorientierung gesehen werden, welche jedoch nur für Linters signifikant² ist und so auch nicht erwartet wurde. Wie bereits zuvor kann in einem linearen statistischen Modell³ die Porosität durch den Zellstoff und der spezifischen Mahlergie modelliert werden. Hierbei muss beachtet werden, dass die flächenbezogene Masse bei den Proben konstant gehalten wurde.

¹ Nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05.

² Nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05.

³ Erstellt mit DesignExpert, $p < 0,0001$, $F = 56,76$, Standardabweichung = 2,42, Mittelwert = 65,19, $R^2 = 0,85$.

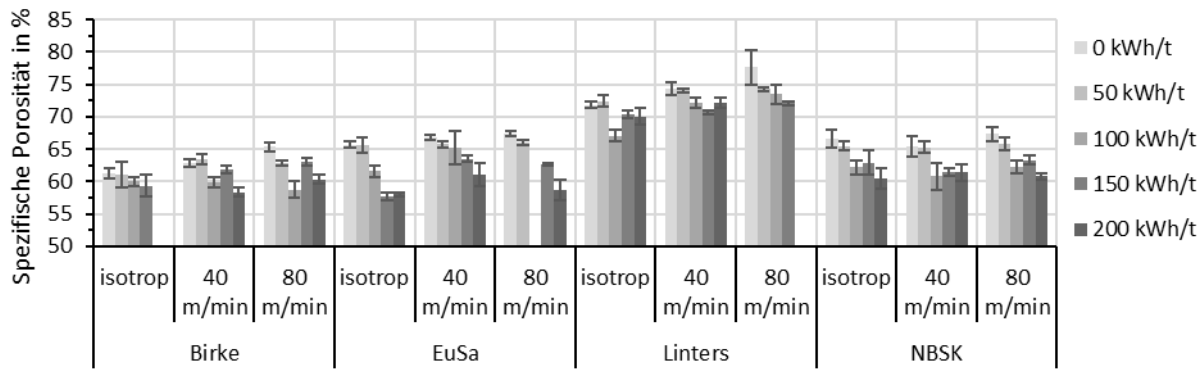


Abbildung 6.21: Spezifische Porosität über Papierproben mit unterschiedlicher Faserorientierung und Mahlergien. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Weiterhin wurde die Porosität mittels der Quecksilberporosimetrie ermittelt. Abbildung 6.22A zeigt den Vergleich der Porosität von Linters (100 kWh/t), welche mit der Quecksilberporosimetrie gemessen wurde, sowie der spezifischen Porosität, welche aus der Papierdicke und der flächenbezogenen Masse berechnet wurde. Es ist wie in Kapitel 6.1.1 erkennbar, dass die gemessene Porosität der berechneten spezifischen Porosität von den Papieren mit einer SSD von 40 und 80 m/min entspricht. Beim isotropen Papier ist die berechnete spezifische Porosität kleiner als die gemessene. Beim Vergleich der Werte ist zu erkennen, dass die Porosität scheinbar nicht abhängig von der SSD bzw. der Faserorientierung ist oder der Einfluss zu klein ist, als dass der Unterschied hier sichtbar wäre. Es ist ebenfalls kein Einfluss der Faserorientierung auf die (spezifische) Porosität von Papieren aus fraktionierten NBSK-Papieren (siehe Kapitel 6.2.2) erkennbar, wie in Abbildung E.12A dargestellt.

Der mittlere Porendurchmesser ist in Abbildung 6.22B angegeben. Es lässt sich feststellen, dass der durchschnittliche Porendurchmesser mit steigender SSD bei diesen Proben leicht, aber dennoch signifikant¹ ansteigt. Jedoch kann bei Proben aus fraktionierten F30-NBSK-Papieren kein Zusammenhang zwischen dem mittleren Porendurchmesser und der SSD bzw. Faserorientierung nachgewiesen werden (vgl. Abbildung E.12B und Kapitel 6.2.2).

Demnach ist der Zusammenhang zwischen der Faserorientierung und der Porosität bzw. der Porengrößenverteilung nicht vollständig erkenntlich. Es gibt Hinweise darauf, dass es keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss gibt. Wenn es einen Einfluss gibt, so scheint jedoch die Porosität bzw. der mittlere Porendurchmesser mit steigender Faserorientierung zuzunehmen, was zuvor so nicht erwartet wurde.

¹ Nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05.

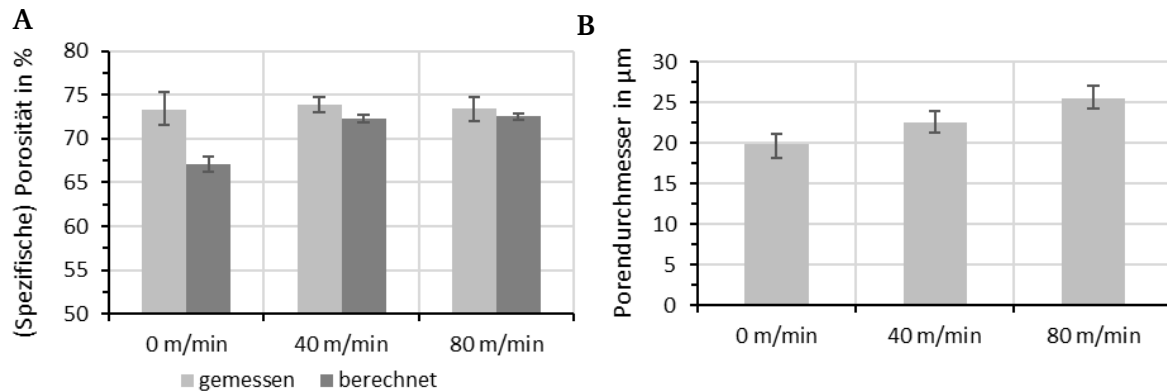


Abbildung 6.22: **A** Vergleich der (spezifischen) Porosität von Linters (100 kWh/t) zwischen den berechneten Werten aus der flächenbezogenen Masse und der Papierdicke sowie zwischen den gemessenen Werten aus der Quecksilberporosimetrie. Die Fehlerbalken geben bei der berechneten Porosität die Standardabweichung und bei der mit der Quecksilberporosimetrie gemessenen Porosität den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an (Vierfach-Bestimmung). **B** Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion für Linters (100 kWh/t). Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an (Vierfach-Bestimmung). „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.

Flüssigkeitstransport

Abbildung 6.23 zeigt die Steigrate der orientierten Papiere. Es ist eine tendenzielle Abnahme der Steigrate mit steigender spezifischer Mahlenergie zu sehen. Es kann hingegen keine eindeutige Tendenz der Steigrate durch die Veränderung der SSD erkannt werden. Das Verhältnis zwischen der Steigrate in MD zu der Steigrate in CD beträgt $1,28 \pm 0,21 \text{ mm}/\sqrt{s}$. Die Fließgeschwindigkeit ist demnach wie in der Literatur um ca. 28 % schneller in MD als in CD. Die Linters-Papiere haben vergleichsweise die höchsten Steigraten. Dies deckt sich auch mit den Aussagen über die Porosität.

Wie bereits in Kapitel 6.1.1 erläutert, können die Steigraten nicht ausreichend mit den hier untersuchten Parametern modelliert werden. Selbst wenn alle betrachteten Einflussgrößen in einem linearen, statistischen Modell¹ berücksichtigt werden, wird ein Bestimmtheitsmaß von 0,66 nicht überschritten.

¹ Erstellt mit DesignExpert, MD: $p < 0,0001$, $F = 7,61$, Standardabweichung = 0,92, Mittelwert = 2,67, $R^2 = 0,66$, CD: $p < 0,0001$, $F = 7,43$, Standardabweichung = 0,83, Mittelwert 2,37, $R^2 = 0,66$.

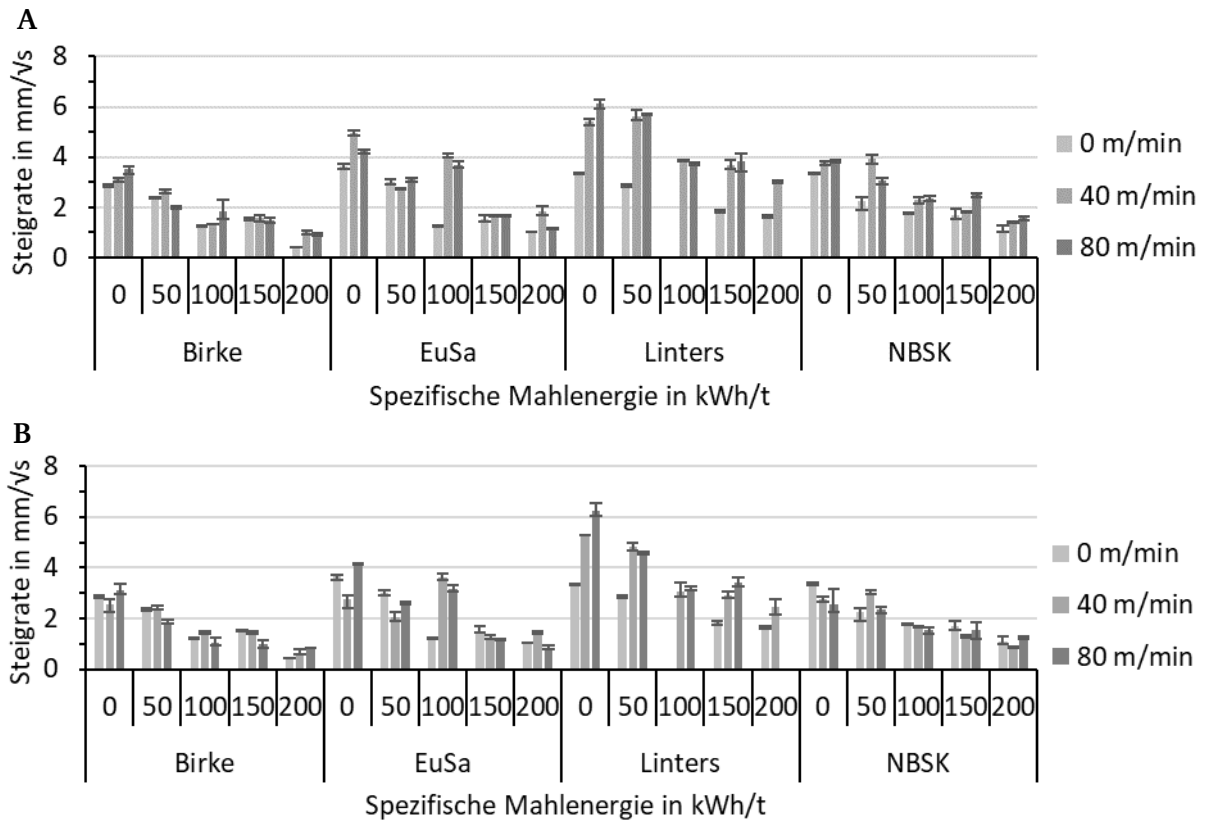


Abbildung 6.23: Steigrate der orientierten Proben in **A** MD und **B** CD. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.

Zusammenfassung

Die Zunahme der SSD sollte zu einer Zunahme der Faserorientierung führen, wie von Götzinger [4] beschrieben. Aufgrund von vorherig bereits erläuterten Problemen in der Messmethode sind hier jedoch nur eingeschränkte Aussagen über die Messung der Faserorientierung möglich. Im Rahmen dieser Unsicherheit kann eine tendenzielle Zunahme des Faserorientierungsgrads κ mit steigender SSD gesehen werden.

Es wurde erwartet, dass die Porosität und auch die Porengröße mit steigender Faserorientierung abnehmen, da sich die Fasern kompakter aneinanderlegen können. Jedoch konnte im Allgemeinen kein messbarer Einfluss der Faserorientierung auf die Porengröße sowie Porosität gezeigt werden. Es ist vorstellbar, dass der Effekt zu gering ist, als dass er mit den gewählten Messmethoden nachgewiesen werden könnte. Es gibt Indizien, welche auf einen umgekehrten Zusammenhang, also eine Zunahme der Porosität bzw. des Porendurchmessers durch eine zunehmende Faserorientierung hindeuten.

Entgegen der Erwartung kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Steigrate und der SSD gesehen werden. Es zeigt sich hingegen erneut ein um ca. 28 % schnellerer Fluss in MD als in CD (vgl. Walji und MacDonald [163] bzw. Kapitel 3.7.2).

6.2.2 Feinstoffgehalt

Weiterhin soll der Einfluss des Feinstoffs auf die Porenstruktur im Papier untersucht werden. Dafür wird NBSK mit einer spezifischen Mahlenergie von 0 sowie 200 kWh/t verwendet. Die Fasern werden zunächst fraktioniert, sodass möglichst alle bereits vorhandenen Feinstoffe sowie kurzen Fasern aussortiert werden. Für die Blattbildung wird NBSK F30 sowie eine definierte Menge an Feinstoff verwendet. Es werden isotrope Laborblätter sowie orientierte Papiere mit einer SSD von 40 und 80 m/min hergestellt und geprüft (vgl. Abbildung 6.24).

Es wird erwartet, dass sich die Feinstoffe in die Faserzwischenräume legen, wodurch die Porosität und das Porenvolumen sinken. Dadurch wird Wasser langsamer durch das Papier fließen. Hingegen wird kein Einfluss der Feinstoffe auf die Faserorientierung erwartet.

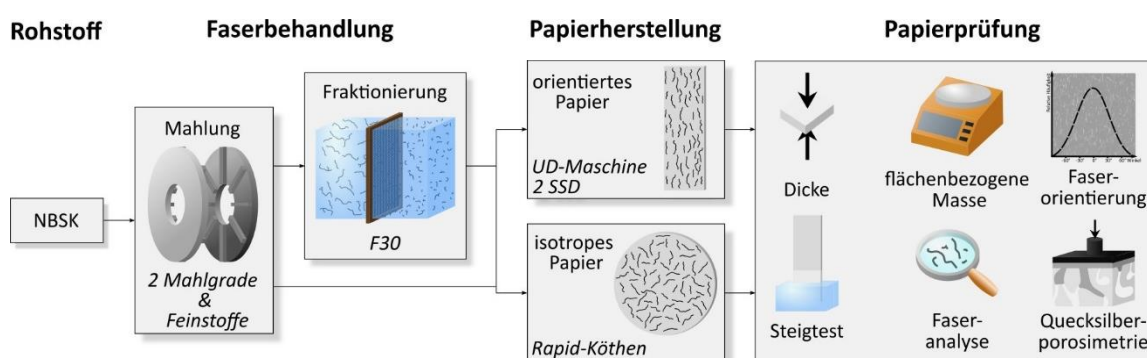


Abbildung 6.24: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung des Einflusses des Feinstoffgehalts.

Messung des Feinstoffgehalts

Während der Papierherstellung können Feinstoffe verloren gehen. Daher ist der tatsächliche Feinstoffgehalt (FG) im Papier wahrscheinlich geringer als die ursprüngliche Menge in der Suspension, insbesondere bei sehr hohen Feinstoffgehalten. Daher wird eine Faseranalyse vom gebildeten Papier durchgeführt, um den tatsächlichen FG im Papier zu messen. Jedoch können aufgrund des zweidimensionalen Messverfahrens in der Faseranalyse keine direkten Rückschlüsse auf den Massen-Feinstoffgehalt gezogen werden.

Um einen vergleichbaren Massen-Feinstoffgehalt aus der Faseranalyse zu erhalten, muss zunächst eine Kalibrierkurve erstellt werden. Dazu werden Suspensionen aus NBSK F30 und einer definierten Menge an Feinstoff hergestellt und analysiert. Bei diesen Suspensionen ist der wahre Massen-Feinstoffgehalt bekannt, sodass ein Zusammenhang zwischen dem Feinstoffgehalt und der Faseranalyse erstellt werden kann. Die Feinstoffe wurden in zwei Mahldurchgängen hergestellt. Daher wurden für beide Mahldurchgänge Testsuspensionen angesetzt und vermessen.

In Kapitel 4.3 bzw. C sind unterschiedliche Kennwerte beschrieben, welche durch eine Faseranalyse ermittelt werden. Zur Bewertung des Feinstoffgehalts eignen sich potentiell die Kennwerte „Feinstoffanteil A“, „Feinstoffanteil B“, „Feinstoffanteil“ sowie die Fraktionen „F1(l)“ und

„F2(l)“, welche statistisch nicht unabhängig voneinander sind. Das Ziel war es, ein Modell zu finden, welches mit wenigen Parametern ein hohes Bestimmtheitsmaß erzielt. Zudem sollte der bzw. die Parameter möglichst einen Bezug zu den gängigen Feinstoffdefinitionen haben (vgl. Kapitel 3.4.2).

Anhand der Software Design-Expert wurden statistische Modelle mit ein bzw. zwei Faktoren zur Berechnung des Feinstoffgehalts aus den Kennwerten der Faseranalyse erstellt. Das Modell aus dem Kennwert „F1(l)“ mit einer quadratischen Wurzeltransformation hat einen hohen Bestimmtheitsmaß R^2 mit 0,969 ($\bar{R}^2 = 0,967$, $R_{\text{prog}}^2 = 0,956$) und ist in Formel 6-1 zu sehen. Der Vorteil dieses Modells gegenüber den anderen, welche auch ein hohes Bestimmtheitsmaß aufweisen, ist die Verwendung des Parameters „F1(l)“, welcher alle Faserpartikel bis 0,2 mm als Feinstoff berücksichtigt, wie in der ISO 16065-2 [109] beschrieben. Ferner wird der modellierte Feinstoffgehalt durch die Wurzeltransformation nicht negativ, wie es bei den linearen Modellen der Fall ist. Eine Auswahl an weiteren potentiellen Modellen befindet sich in Tabelle E.1.

$$\sqrt{FG} = 0,462 + 0,107 \cdot F1(l) \quad \text{Formel 6-1}$$

Mit:

FG Feinstoffgehalt in %

$F1(l)$ Fraktion 1 der nach Länge gewichteten Verteilung in % (0,0 - 0,2 mm)

Abbildung 6.25A stellt den Vergleich zwischen dem gewogenen Feinstoffgehalt in der Testsuspension und dem berechneten Feinstoffgehalt nach dem Modell dar. Wie zu sehen, ist das Modell sehr gut in der Lage, den Massen-Feinstoffgehalt aus den zweidimensionalen Bilddaten zu beschreiben. In Abbildung 6.25B wird der FG für die hergestellten Papiere modelliert. Es ist zu erkennen, wie mit zunehmendem eingewogenen FG der modellierte FG zurückgeht. Dies lässt sich auf Verluste von Feinstoffen während der Herstellung zurückführen. Das bedeutet, dass in den Papieren der FG geringer ist als in der ursprünglich hergestellten Suspension, aus welchen die Papiere hergestellt wurden. Ferner nimmt die Modellierungsgenauigkeit mit steigendem FG ab, wie durch die Fehlerbalken erkennbar wird.

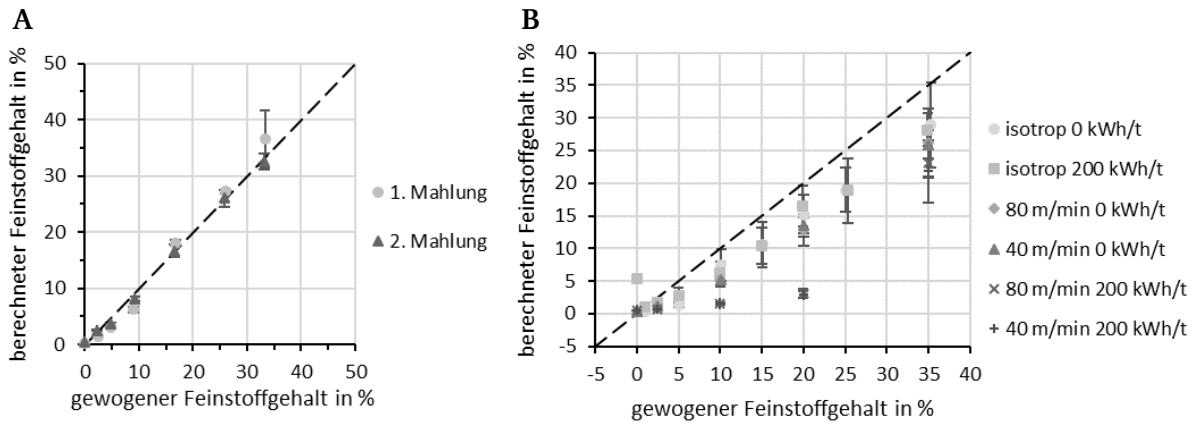


Abbildung 6.25: Vergleich des gewogenen Feinstoffgehalts **A** der Testsuspension und **B** der hergestellten Blätter sowie des modellierten/berechneten Feinstoffgehalts aus Messdaten der Faseranalyse. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Faserorientierung

Abbildung 6.26 zeigt den Faserorientierungsgrad κ für die Siebseite von Papieren mit unterschiedlichen Feinstoffgehalten. Zu Darstellungszwecken wurde der FG gewählt, welcher der Suspension hinzugefügt wurde. Die Darstellung des Faserorientierungsgrads κ für die modellierten FG sind in Abbildung 6.27 zu finden. Der Faserorientierungsgrad κ für die Oberseite ist in Abbildung E.14 sowie Abbildung E.15 dargestellt. Für die Messung wurden nur die fraktionierten Fasern und nicht der Feinstoff angefärbt.

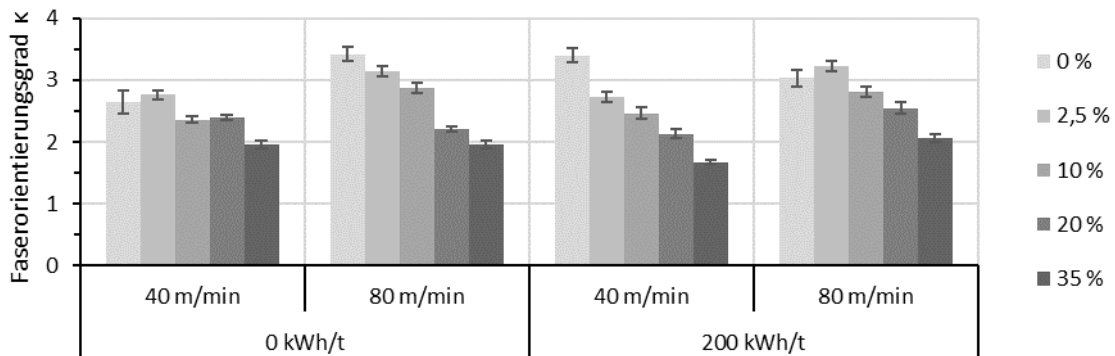


Abbildung 6.26: Faserorientierungsgrad κ für die Siebseite von Papieren mit unterschiedlichen Feinstoffgehalten. Die angegebenen Feinstoffgehalte entsprechen dem der Suspension hinzugefügten Feinstoffgehalt, nicht dem im Papier gemessenen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

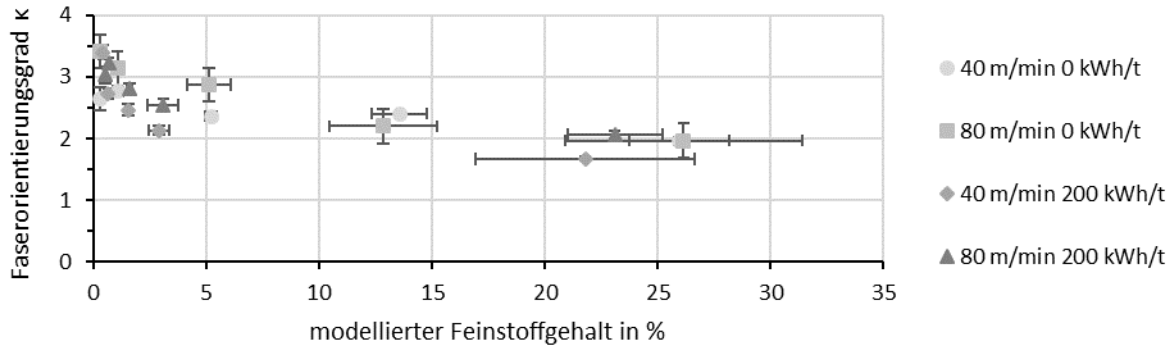


Abbildung 6.27: Faserorientierungsgrad κ für die Siebseite von Papieren mit unterschiedlichen Feinstoffgehalten. Die angegebenen Feinstoffgehalte entsprechen dem modellierten Feinstoffgehalt aus der Faseranalyse. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Der Faserorientierungsgrad κ ist hier für die höhere SSD signifikant¹ größer als für die niedrige SSD (vgl. Götzinger [4]). Es gibt in diesem Fall hingegen keinen signifikanten² Einfluss der Mahlung auf die Faserorientierung. Es ist zu sehen, wie der Faserorientierungsgrad κ tendenziell mit steigendem Feinstoffgehalt sinkt.

Auch durch ein statistisches, lineares Modell kann gesehen werden, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Faserorientierungsparameter κ und dem Feinstoffgehalt gibt. So beträgt das Bestimmtheitsmaß im Modell³ zur Beschreibung des Faserorientierungsparameters κ aus dem modellierten Feinstoffgehalt 0,58 (Siebseite) bzw. 0,76 (Oberseite). Das Modell kann ein wenig durch Hinzufügen des Parameters der spezifischen Mahlenergie⁴ oder der SSD⁵ verbessert werden.

Wie schon in Kapitel 6.1.1 beschrieben, hat die Faserlänge einen Einfluss auf den Auswertalgorithmus. Es ist vorstellbar, dass die nicht angefärbten Feinstoffe teilweise vor den Fasern liegen, wodurch der Anteil an sichtbaren Fasern reduziert wird. Um dies auszuschließen, wurde die Anzahl der hellen Bildpunkte mit Fiji [229] ermittelt. Die Anzahl der hellen Bildpunkte bzw. die relative Fläche der hellen Pixel der Bilder weist keine Korrelation (-0,04 bzw. -0,08) mit dem aus dem Bild ermittelten Faserorientierungsgrad κ sowie eine sehr geringe Korrelation (0,1

¹ Nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05.

² Nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05.

³ Erstellt mit DesignExpert, **Siebseite**: $p < 0,0001$, $F = 25,31$, Standardabweichung = 0,33, Mittelwert = 2,56, $R^2 = 0,58$, **Oberseite**: $p < 0,0001$, $F = 57,35$, Standardabweichung = 0,32, Mittelwert 2,04, $R^2 = 0,76$.

⁴ Erstellt mit DesignExpert, **Siebseite**: $p = 0,0003$, $F = 13,49$, Standardabweichung = 0,32, Mittelwert = 2,56, $R^2 = 0,61$, **Oberseite**: $p < 0,0001$, $F = 37,01$, Standardabweichung = 0,29, Mittelwert 2,04, $R^2 = 0,81$.

⁵ Erstellt mit DesignExpert, **Siebseite**: $p < 0,0001$, $F = 27,23$, Standardabweichung = 0,25, Mittelwert = 2,56, $R^2 = 0,76$, **Oberseite**: $p < 0,0001$, $F = 48,92$, Standardabweichung = 0,26, Mittelwert 2,04, $R^2 = 0,85$.

bzw. -0,1) mit dem Feinstoffgehalt im Papier auf. Folglich ist der fallende Faserorientierungsgrad nicht bedingt durch eine reduzierte Sichtbarkeit der angefärbten Fasern.

Für die weitere Überprüfung, ob die Faserorientierung mit steigendem Feinstoffgehalt sinkt, wurde ein Fasersegmentierungsalgorithmus zur Berechnung von Anisotropiefaktoren verwendet. Die Details befinden sich in Kapitel G. Auch mit dieser Methode kann der Trend beobachtet werden, wobei die Unsicherheit jedoch groß ist.

Es sind unterschiedliche Phänomene denkbar, welche die Beeinflussung der Feinstoffe auf die Orientierung der Fasern erklären würden. Zum einen könnten die Feinstoffe im Suspensionsstrom das Ausrichten der Fasern in Strömungsrichtung behindern. Zum anderen richten sich die Fasern bei der Ablage auf das Sieb an den bisherigen Fasern aus. Dort könnten die Feinstoffe die Ausrichtung beeinflussen. Ferner führen die Feinstoffe zu einer schlechteren Entwässerung, wodurch die Fasern langsamer auf dem Sieb fixiert werden und die Orientierung sinken könnte.

Porosität und Porenstruktur

Für die Papiere mit variierendem Feinstoffgehalt wurde die spezifische Porosität mit der Papierdicke und der flächenbezogenen Masse ermittelt (vgl. Abbildung 6.28). Die spezifische Porosität nimmt tendenziell mit steigendem Feinstoffgehalt ab. Eine markante Ausnahme bildet die Probe mit einer spezifischen Mahlenergie von 0 kWh/t, einer SSD von 80 m/min und einem modellierten FG von ca. 26 %. Die Porosität der ungemahlene Proben ist tendenziell größer als die vergleichbare gemahlene Probe. Abbildung 6.29 zeigt die Siebseite der Papierproben unter dem Mikroskop. Es ist zu erkennen, wie die Poren durch die Feinstoffe gefüllt und dadurch kleiner werden.

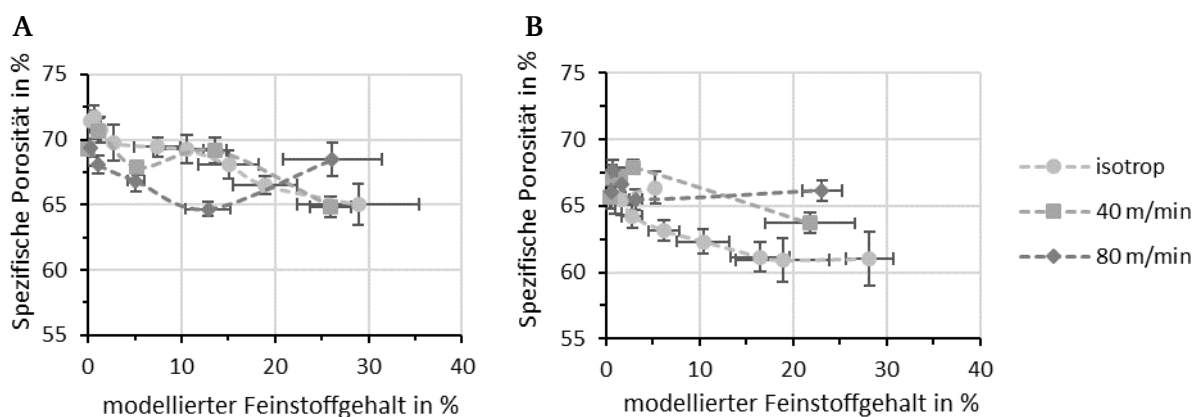


Abbildung 6.28: Spezifische Porosität über den modellierten Feinstoffgehalt, **A** 0 kWh/t und **B** 200 kWh/t. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

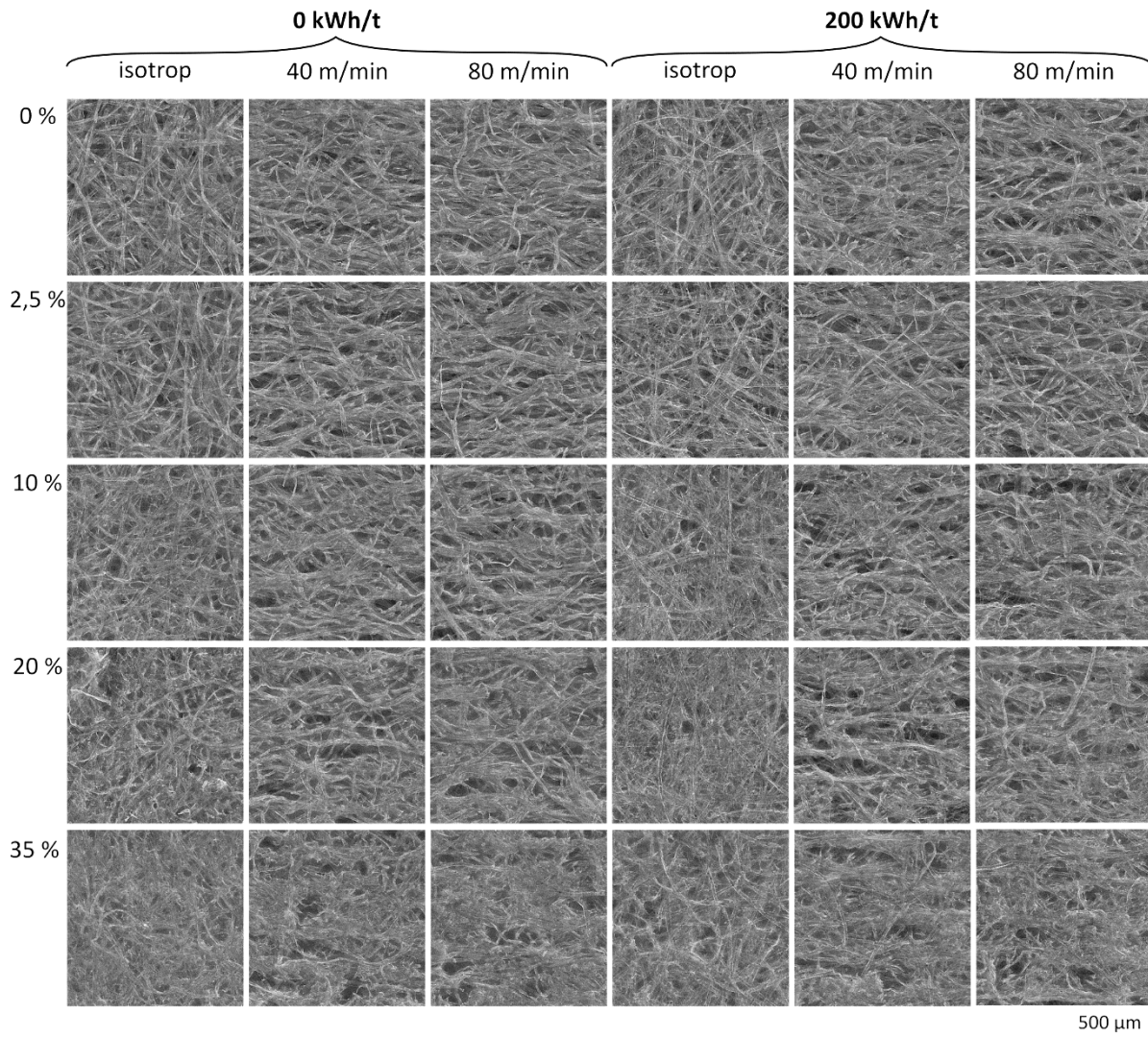


Abbildung 6.29: Mikroskopaufnahmen der Siebseiten der Papierproben mit unterschiedlichem Feinstoffgehalt. Aus Darstellungsgründen wird der Suspension zugegebene Feinstoffgehalt auf der linken Seite angegeben.

In Abbildung 6.30 und Abbildung 6.31 ist der mit Quecksilberporosimetrie bestimmte mittlere Porendurchmesser für die NBSK-Papiere mit Feinstoffen zu sehen. Es wird deutlich, wie der mittlere Porendurchmesser durch die Feinstoffe signifikant¹ abnimmt, wie bereits durch die Mikroskopaufnahmen gezeigt werden konnte (vgl. Abbildung 6.29). Es kann kein signifikanter² Zusammenhang zwischen dem mittleren Porendurchmesser und der SSD identifiziert werden. Hierbei ist anzumerken, dass die gemessene Porengrößenverteilung von den ungemahlenden, isotropen Papieren mehrere Peaks aufweisen und sich die zwei Kurven der Doppelbestimmung teils voneinander unterscheiden. Dementsprechend sind diese Werte zweifelhaft.

¹ Nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05.

² Nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05.

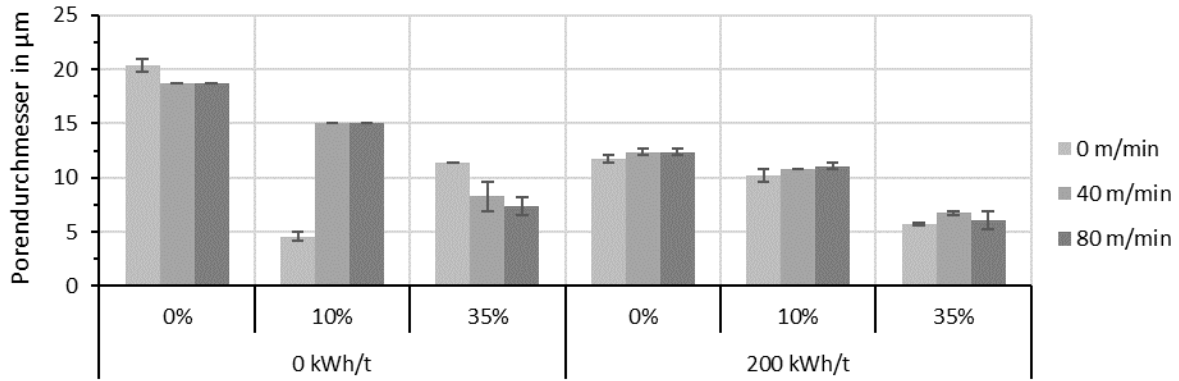


Abbildung 6.30: Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion für fraktionierten NBSK mit Feinstoff. Es ist der Feinstoffgehalt angegeben, welcher der Suspension hinzugefügt wurde. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.

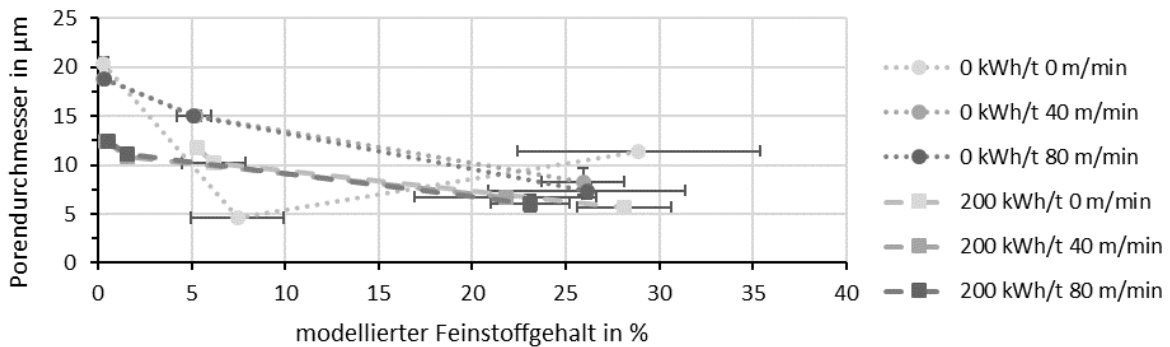


Abbildung 6.31: Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion für fraktionierten NBSK mit Feinstoff. Es ist der modellierte Feinstoffgehalt angegeben. Die Fehlerbalken der x-Achse geben die Standardabweichung und die Fehlerbalken der y-Achse den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.

Abbildung 6.32 stellt die Porengrößenverteilung von ungemahlenem, fraktionierten NBSK mit unterschiedlichem Feinstoffgehalt dar. Die Porengrößenverteilung für gemahlene NBSK ist in Abbildung E.17 zu sehen. Wie schon die Abnahme des mittleren Porendurchmessers durch die Zunahme der Feinstoffe gezeigt hat, können in der Porengrößenverteilung eine Verschiebung des Maximums hin zu den kleineren Poren gesehen werden. Durch die Feinstoffe nimmt die Menge an Poren ab, welche größer als ca. $10 \mu\text{m}$ sind, und die Menge an Poren zwischen 3 und $5 \mu\text{m}$ nimmt vergleichsweise zu. Darüber hinaus nimmt das gesamte Porenvolumen ab. Dabei ist der Unterschied des Kurvenverlaufs zwischen 0 und 10% kleiner als zwischen 10 und 35% . Ferner ist zu sehen, dass die Kurven der drei Feinstoffgehalte ab einem Wert von kleiner als ca. $2 \mu\text{m}$ aufeinanderliegen. Die Mahlung hat einen ähnlichen Effekt, wie schon in Kapitel 6.1.1 beschrieben. Auch hier ist erkennbar, dass sich die Porengrößenverteilungskurven unter ca. $2 \mu\text{m}$ nicht verändern. Es ist vorstellbar, dass es sich um Poren im Inneren der Faser handelt, welche weder durch Mahlung noch durch Feinstoffe beeinflusst werden. Die Porengrößenver-

teilung von NBSK mit 0 kWh/t sowie 200 kWh/t und einem Feinstoffgehalt von 35 % unterscheiden sich kaum. Folglich scheint der FG in diesem Bereich einen höheren Einfluss auf die Porenstruktur zu haben als der Einfluss der Fasermodifikation durch die Mahlung. Dies konnte zuvor bei der Betrachtung der spezifischen Porosität nicht gesehen werden (vgl. Abbildung 6.28).

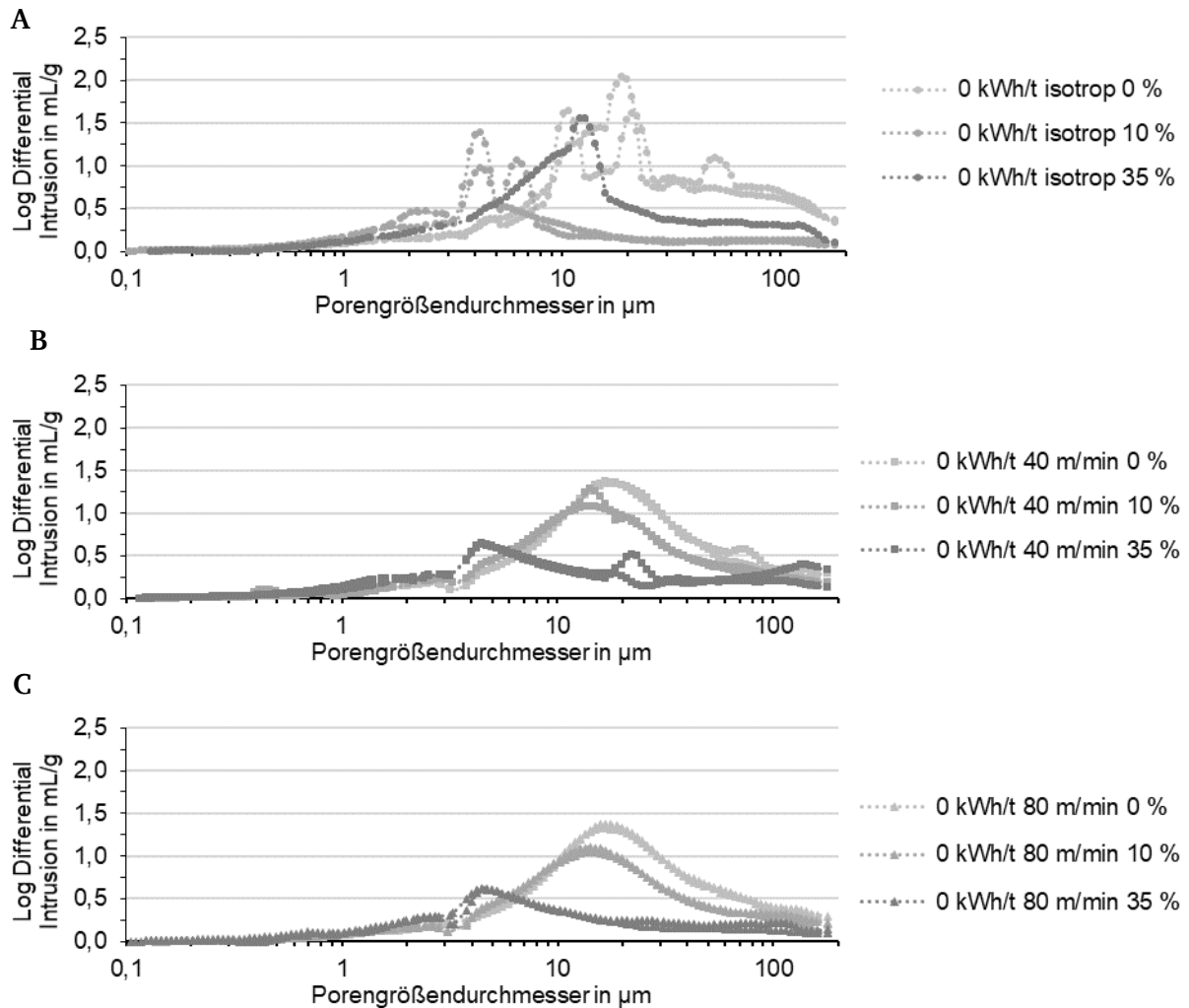


Abbildung 6.32: Mit der Quecksilberporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung von NBSK (F30, 0 kWh/t) mit der Angabe des Feinstoffgehalts, welcher der Suspension hinzugefügt wurde, **A** isotrop, **B** 40 m/min und **C** 80 m/min. Es wurde jeweils eine Doppel-Bestimmung durchgeführt.

Flüssigkeitstransport

Abbildung 6.33 zeigt die Steigrate der Papierproben mit Feinstoffen über den mit dem FS5 ermittelten Feinstoffgehalt. Abbildung 6.33C zeigt zusätzlich isotrope Proben mit einer erhöhten Variation an zugebenem Feinstoff. Wie aus Kapitel 6.1.1 bekannt, ist die Steigrate der ungemahlten Papierproben größer als die vergleichbaren Papierproben aus hochgemahltem Zellstoff. Zudem ist hier die Steigrate der isotropen Papierproben zwischen MD und CD von vergleichbaren orientierten Proben und es gibt keine erkennbaren Tendenzen zwischen den

Steigraten der zwei SSD (vgl. Kapitel 6.2.1). Diese drei Zusammenhänge können prinzipiell auch hier gesehen werden.

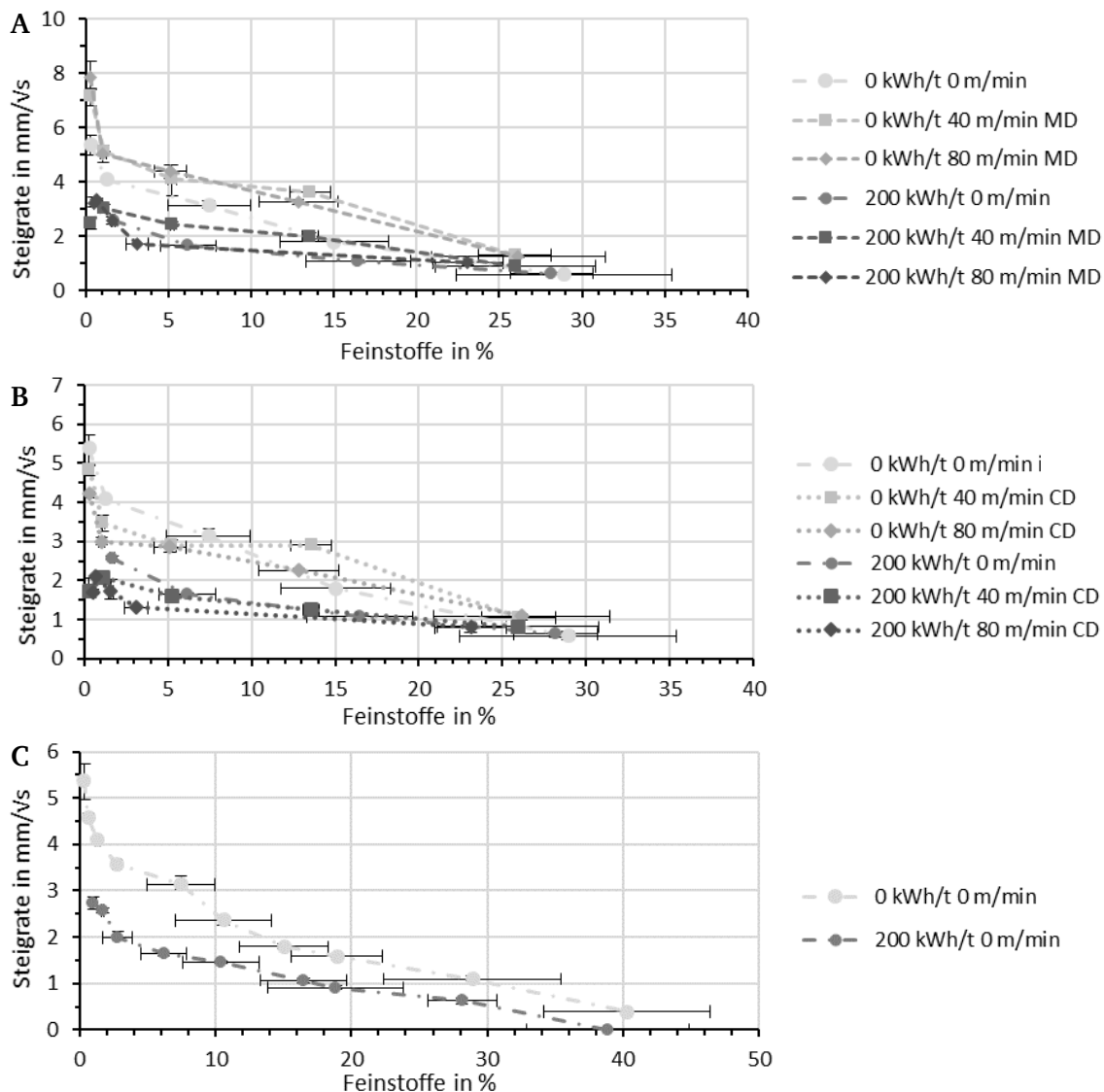


Abbildung 6.33: Steigrate über den modellierten Feinstoffgehalt für isotrope Proben mit **A** Proben in MD, **B** Proben in CD und **C** einer erhöhten Anzahl an Messpunkten. Die Fehlerbalken in x-Richtung entsprechen der Standardabweichung des Modells zur Berechnung des Feinstoffanteils. Die Fehlerbalken in y-Richtung entsprechen dem maximalen sowie minimalen Wert. „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.

Anhand der vorhandenen Messdaten können lineare, statistische Modelle¹ zur Beschreibung der Steigraten mit den zwei Parametern spezifische Mahlenergie sowie Feinstoffgehalt (modelliert) mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,74 bzw. 0,78 erstellt werden. Demnach wird deutlich, dass beide Parameter einen großen Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit haben. Hingegen hat die SSD bzw. die Faserorientierung einen untergeordneten Einfluss. Dies wird u. a. dadurch

¹ Erstellt mit DesignExpert, MD: $p < 0,0001$, $F = 45,99$, Standardabweichung = 0,88, Mittelwert = 2,85, $R^2 = 0,74$, CD: $p < 0,0001$, $F = 59,02$, Standardabweichung = 0,53, Mittelwert 2,21, $R^2 = 0,78$.

erkennbar, dass sich das Modell¹ nicht wesentlich durch Hinzufügen des Parameters SSD verbessert.

Ferner ist die Tendenz einer Abnahme der Steigrate mit steigendem Feinstoffgehalt zu beobachten. Es gibt jedoch Ausnahmen bei den orientierten Papieren aus 200 kWh/t. Bei diesen Papieren ist die Steigrate der Proben mit einem Feinstoffgehalt von ca. 1 % größer als bei 0 %. Aufgrund des relativ geringen Unterschieds und der kleinen Probenmenge könnte dies Zufall sein. Jedoch wird dieser Zusammenhang auch bei Helbrecht *et al.* [186] beschrieben. Dort werden Rapid-Köthen-Blätter aus ungemahlenen Lyocellfasern mit zugegebenen Feinstoffen hergestellt und untersucht. Dort hat die Probe mit einem Feinstoffgehalt von 5 % die höchste Steigrate. Hingegen konnten die Autoren bei Blättern aus hochgemahlenen Lyocellfasern keinen Anstieg der Steigrate bei geringem Feinstoffgehalt beobachten. Von den Autoren werden zwei entgegengesetzte Einflüsse der Feinstoffe vermutet. Einerseits ist durch die Feinstoffe mehr quellfähiges Material vorhanden, was den Wasserfluss verlangsamt. Auch werden die Feinstoffe von Wasser benetzt, was zu Querströmen führt. Andererseits könnte die Quellfähigkeit bzw. die Anziehungskraft der Feinstoffe den Wassertransport beschleunigen, in dem sie das Wasser nach vorne ziehen. Folglich beschleunigen Feinstoffe zunächst den Wassertransport durch die Anziehungskraft. Ab einem kritischen Punkt überwiegt jedoch das Zurückhalten des Wassers durch Quellung und Querströmungen. Es gibt also zwei gegenläufige, sich überlagernde Effekte.

Helbrecht *et al.* [186] vermuten zudem, dass die Oberfläche der ungemahlenen Lyocellfasern (vgl. Abbildung 6.34B) zu glatt für eine gute Benetzung ist und Feinstoffe die Anfangsbenetzung verbessern. Im Gegensatz dazu ist bei gemahlenen Lyocellfasern eine sehr hohe Fibrillierung der Faseroberfläche erkennbar (vgl. Abbildung 6.34C). Es ist unwahrscheinlich, dass Feinstoffe bei NBSK die Anfangsbenetzung unterstützen, da die Oberfläche der NBSK Fasern, insbesondere der gemahlenen (vgl. Abbildung 6.34A), nicht glatt ist. Daher liegt der beschleunigende Anfangseffekt wahrscheinlich nicht an der Anfangsbenetzung.

¹ Erstellt mit DesignExpert, MD: $p < 0,0001$, $F = 35,04$, Standardabweichung = 0,84, Mittelwert = 2,85, $R^2 = 0,77$, CD: $p < 0,0001$, $F = 46,09$, Standardabweichung = 0,50, Mittelwert 2,21, $R^2 = 0,81$.

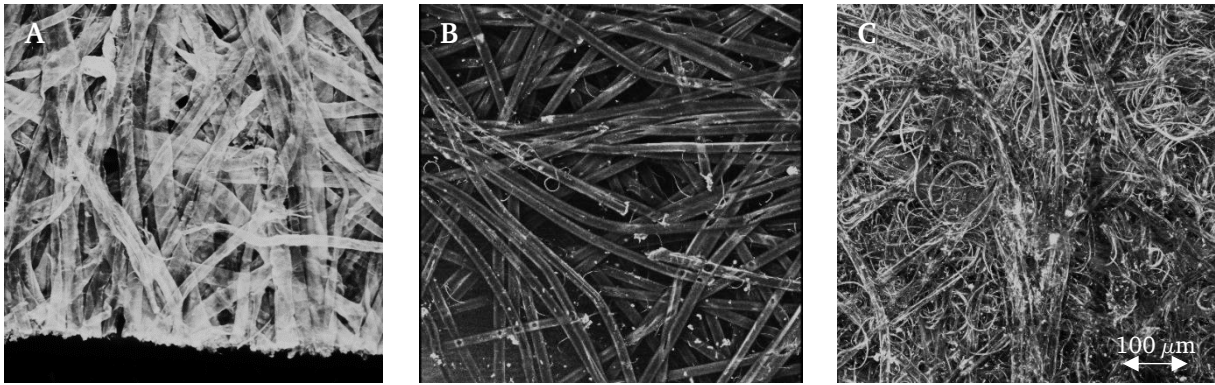


Abbildung 6.34: Konfokalaufnahme von **A** NBSK 200 kWh/t, **B** ungemahlene Lyocellfasern und **C** gemahlene Lyocellfasern (15 min in der Jokromühle).

Zusammenfassung

Wie erwartet (vgl. Kapitel 3.5) legen sich die Feinstoffe in den Faserzwischenräumen ab, wie auf Mikroskopbildern gesehen werden kann. Dadurch verringert sich die spezifische Porosität, das Porenvolumen wird kleiner und die Porengrößenverteilung verschiebt sich in Richtung kleinere Poren, wie die Quecksilberporosimetrie bestätigt. In dieser Hinsicht hat die Zugabe von Feinstoffen einen ähnlichen Effekt wie die Mahlung, wobei der Einfluss bei höheren Feinstoffgehalten größer als die der Mahlung ist. Wie erwartet nimmt die Fließgeschwindigkeit mit steigendem Feinstoffgehalt tendenziell ab. Eine Beschleunigung des Wasserflusses durch einen geringen Feinstoffgehalt wie bei Helbrecht *et al.* [186] kann nur bei einigen Proben beobachtet werden.

Es wurde kein Einfluss von Feinstoffen auf die Faserorientierung vermutet. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, worauf zwei unterschiedliche Messmethoden hindeuten. Tendenziell nimmt die Faserorientierung durch die Zugabe von Feinstoffen ab.

7 Untersuchung von Papieren mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften

Für die Anwendung als Druck- oder Verpackungspapier ist es das Ziel, dass Papiereigenschaften wie z. B. die Dicke oder die flächenbezogene Masse homogen über das Papier verteilt sind. Bei Spezialpapieren wie beispielsweise für Lateral-Flow-Tests kann es erstrebenswert sein, dass die Papiereigenschaften nicht homogen über das Papier verteilt sind. So könnte beispielsweise eine gezielte Einstellung von Bereichen mit einem schnellen und langsamen Wassertransport im Papier Kanalstrukturen erzeugen.

In diesem Kapitel soll exemplarisch am Wassertransport gezeigt werden, wie Papiere allein aufgrund von Unterschieden in ihrer Faserstruktur funktionalisiert werden können. Dafür werden Papiere mit der UD-Maschine sowie mit dem Faserdrucker hergestellt. Der Grundgedanke ist, gezielt Bereiche mit einer hohen sowie niedrigen Steiggeschwindigkeit zu erzeugen, sodass Wasser durch den Bereich mit der hohen Steiggeschwindigkeit deutlich schneller durchfließt als durch den anderen Bereich mit dem Ziel, eine Kanalstruktur zu erzeugen.

7.1 Orientierte Papiere

Es wurden mehrere beispielhafte Exemplare an orientierten Papier mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften gefertigt. Die Vorgehensweise wird in Abbildung 7.1 verdeutlicht. Es gibt vier Proben, welche sich in Dickenrichtung und drei Proben welche sich in der x-y-Ebene unterscheiden. Alle Informationen zu dem sogenannten zweiseitigen Papier, welches sich in Dickenrichtung unterscheidet, befinden sich im Anhang (siehe Kapitel F). Bei den anderen drei Proben, das sogenannte parallele Papier, wurden jeweils drei Streifen mit unterschiedlichen Eigenschaften nebeneinander mit 3 mm Überlappung produziert (siehe Tabelle 7.1). Die Zusammensetzung wurde so gewählt, dass ein Unterschied im Wassertransport durch die Papierebene zu erwarten ist. Bei den parallelen Proben sollte, basierend aus den vorherigen Erkenntnissen (vgl. Kapitel 6), der linke Streifen die höchste und der rechte Streifen die niedrigste Steigrate aufweisen. Folglich wird eine annähernd treppenförmige Flüssigkeitsfront erwartet.

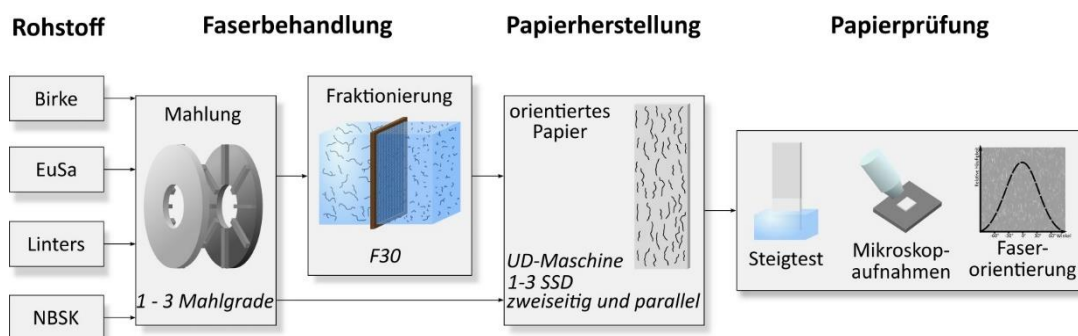


Abbildung 7.1: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung von mehrschichtigem, orientiertem Papier.

Tabelle 7.1: Probenübersicht der orientierten Papiere, welche mit drei parallelen Streifen mit 3 mm Überlappung hergestellt wurden. Die eingestellte flächenbezogene Masse für jeden Durchgang beträgt 50 g/m² und die Nutzbreite je Bereich 25 mm.

Nr.	Zellstoff			SSD		
	Links	Mitte	Rechts	Links	Mitte	Rechts
1	Linters, 0 kWh/t	NBSK, 0 kWh/t	EuSa, 0 kWh/t	80 m/min		
2	NBSK, 0 kWh/t	NBSK, 100 kWh/t	NBSK, 200 kWh/t	80 m/min		
3	NBSK, 0 kWh/t			80 m/min	40 m/min	0 m/min

In Abbildung 7.2 sind Aufnahmen der angefärbten Fasern, welche unter UV-Licht erkennbar werden, zu sehen. Zudem ist der Verlauf der Flüssigkeitsfront über die Zeit der drei parallelen Proben erkennbar. Die Messung erfolgt mit der Klemm-Apparatur. Je nach Probe sind deutliche Unterschiede im Wassertransport innerhalb der Papierstreifen zu erkennen. Wie erwartet kann bei der Probe 1 und 3 zu Beginn die höchste Steiggeschwindigkeit im linken und die niedrigste im rechten Streifen beobachtet werden. Des Weiteren sind Querströmungen erkennbar. Das heißt, dass Wasser vom linken Streifen, wo die Flüssigkeitsfront höher steht, zum mittleren Streifen fließt. Dadurch ergibt sich kein starrer treppenförmiger Verlauf der Flüssigkeitsfront, sondern es bildet sich über die Breite eine Kurve aus. Das gleiche Bild ergibt sich zwischen dem mittleren und dem rechten Streifen. Das heißt, dass der Wasserfluss eines einzelnen Streifens durch Querflüsse zum bzw. vom Nachbarn beeinflusst wird. Dass sich der Flüssigkeitsfluss zwischen den Streifen gegenseitig beeinflusst, ist beim Vergleich des mittleren Streifens der 1. Probe mit den linken Streifen der 3. Probe gut erkennbar. Beide Streifen bestehen aus ungemahlenem NBSK. Der erste Streifen hat eine schräge Flüssigkeitsfront und ist im Mittel langsamer als der zweite Streifen, welcher eine gerade/leicht parabelförmige Flüssigkeitsfront aufzeigt.

Ferner ist im Bereich der Überlappungen zunächst eine Verzögerung des Wassertransports erkennbar. Eine Ursache dafür könnte die doppelte flächenbezogene Masse sein, dessen Einfluss auf den Wassertransport nicht vollständig geklärt ist (vgl. Kapitel 3.7.3).

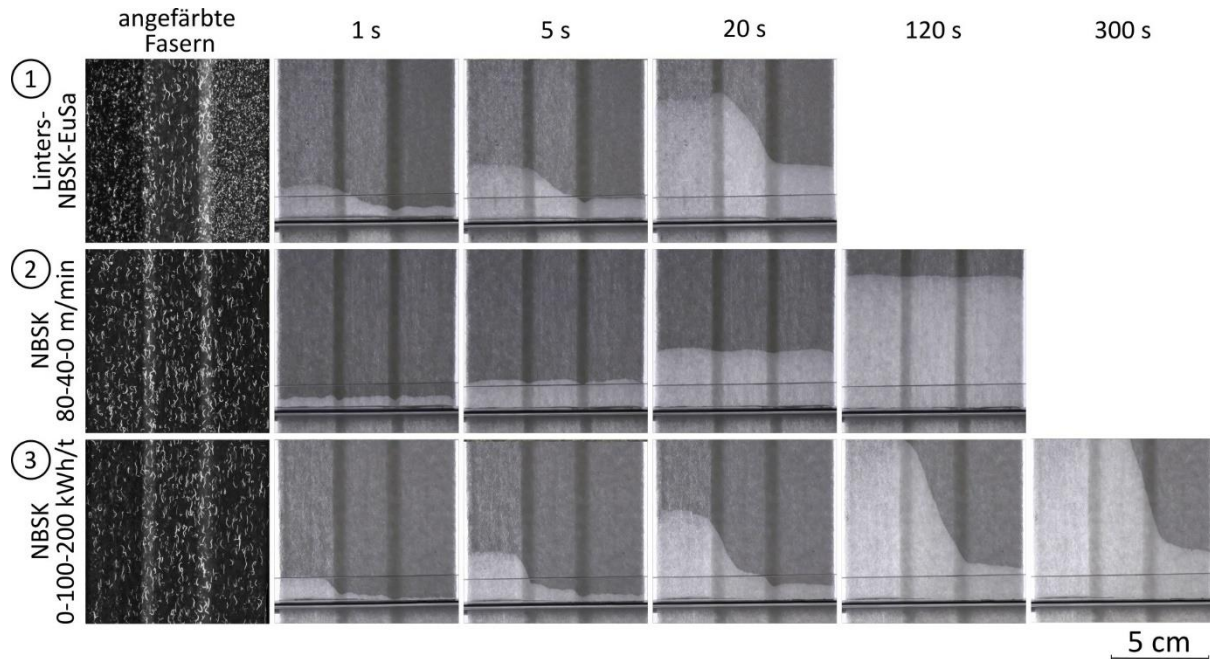


Abbildung 7.2: Abbildung der angefärbten Fasern aus der Orientierungsanalyse und Verlauf der Flüssigkeitsfront über die Zeit der drei parallelen Proben. In der Papierprobe links ist jeweils der erste erwähnte Parameter zu sehen (Linters bzw. NBSK 80 m/min bzw. NBSK 0 kWh/t), in der Mitte der zweite und rechts der dritte, wie in Tabelle 7.1 beschrieben.

Bei der Probe 2 mit den unterschiedlichen SSD ist kein Unterschied in der Steiggeschwindigkeit zwischen den Streifen erkennbar. Es ist lediglich zu sehen, wie der Flüssigkeitsfluss an den Rändern durch die überlappten Bereiche gebremst wird. Durch die Verzögerung in den überlappenden Bereichen sind die Flüssigkeitsfronten der einzelnen Streifen nicht gerade, sondern leicht parabelförmig.

Zusammenfassend ist zu erkennen, dass lokale Unterschiede in der Papierstruktur, wie z. B. unterschiedliche Zellstoffe oder Mahlenergien, lokal einen Einfluss auf die Papiereigenschaften, wie z. B. den Wassertransport, haben. Die Bereiche beeinflussen sich beispielsweise durch Querströmungen jedoch gegenseitig.

7.2 Strukturierte Papiere

Weiterhin wurden Papiere mit dem Faserdrucker hergestellt, welche lokal unterschiedliche Papiereigenschaften aufweisen. Im Folgenden wird zum einen die Herstellung von einfachen Kanalgeometrien und zum anderen das Einbringen von hydrophoben Fasern in die Faserstruktur beschrieben.

7.2.1 Herstellung von einfachen Kanalstrukturen

Mit dem Faserdrucker wurden einfache Kanalgeometrien hergestellt. Die zentrale Forschungsfrage besteht darin, ob es durch die gezielte Faserauswahl sowie durch den Aufbau der Faserstruktur allein möglich ist lokale Unterschiede im Wassertransport zu erzeugen, die groß

genug sind, um von einem klaren Flüssigkeitskanal zu sprechen. Die Inhalte dieses Kapitels basieren auf der studentischen Projektarbeit von Marques [230].

Basierend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 6 werden zwei Zellstoffe ausgewählt. Zum einen werden ungemahlene Lintersfasern verwendet, bei welchen ein sehr schneller Wassertransport erwartet wird. Zum anderen werden gemahlene EuSa-Fasern (200 kWh/t) in der Erwartung eines sehr langsamen Wassertransports genommen, welche den Kanalrand bilden sollen. Abbildung 7.3 stellt die Vorgehensweise dar.

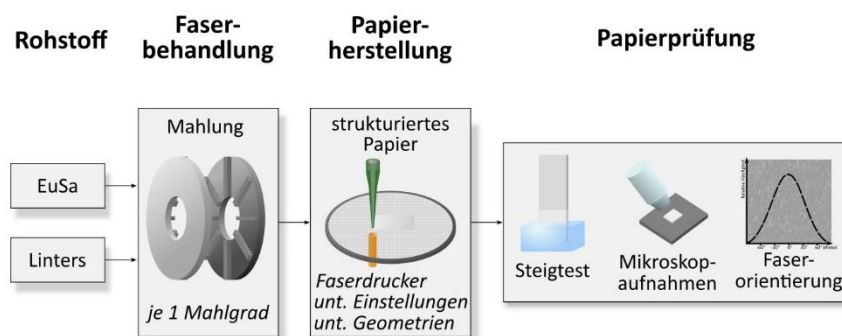


Abbildung 7.3: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung von strukturiertem Papier.

Zunächst wurden adäquate Betriebsparameter ausgewählt, um den Effekt des langsamen bzw. schnellen Wassertransports zu verstärken. Dafür wurden Erkenntnisse aus den studentischen Arbeiten von Rehorst [213] und Endres [231] bezüglich der Einflüsse von Betriebsparametern des Faserdruckers auf den Wassertransport im Papier verwendet. Dementsprechend wurde für einen schnellen Wasserfluss eine geringe Bahnüberlappung und für einen langsamen Wassertransport eine hohe Bahnüberlappung gewählt.

Aufgrund der unterschiedlichen Zellstoffeigenschaften, wie beispielsweise dem Entwässerungsvermögen, müssen die weiteren Herstellungsparameter auf den Zellstoff angepasst werden. So musste für Linters eine hohe Anzahl an Schichten bzw. eine hohe flächenbezogene Masse gewählt werden, um einen ausreichenden Faserzusammenhalt für das Lösen der Probe vom Sieb zu gewährleisten. Für EuSa hingegen wurde die Anzahl der Schichten bzw. die flächenbezogene Masse reduziert, da die Entwässerung bei einer höheren flächenbezogenen Masse nicht ausreichend war und die Fasern „aufgeschwommen“ wären. Daher unterscheiden sich nicht nur die gewünschten Parameter lokal, sondern auch die flächenbezogenen Massen. Ein Überblick über die gewählten Parameter ist in Tabelle 7.2 zu finden.

Tabelle 7.2: Parameter zur Herstellung von strukturierten Proben aus Linters und EuSa. Für beide wird eine Höhendifferenz von 50 cm sowie eine Düsenbeschleunigung von 5.000 mm/s² gewählt.

Zellstoff	Faserart	Linters	EuSa
		Spezifische Mahlenergie in kWh/t	0
Betriebsparameter	Bahnüberlappung in %	30	65
	Anzahl der Schichten	4	3
	Düsengeschwindigkeit in mm/min	1.000	3.000
Resultierende Probeneigenschaften	Bahnbreite in mm	2,18	1,66
	Flächenbezogene Masse in g/m ²	ca. 45,3	ca. 31,3

Es wurden unterschiedliche Probenarten hergestellt. Die Skizzen aus Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5 illustrieren den Aufbau. Die Faserablage längs zur Fließrichtung soll den Wassertransport fördern und quer dazu bremsen. Bei der Probe 1 sind Linters und EuSa als Streifen nebeneinander gedruckt worden, wobei die Düsenverfahrriichtung bei EuSa zum einen längs (a) und zum anderen quer (b) erfolgt. Bei der Probe 2 ist jeweils nur anteilig ein Rechteck aus EuSa in der Struktur integriert, um den Einfluss einer Querschnittsverjüngung bzw. eines Querschnittsprungs zu analysieren. Auch hier erfolgt die Düsenverfahrriichtung bei EuSa zum einen längs (a) und zum anderen quer (b). Bei der letzten Probe 3 sind drei Streifen nebeneinander gedruckt worden, wobei der mittlere aus Linters und die äußeren aus EuSa bestehen, um den Effekt eines beidseitig begrenzten Kanals zu imitieren.

Von den Proben wurde jeweils ein Klemm-Steigttest durchgeführt. Der Wassertransport über die Zeit ist ebenfalls in Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5 zu sehen. Bei allen Proben wird deutlich, dass Wasser schneller durch Linters als durch EuSa fließt. Es ist zu erkennen, dass die Flüssigkeitsfront im Bereich von Linters (mit Ausnahme nach einer Querschnittserweiterung) näherungsweise gerade ist. Die Bereiche von EuSa hingegen werden stark von der Umgebung beeinflusst. Zu Beginn der Messung ist noch in den Linters fernen Bereichen eine lineare Flüssigkeitsfront zu erkennen. Über Raum und Zeit sieht man den Einfluss des bereits im Lintersstreifen vorhandenen Wassers, welches durch Querströmungen zum EuSa-Streifen hinüberfließt.

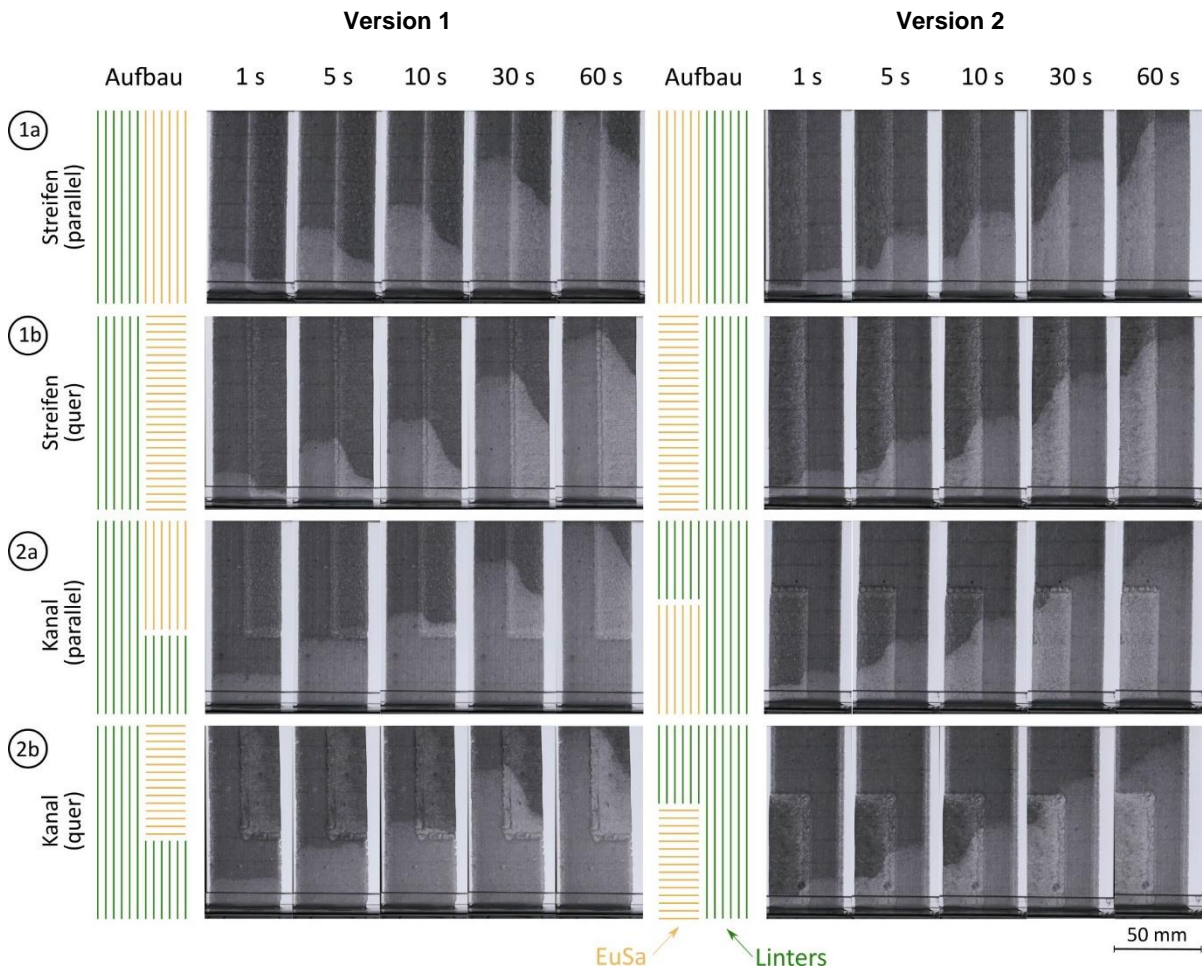


Abbildung 7.4: Skizze der Düsenfahrroute während der Papierherstellung und Verlauf der Flüssigkeitsfront über die Zeit. Die Papierproben haben einen streifenförmigen bzw. kanalförmigen Aufbau und bestehen aus Linters (0 kWh/t, grün) und EuSa (200 kWh/t, orange). Die Version 1 (links) und Version 2 (rechts) zeigen jeweils die gleiche Probenart, jedoch durch Drehen der Probe unterschiedlich eingespannt.

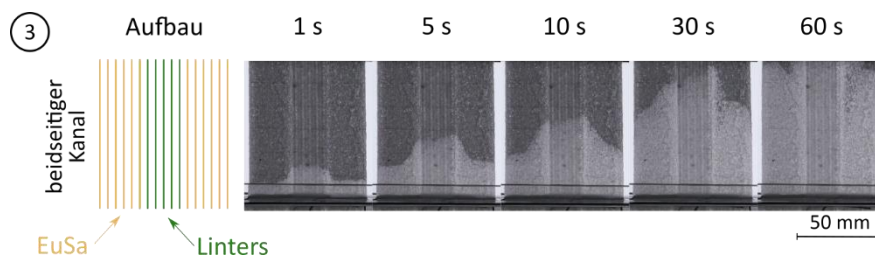


Abbildung 7.5: Skizze der Düsenfahrroute während der Papierherstellung und Verlauf der Flüssigkeitsfront über die Zeit. Die Papierprobe ist ein beidseitiger Kanal und besteht aus Linters (0 kWh/t, grün) und EuSa (200 kWh/t, orange).

Bei einer Querschnittsverjüngung vom Lintersstreifen strömt das Wasser ohne Geschwindigkeitsveränderung weiter in den folgenden Lintersbereich. Im Bereich von EuSa verringert sich die Geschwindigkeit erwartungsgemäß. Bei einem Querschnittssprung im Lintersstreifen ist zu erkennen, wie das Wasser sich im breiteren Streifen ausbreitet.

Auf den ersten Blick ist kein Unterschied des Wassertransports der Proben zwischen den zwei Düsenverfahrrichtungen zu erkennen. Um den Einfluss im Detail zu analysieren, wurden längliche Teststreifen angefertigt. Es gibt Teststreifen, bei welchen die Düsenverfahrrichtung zum einen parallel zu der Papierlängsseite und damit zum Wasserfluss ausgerichtet ist und zum anderen quer dazu. Die Steiggeschwindigkeit für 15 mm breite Referenzproben im Klemm-Steigttest beträgt für EuSa längs $4,84^{+0,28}_{-0,27}$ mm/√s und quer $3,44^{+0,05}_{-0,06}$ mm/√s sowie für Linters längs $10,02^{+0,67}_{-0,82}$ mm/√s und quer $10,57^{+0,35}_{-0,43}$ mm/√s. Die Angaben beziehen sich auf drei Messungen mit der Angabe der Abweichung zur minimalen sowie maximalen Steigung. Die Unterschiede im Wassertransport durch die unterschiedliche Düsenverfahrrichtung hat folglich nur einen kleinen (EuSa) bzw. keinen (Linters) messbaren Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit.

Es wurde auch die Fließgeschwindigkeit für die in Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5 dargestellten Proben gemessen. Bei EuSa wurde jeweils die Geschwindigkeit am Randbereich bestimmt, um den Bereich der geringsten Beeinflussung durch Linters zu analysieren. Tabelle 7.3 zeigt die ermittelten Steiggeschwindigkeiten. Es wird deutlich, dass die Steiggeschwindigkeit von Linters näherungsweise den Steiggeschwindigkeiten der Referenzproben entspricht oder nur geringfügig verringert ist. Bei EuSa hingegen ist klar eine Zunahme der Steiggeschwindigkeit durch Querströmungen aus dem Lintersbereich zu erkennen.

Tabelle 7.3: Ermittelte Steiggeschwindigkeiten aus den kanalähnlichen Proben aus Linters und EuSa. Die Werte wurden im Klemm-Test gemessen. Die Bezeichnungen „Version 1“ und „Version 2“ beziehen sich auf die Zuordnung in Abbildung 7.4. Es handelt sich folglich um die gleiche Probenart, jedoch sind sie durch Drehen der Probe unterschiedlich eingespannt. Beim Mittelwert ist der Abstand zum Minimum bzw. Maximum angegeben.

Probe		Steiggeschwindigkeit in mm/√s			
		EuSa		Linters	
		Version 1	Version 2	Version 1	Version 2
1a	Streifen (parallel)	7,34	7,62	9,55	9,65
1b	Streifen (quer)	7,92	7,68	8,30	8,51
2a	Kanal (parallel)	5,16	7,69	10,30	8,95
2b	Kanal (quer)	4,93	8,37	9,46	6,93
3	Beidseitiger Kanal	7,26		9,59	
Mittelwert		$7,11^{+1,26}_{-2,18}$		$9,03^{+1,27}_{-2,10}$	

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem Faserdrucker Papier mit lokal variierendem Fließverhalten hergestellt werden kann. Da es sich bei den zwei betrachteten Zellstoffen um ein hydrophiles Material handelt, fließt Wasser durch beide Bereiche durch. Das Wasser fließt wie vermutet schneller durch die Bereiche aus ungemahlenen Lintersfasern und langsamer durch Bereiche aus gemahlenem EuSa. Jedoch sind Querströmungen von Linters zu EuSa zu erkennen, wodurch die effektive Fließgeschwindigkeit von EuSa steigt. Folglich ist der Unterschied in der Fließgeschwindigkeit aufgrund des gewählten Zellstoffs sowie der Herstellungsparameter noch nicht ausreichend groß, um von Kanälen im Papier zu sprechen.

Der Unterschied könnte durch eine gezielte Zugabe an Fein- oder Füllstoffen erhöht werden. Zudem könnte durch ein lokales Verdichten der Faserstruktur der Wassertransport lokal verändert werden. Insbesondere könnten chemisch modifizierte Fasern eingesetzt werden, um die hydrophile Eigenschaft zu verringern.

7.2.2 Einbringen von hydrophoben Fasern

Eine weitere Möglichkeit der Herstellung von fluidischen Kanälen im Papier ist das Einbringen von hydrophoben Fasern in das Papier. Während der Papierherstellung können so ohne weitere Nachbearbeitungsprozesse Bereiche mit hydrophilen Fasern für den Flüssigkeitsfluss sowie Bereiche mit hydrophoben Fasern, in denen der Wasserfluss nicht möglich ist, im Papier erzeugt werden.

Bisher wurden mit dem Faserdrucker nur chemisch unmodifizierte Fasern verarbeitet. Aus diesem Grund liegt der Fokus hier auf der Machbarkeit der Herstellung von einem einfachen Teststreifen mit einem hydrophilen sowie einem hydrophoben Bereich. Dafür wird ein Teil der Fasern chemisch modifiziert. Danach werden asymmetrische Papiere im Faserdrucker hergestellt und unterschiedliche Methoden genutzt, um die Benetzbarkeitsasymmetrie der Papiere zu zeigen. Die Versuche wurden in Kooperation mit Joanna Judith Mikolei durchgeführt und wird von Mikolei *et al.* [232] veröffentlicht.

Herstellung von Papieren mit einem Anteil an hydrophoben Fasern

Für die Papierherstellung wurde Linters verwendet, welcher mit einer spezifischen Mahlenergie von 100 kWh/t behandelt wurde. Für die chemische Modifizierung wird eine Sol-Gel-Lösung aus den Silicapräkursoren Tetraethoxysilan (TEOS), Methylmethoxysilan (MTMS) und Dimethyldimethoxysilan (DMDMS) im Verhältnis 0,2 : 0,48 : 0,32 angesetzt und direkt verwendet. Die benötigte Menge an Fasersuspension (34,6 mg otro) wurde mit 50 ml der Sol-Gel-Lösung gemischt und für 25 min bei Raumtemperatur gerührt. Für die unmodifizierte Fasersuspension

wurde die gleiche Menge an Fasern (34,6 mg otro) in der gleichen Menge an entsalztem Wasser (50 ml) desintegriert. Folglich beträgt die Stoffdichte bei beiden Suspensionen 0,07 %.

Die eingestellte Düsengeschwindigkeit beim Faserdrucker beträgt 1000 m/min, die Bahnüberlappung 25 % und die Streifenlänge 40 mm. Aufgrund der geringen verfügbaren Menge von der modifizierten Fasersuspension kann der Niveaustand nicht verwendet werden. Stattdessen wird auf die Düse ein kurzes Schlauchstück mit einem Adapter für die Pipette gestülpt (nähere Informationen sind in Kapitel F zu finden). An den Adapter kann eine 20 ml Pipette angeschlossen werden. Für die Papierherstellung wurden 20 ml der Fasern in Sol-Gel-Lösung in die Pipette aufgezogen und während des Drucks durch die Düse auf das Sieb aufgebracht. Aus den 20 ml ergeben sich ca. vier Bahnen. Der Druckvorgang wurde anschließend neu gestartet und die unmodifizierte Fasersuspension wurde analog direkt neben den vier Bahnen aufgebracht. Die so gebildeten Faservliese wurden mit Silikonpapier bedeckt und mit dem Sieb im Flachbett Trockner für 30 min bei 60 °C getrocknet. Anschließend wurden sie vom Sieb entfernt und für 2 h bei 130 °C im Heißlufttrockner weiter getrocknet. Abbildung 7.6 verdeutlicht die Vorgehensweise.

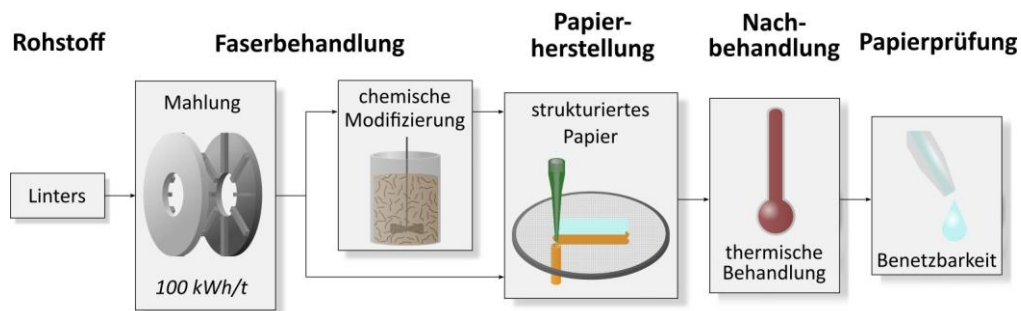


Abbildung 7.6: Darstellung der Vorgehensweise zur Herstellung von strukturierten Papieren mit chemisch modifizierten Fasern.

Darstellung der Benetzbarkeitsasymmetrie

Aufgrund des eingebrachten Musters im Papier während der Herstellung sollte eine Papierseite hydrophil sein und folglich sollte Wasser imbibieren können. Die andere Seite sollte durch die Beschichtung der Fasern mit Siliziumdioxid hydrophob sein und Wasser sollte nicht imbibieren können. Um dies zu überprüfen wurde ein $2\ \mu\text{l}$ Wassertropfen, der Anschaubarkeit mit Tinte blau gefärbt, auf beide Seiten gesetzt. In Abbildung 7.7 ist klar zu sehen, wie der Tropfen auf der hydrophilen Seite direkt imbibiert ist, auf der hydrophoben Seite der Tropfen jedoch als Kugel auf dem Papier steht.

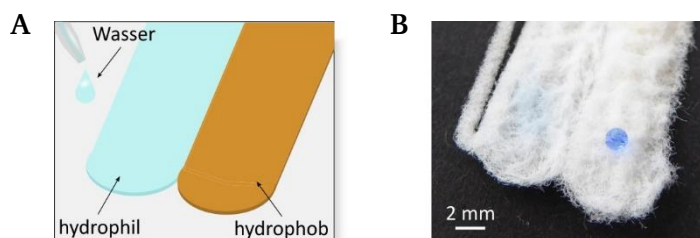


Abbildung 7.7: Wassertropfen werden auf die Papieroberfläche gesetzt. Im Bereich der unmodifizierten Fasern ist das Papier hydrophil und der Tropfen imbibiert. Im Bereich der modifizierten Fasern ist das Papier hydrophob und der Wassertropfen bleibt auf der Papieroberfläche stehen. **A** Versuchsaufbau und **B** Ergebnis (in Anlehnung an [232]).

Für weitere Imbibitionsversuche wurden die Papierproben auf einen Glasstreifen gelegt. 1 ml Wasser (Blaufärbung mit Tinte) bzw. 1 ml Cyclohexan (Rotfärbung mit Sudan V) wurden jeweils neben die hydrophile bzw. hydrophobe Seite aufgetragen. Abbildung 7.8A bis D zeigen, wie die Flüssigkeiten jeweils in das Papier eindringen und durch das Papier fließen bis sie auf die Benetzbarkeitsgrenze treffen. Dort stoppt der Flüssigkeitsfluss. Das Gleiche ist zu sehen, wenn beide Flüssigkeiten gleichzeitig in das Papier strömen (vgl. Abbildung 7.8E und F). Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 7.8G und H zu sehen, wie kein Flüssigkeitsfluss in das Papier stattfindet, wenn Wasser auf die hydrophobe Papierseite und Cyclohexan auf die hydrophile Papierseite pipettiert wird.

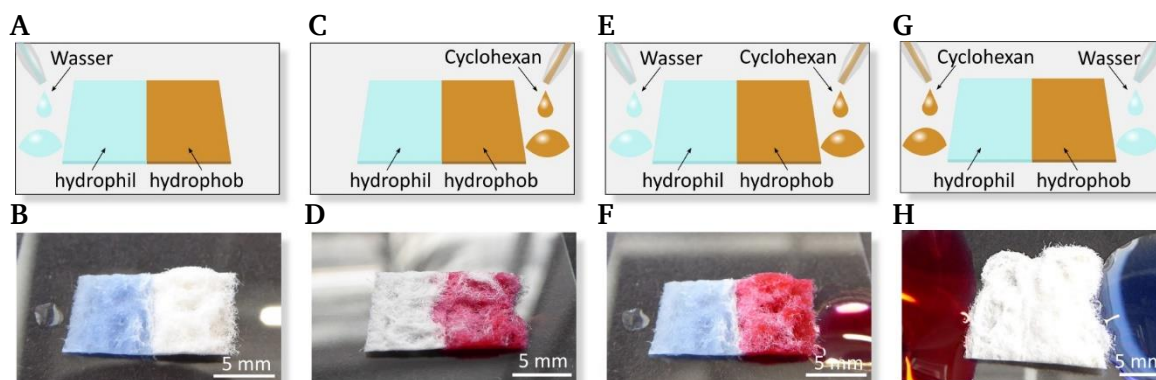


Abbildung 7.8: Wasser sowie Cyclohexan wird an unterschiedlichen Positionen neben das Papier pipettiert. Wasser dringt im Bereich der unmodifizierten Fasern (hydrophil) ein und im Bereich der modifizierten Fasern (hydrophob) nicht. Cyclohexan verhält sich entgegengesetzt. Positionen: Wasser neben dem hydrophilen Bereich: **A** Versuchsaufbau und **B** Ergebnis; Cyclohexan neben dem hydrophoben Bereich: **C** Versuchsaufbau und **D** Ergebnis; Wasser sowie Cyclohexan neben dem hydrophilen bzw. hydrophoben Bereich: **E** Versuchsaufbau und **F** Ergebnis; Cyclohexan sowie Wasser neben dem hydrophilen bzw. hydrophoben Bereich: **G** Versuchsaufbau und **H** Ergebnis (in Anlehnung an [232]).

Um den Einfluss der asymmetrischen Benetzbarkeit auf den Flüssigkeitsfluss weiter zu zeigen, wurde auch der vertikale Flüssigkeitsfluss untersucht. Dafür wurde ein Ende des Papierstreifens mit einer Pinzette senkrecht in ein Flüssigkeitsreservoir aus Wasser sowie in ein Flüssigkeitsreservoir aus Ethanol eingetaucht. Die Flüssigkeiten sind mit Sudan V rot angefärbt. In Abbildung

7.9A und B ist zu sehen, wie Wasser nur im hydrophilen Bereich des Papiers aufsteigt. Der hydrophobe Bereich des Papiers verdrängt hingegen das Wasser, was an der Einkerbung der Flüssigkeitsoberfläche zu erkennen ist. Ethanol ist weniger polar als Wasser. Folglich fließt Ethanol durch beide Papierseiten (vgl. Abbildung 7.9C und D).

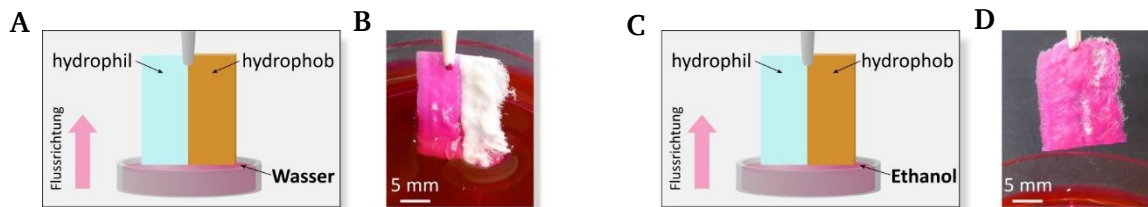


Abbildung 7.9: Untersuchung des Flüssigkeitsflusses der Papierstruktur mit modifizierten Fasern. **A** Versuchsaufbau und **B** Ergebnis der Untersuchung mit Wasser; **C** Versuchsaufbau und **D** Ergebnis der Untersuchung mit Ethanol (in Anlehnung an [232]).

Die gezeigten Ergebnisse sollen zeigen, dass es möglich ist, auch chemisch modifizierte Fasern lokal im Papier zu integrieren und dadurch die Papiereigenschaften lokal zu verändern. Hier wurden nur die besten Ergebnisse vorgestellt. Bei anderen Versuchstreifen wurde die Sol-Gel-Lösung wahrscheinlich während der Herstellung des zweiten, unmodifizierten Streifens teilweise ausgewaschen, wodurch die Papierseite nicht vollständig hydrophob ist und z. B. Wasser auch in den Bereich der modifizierten Fasern geflossen ist. Die Ergebnisse sind folglich noch nicht vollständig reproduzierbar.

Es ist anzumerken, dass die Stoffdichte für den Faserdrucker vergleichsweise sehr hoch ist und dadurch keine einzelnen Fasern, sondern ein Zusammenschluss an Fasern auf das Sieb abgelegt werden. Durch die geringe Suspensionsmenge ist die Durchströmung der Düse zeitlich nicht konstant und insbesondere zum Ende nimmt die flächenbezogene Masse der Bahn ab. Zudem ist die Formation des Papiers ungleichmäßig. Die technisch verbesserte Umsetzung der Verwendung von Suspensionen mit unterschiedlichen Viskositäten und kleinen Mengen am Faserdrucker sollte Bestandteil weiterer Forschung sein. Hier konnte jedoch die grundsätzliche Machbarkeit der Papierherstellung gezeigt werden.

Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die lokale Einbringung von chemisch modifizierten Fasern während der Papierherstellung mit dem Faserdrucker möglich ist. Der lokale Unterschied in der Benetzbarkeit im Papier konnte nachgewiesen werden. Diese Erkenntnis bietet die Möglichkeit für eine Vielzahl von Anwendungen, z. B. im Bereich der Papierfunktionalisierung sowie papierbasierter mikrofluidischer Analysensysteme. Es ist davon auszugehen, dass die hydrophoben Bereiche im Gegensatz zu den üblicherweise vollständig beschichteten Proben noch gut gas-

durchlässig sind. In weiteren Untersuchungen sollte das Verfahren im Hinblick auf reproduzierbare sowie gezielt unterschiedliche Papiereigenschaften mit in sich homogenen Verteilungen verbessert werden. Ein Schwerpunkt sollte auf der Herstellung reproduzierbarer und definierter Proben liegen.

7.3 Anwendungspotential

In Kapitel 3.7.1 werden Anwendungsgebiete sowie Anforderungen an μ PADs beschrieben. Es wird deutlich, dass μ PADs in vielen unterschiedlichen Anwendungsgebieten zum Einsatz kommen könnten, wobei sich je nach Anwendung auch die Anforderungen unterscheiden.

Papiere mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften haben insbesondere den Vorteil, dass im Papier ein bestimmtes Fließverhalten oder auch Reaktionszonen generiert werden können. So könnten solche Papiere insbesondere für Anwendungen, bei welchen mehrere Messungen oder verschiedene Flüssigkeiten getestet werden sollen, eingesetzt werden. Bei der richtigen Einstellung des Papiers könnten Bereiche mit unterschiedlichem Fließverhalten hergestellt werden. Zudem könnte durch eine gezielte, lokale Porengröße im Papier eine Filterwirkung in diesem Bereich für partikelbeladene Flüssigkeiten erzeugt werden.

Je nach Funktion können unterschiedliche Eigenschaften von Interesse sein. Dies kann am Beispiel von einem klassischen Lateral-Flow-Test verdeutlicht werden. Bei diesen erfolgt der Probenauftrag auf dem „Sample Pad“ aus einem cellulosebasierten Material und hat die Funktion, die Testflüssigkeit weiterzuleiten. Darüber hinaus können filtrierende Eigenschaften integriert werden. In der Praxis wird das „Sample Pad“ dafür mit Proteinen, Detergenzien oder Puffer beschichtet. Die Flüssigkeit fließt anschließend auf das „Conjugate Pad“, auf welches die Biomarker aufgebracht werden. Aktuell besteht es häufig aus einem Glasfasermaterial. Anschließend folgt eine Membran, z. B. aus Nitrocellulose, auf welcher sich die Test- und Kontrolllinie mit den spezifischen Antikörpern befindet. Den Abschluss bildet das meist cellulosebasierte „Absorbent-Pad“, welches die Flüssigkeit aufnimmt, den Flüssigkeitsfluss aufrecht erhalten soll und einen Rückfluss verhindern soll [233].

Je nach Bereich definieren sich unterschiedliche Anforderungen an das Material. So sind beim „Sample Pad“ sowie beim „Absorbent Pad“ hohe Fließgeschwindigkeiten von Vorteil. Im Bereich der Teststreifen ist ein geringer Flüssigkeitsfluss von Interesse, um eine hohe Testsensitivität zu erreichen, wobei diese an die Viskosität der Testflüssigkeit angepasst werden sollte. Ferner können je nach einzubringenden Partikeln eine unterschiedliche Porengrößenverteilung von Interesse sein.

Erste Schritte der Entwicklung von Papieren mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften im Hinblick auf die Anwendbarkeit für μ PADs werden im Kapitel 7.1 und 7.2 aufgezeigt. So konnte gezeigt werden, dass der Wassertransport durch das Papier lokal durch Variation im Zellstoff

und Herstellungsparametern beeinflusst werden kann. Durch das Einbringen von chemisch modifizierten Fasern konnte lokal das Eindringen von Wasser vollständig verhindert werden. In Kapitel 6 wird detailliertes Wissen über die Art und Weise dargestellt, wie genau Faser- und Herstellungsparameter den Wassertransport sowie die Porengrößenverteilung beeinflussen.

Jedoch ist in mehreren Bereichen für die Anwendung ein deutlich umfangreicheres Wissen notwendig. Das Wissen über die exakte Beeinflussung von Papiereigenschaften durch Variation der Faser- und Herstellungsparameter sollte ausgebaut werden:

- Es sollten weitere Beeinflussungsparameter wie Füllstoffgehalt im Papier, chemische Modifizierung der Ausgangsfasern, weitere Verarbeitungsschritte wie Pressen oder Kalandern etc. untersucht werden.
- Zudem kann die Herstellungsvielfalt ausgebaut werden, indem beispielsweise Gradientenpapiere hergestellt werden. Das bedeutet, dass eine spezifische Papiereigenschaft (z. B. die flächenbezogene Masse) eine kontinuierliche Veränderung im definierten Bereich aufweist.
- In Kapitel 7.1 und 7.2 wird gezeigt, wie sich die Bereiche gegenseitig beeinflussen. Hier sollte das Wissen, wie genau sich die Bereiche gegenseitig beeinflussen, ausgearbeitet und ggf. modelliert werden.
- Dafür sollte zudem das tiefe Verständnis der Papier-Wasser-Interaktion ausgebaut werden. Der Mechanismus, wie Wasser durch das Papier fließt, sollte genauer verstanden werden, damit ein verbessertes Modell für den Wassertransport erstellt werden kann. Dies kann ggf. durch die Beeinflussungsparameter verbessert werden.

Zudem muss für die Anwendung die Herstellung von Papieren mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften verbessert werden:

- Zunächst sollte für die weitere Forschung der Faserdrucker modifiziert werden. Zum einen sollten Probleme wie auftretende Schrittverluste sowie Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung behoben werden. Zum anderen sollte die Möglichkeit ergänzt werden, auch kleine Suspensionsmengen zu verarbeiten.
- Für die spätere Anwendung ist es unerlässlich, ein Verfahren zu entwickeln, welches Papiere mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften in der Massenproduktion kostengünstig sowie reproduzierbar herstellt.

Weiterhin muss die praktische Anwendbarkeit auf μ PADs vergrößert werden:

- Es sollte getestet werden, inwiefern Nitrocellulose-Lösungen lokal in das Papier eingebracht werden kann, sodass in diesen Bereichen eine erhöhte Proteinbindung entsteht, welche für die Diagnostik erforderlich ist. Krauße [219] hat im Rahmen seiner Dissertation gezeigt, dass es mit einem Liniendruckverfahren möglich ist, lokal die benötigte

Menge an Nitrocellulose herzustellen. Dies hat den Vorteil, dass nicht die gesamte Membran beschichtet werden muss und dadurch Material eingespart werden kann.

- μ PADs sind häufig „Lateral-Flow-Tests“ oder „droplet based“. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf ersteren, jedoch sollte auch die zweite Methode untersucht werden, da es sich in diesem Fall um ein endliches Wasserreservoir handelt.
- Im Bereich der Umwelttechnik wird in der Regel (belastetes) Wasser getestet, im medizinischen Bereich hingegen werden als Flüssigkeit insbesondere Körperflüssigkeiten wie Urin oder Blut verwendet. Folglich sollte das Fließverhalten von einer Vielzahl an Flüssigkeiten getestet werden, welche sich insbesondere in ihrer Viskosität sowie Partikelbeladung unterscheiden.
- Zudem müssten die Kompatibilität sowie die Integration des Analysemittels sowie der Ergebnisausgabe erforscht werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Zu Beginn wird im Kapitel Stand des Wissens die Faser- und Porenstruktur des Papiers erläutert sowie Messmethoden zur Charakterisierung aufgezeigt. Insbesondere werden bisherige Methoden der Papiercharakterisierung mittels Mikro-Computertomographie aufgezeigt. Weiterhin werden zahlreiche Parameter hinsichtlich ihres Einflusses auf die Faser- und Papiereigenschaften sowie die Faser- und Porenorientierung analysiert. Der Flüssigkeitstransport im Papier wird detailliert beschrieben.

Untersucht werden isotrope und anisotrope Papiere aus vier verschiedenen Zellstoffen (Eukalyptus, Birke, Baumwollinters sowie eine Mischung aus Kiefer und Fichte), welche mit fünf spezifischen Mahlenergien zwischen 0 und 200 kWh/t gemahlen wurden. Die isotropen Papiere werden nach dem Rapid-Köthen-Verfahren und die anisotropen Papiere auf einem speziellen Blattbildner hergestellt. Es werden die Faserorientierung, die Porosität und Porenstruktur sowie der Flüssigkeitstransport analysiert.

Zunächst wird eine Methode zur Charakterisierung von Porenräumen in Papier mittels computertomographischer Aufnahmen vorgestellt. Dazu werden Möglichkeiten der Segmentierung, der Unterteilung des Porenraums in einzelne Poren sowie deren Charakterisierung aufgezeigt. Dies kann als Werkzeugkasten für weitere Forschungsanwendungen genutzt werden.

Ferner wird die Beeinflussung des Porenraums im Papier sowie auf den Wassertransport durch die Papierebene analysiert. Der Einfluss von Veränderungen der Fasereigenschaften durch Mahlung und Fraktionierung wird ebenso untersucht wie der Einfluss von Papierherstellungsparametern in Form von Faserorientierung und Feinstoffzugabe. Durch die Mahlung werden die Fasern insbesondere flexibler und fibrilliert, wodurch sie sich während der Papierherstellung näher aneinanderlegen. Dadurch nimmt die Porosität ab, die Poren werden tendenziell kleiner und der Wassertransport wird verlangsamt. Es scheint keinen messbaren Einfluss der Fasermodifikation auf die Faserorientierung zu geben. Die absoluten Werte variieren stark zwischen Papieren aus verschiedenen Zellstofftypen.

In dem Schritt der Fraktionierung werden die Fasern hinsichtlich deren Länge sowie Flexibilität in Fraktionen unterteilt. Die Faserlängenzusammensetzung der einzelnen Fraktionen verändert sich nicht wesentlich mit der Veränderung der spezifischen Mahlenergie, unterscheidet sich jedoch von Zellstoff zu Zellstoff. Es wird deutlich, dass die Fraktionen mit den langen Fasern große Faserzwischenräume ausbilden und das Wasser schnell hindurchfließen kann. Bei Fraktionen aus kurzen Fasern hingegen sind die Poren klein, die Porosität gering und der Wasserdurchfluss entsprechend langsamer.

Im Allgemeinen kann kein genereller Einfluss der Faserorientierung auf die Porengröße und die Porosität festgestellt werden. Möglicherweise ist der Effekt zu gering, um mit den gewählten Messmethoden nachweisbar zu sein. Es gibt jedoch Indizien auf eine mögliche Zunahme der Porosität bzw. des Porendurchmessers mit Zunahme der Faserorientierung. Die Steigrate entlang der Faserhaupttrichtung ist um ca. 27 bzw. 28 % größer als quer zur Faserhaupttrichtung, was den Literaturwert bestätigt.

Durch die Zugabe von Feinstoffen nimmt die Faserorientierung im Papier ab. Bei der Betrachtung der Porenstruktur wird eine Abnahme der Porosität und eine Verringerung des mittleren Porendurchmessers mit steigendem Feinstoffgehalt deutlich. Darüber hinaus kann beobachtet werden, dass der Wasserfluss durch das Papier ohne Feinstoff am schnellsten ist. Mit der Erhöhung des Feinstoffgehaltes ist dann eine Abnahme der Fließgeschwindigkeit zu sehen.

Die gewonnenen Erkenntnisse können genutzt werden, um Papiere mit definierten Eigenschaften herzustellen und sie insbesondere für die testspezifischen Anforderungen papierbasierter mikrofluidischer Tests zu optimieren.

Weiterhin wird untersucht, inwiefern Papiere mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften zum einen mit einem Blattbildner zur Herstellung von anisotropen Papieren und zum anderen mit einem Faserdrucker nach dem Prinzip der additiven Fertigungstechnik hergestellt werden können. Dafür werden der Zellstoff, die spezifische Mahlenergie sowie die Faserorientierung lokal variiert, wodurch der Wassertransport ebenfalls lokal verändert wird. Die Unterschiede sind mit den gewählten Parametern jedoch nicht ausreichend, um damit Kanalstrukturen für mikrofluidische Anwendungen im Papier zu erzeugen. Des Weiteren werden lokal chemisch modifizierte Fasern aufgebracht, wodurch das Papier lokal hydrophobe sowie hydrophile Bereiche aufweist. Durch die Arbeit kann gezeigt werden, dass die Papiereigenschaften lokal bereits während der Herstellung eingestellt werden können und in Zukunft für eine Funktionalisierung des Papiers genutzt werden können. Aktuell ist der bisherige Forschungsstand jedoch noch nicht ausreichend und das Verfahren noch nicht für eine Massenfertigung geeignet.

Die vorgestellten Ergebnisse stellen die Grundlage für weitere Forschung dar. Insbesondere wäre eine Analyse des Einflusses des Faserdurchmessers auf den Porendurchmesser sowie des Flüssigkeitstransportes analog zu Helbrecht *et al.* [186] zur Überprüfung des Einflusses des Porendurchmessers auf den Flüssigkeitstransport interessant. Allgemein sollte der Wassertransport durch das Papier näher untersucht werden, um den Fließmechanismus vollständig zu verstehen und dessen Modellierungsmöglichkeiten zu verbessern. Zudem sollten

die Erkenntnisse im Bereich der papierbasierten mikrofluidischen Tests Verwendung finden, um diese zu verbessern und die Anwendung in der Praxis zu erhöhen.

Die Ergebnisse der gewählten Messmethode für die Faserorientierung sind aufgrund des Einflusses der Faserlänge auf den Faserorientierungsparameter nur eingeschränkt verwendbar. In einem ersten Versuch kann jedoch gezeigt werden, dass mit einer alternativen Methode unter Verwendung eines Deep-Learning-Tools ebenfalls ein Orientierungsfaktor ermittelt werden kann. Die Verwendung des Tools kann in Zukunft deutlich erweitert werden und insbesondere auch für andere Fasertypen trainiert werden.

Darüber hinaus sollte das Anwendungspotential des Faserdruckers erweitert werden. Zum einen sollte der Faserdrucker umgebaut werden, sodass auch kleine Mengen an Fasersuspensionen verarbeitet werden können. Damit wäre es möglich, auch mengenmäßig begrenzte Fasern bzw. Füllstoffe, wie z. B. chemisch modifizierte Fasern oder Nitrocellulose-Lösung, einzubinden. Durch die Verwendung weiterer Materialien kann das Anwendungspotential des Faserdruckers erweitert werden. Zudem ist der Faserdrucker derzeit noch nicht für die Massenfertigung geeignet. Kreplin [134] zeigt in seiner Dissertation verschiedene Möglichkeiten auf, den Faserdrucker für den industriellen Einsatz anzupassen.

Die vorgestellte Methode zur Auswertung von CT-Bildern von Papier könnte hingehend des Zusammenschlusses von zwei länglichen Poren weiter optimiert werden.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
μ CT	Mikro-Computertomographie
Birke	Birkesulfatzellstoff
CD	Querrichtung (engl. „cross-direction“)
CT	Computertomographie
EuSa	Eukalyptussulfatzellstoff
FG	Feinstoffgehalt
Linters	Baumwolllinterszellstoff
lutro	lufttrocken
LWM	Lucas-Washburn-Modell
MD	Maschinenrichtung (engl. „machine-direction“)
MIP	Quecksilberporosimetrie (engl. „mercury intrusion porosimetry“)
MW	Mittelwert
NBSK	Northern Bleached Softwood Kraft-Zellstoff
otro	ofentrocken
PMV	Institut für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik
REM	Röntgenelektronenmikroskop
ROI	Objektbereich (engl. „region of interest“)
SA	Standardabweichung
SSD	Sieb-Strahlgeschwindigkeitsdifferenz
TSO	engl. „Tensile Stiffness Orientation“
UD	unidirektional

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Illustration der Porentypen. A geschlossene Pore, B blinde Pore, C offene sowie durchgängige Pore und D durchgängige Pore (in Anlehnung an [27, 29]).	6
Abbildung 3.2: Prinzipskizze der Funktionsweise der UD-Maschine in der A Frontansicht und B Seitenansicht (beide in Anlehnung an [4]) sowie C dem Faserdrucker (in Anlehnung an [134]).	27
Abbildung 4.1: A Ausschnitt aus den Bildern nach der Bildvorverarbeitung ohne Siebmarkierungen und in Graustufen, B Darstellung der gemessenen Häufigkeitsverteilung sowie der Annäherung durch eine von-Mises-Verteilung.	45
Abbildung 4.2: Ausschnitt aus den Videos des A Pyramidensteigttests und B Steigttests nach Klemm. C Die Steighöhe ist linear abhängig von der Wurzel der Zeit, sodass die Kurve durch eine Regressionsgerade angenähert werden kann. D Für den Steigttest werden die MD-Proben entnommen, sodass die Faserhaupttrichtung in Längsrichtung der Probe liegt und die CD-Proben, sodass die Faserhaupttrichtung in Breitenrichtung der Probe liegt. ..	46
Abbildung 5.1: Grundlegende Schritte der Charakterisierung des Papierporenraums mittels μ CT-Bilder.	49
Abbildung 5.2: Allgemeines Vorgehen der Unterteilung des Porenraums.....	51
Abbildung 5.3: Schema zur Erstellung der Abstandskarte. A Im ersten Schritt werden die binäre Ursprungsmatrix und die mit Erode modifizierte Matrix addiert. Dadurch erhalten alle Pixel mit Abstand 1 zum Faserraum den Wert „1“, alle mit größerem Abstand den Wert „2“. B Im zweiten Schritt wird die zuvor erstellte Matrix mit einer erneut Erode-modifizierten Matrix addiert. Dadurch erhalten alle Pixel mit Abstand 2 zum Faserraum den Wert „2“, alle mit größerem Abstand den Wert „3“. C Im dritten Schritt wiederholt sich das Vorgehen aus B, sodass alle Pixel den Wert „3“ erhalten, welche drei Pixel Abstand zum Faserraum haben. Pixel mit einem größeren Abstand erhalten den Wert „4“. Das Vorgehen wiederholt sich bis jedem Pixel der Wert des Abstandes zugeordnet wurde.	53
Abbildung 5.4: Vergleich der Porenraumunterteilung von A OpenPNM, B dem im Kapitel beschriebenen Algorithmus zur Porenraumtrennung und C der verbesserten Porenunterteilung des Algorithmus nach drei Iterationsschleifen.	54
Abbildung 5.5: Die Dichtefunktionen der mittleren Porengrößenverteilungen. A Vergleich der vier Proben und B Vergleich von Probe 1 (200 kWh/t) mit der Quecksilberporosimetrie (MIP).....	57

Abbildung 5.6: A Das Porenvolumen und B der z-Massenschwerpunkt über den mittleren Porendurchmesser.	57
Abbildung 5.7: Winkel A Phi und B Theta über den mittleren Porendurchmesser.....	58
Abbildung 5.8: A Das Seitenverhältnis und B die Rundheit über den mittleren Porendurchmesser.	59
Abbildung 6.1: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung des Einflusses der Mahlung.	61
Abbildung 6.2: Anteile der gemessenen Faserfraktionen mit einer Faseranalyse für die vier Zellstoffe für A 0 kWh/t und B 200 kWh/t.	63
Abbildung 6.3: Veränderung A der Fibrillierung und B des Curls über die spezifische Mahlenergie für vier Zellstoffe. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.	63
Abbildung 6.4: Faserorientierungsgrad κ über die spezifische Mahlenergie für A Birke und NBSK sowie B EuSa und Linters, jeweils die Sieb- und Oberseite. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.	64
Abbildung 6.5: Vergleich des Faserorientierungsgrads κ von Papieren mit angefärbten NBSK-Fasern und angefärbten Fasern des jeweiligen Zellstoffs der Papierprobe. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.....	65
Abbildung 6.6: A Spezifische Porosität über die spezifische Mahlenergie. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. B Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion von NBSK für die unterschiedlichen Mahlenergien. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an.	66
Abbildung 6.7: Mit der Quecksilberporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung von NBSK mit unterschiedlichen spezifischen Mahlenergien.....	67
Abbildung 6.8: Steigrate von Papierproben mit unterschiedlichen spezifischen Mahlenergien. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an.	67
Abbildung 6.9: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung des Einflusses der Fraktionierung.	69
Abbildung 6.10: Massengewichtete Anteile der gemessenen Faserlängen mit einer Faseranalyse für F30, F50, F100, F200 und dem unfraktionierten (unfrakt.) Zellstoff für A 0 kWh/t (für Birke F200 liegen keine Messwerte vor) und B 200 kWh/t (für Birke F30 sowie NBSK F100 liegen keine Messwerte vor).....	70

Abbildung 6.11: Veränderung A des Faserdurchmessers und B des Curls über die spezifische Mahlenergie für die unterschiedlichen NBSK-Fractionen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.	71
Abbildung 6.12: Vergleich des Faserorientierungsgrads κ von Papieren aus Fraktionen von A Linters und B EuSa. Für Linters F200 sowie EuSa F30 war der Anteil der Faserfraktion zu klein für eine Papierherstellung. Daher gibt es für diese Proben keine Messdaten. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.....	72
Abbildung 6.13: REM-Aufnahmen von orientierten Birkenpapieren aus A F30, B F50, C F100 und D F200.....	72
Abbildung 6.14: Porosität über die spezifische Mahlenergie von fraktionierten Proben für A EuSa und B Linters. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.	73
Abbildung 6.15: A Vergleich der (spezifischen) Porosität von fraktioniertem NBSK zwischen den berechneten Werten aus der flächenbezogenen Masse und der Papierdicke sowie zwischen den gemessenen Werten aus der Quecksilberporosimetrie. Die Fehlerbalken geben bei der berechneten Porosität die Standardabweichung und bei der mit der Quecksilberporosimetrie gemessenen Porosität den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. B Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion für fraktioniertes NBSK. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an.	73
Abbildung 6.16: Mit der Quecksilberporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung von NBSK F30, F100 und F200 für eine spezifische Mahlenergie von A 0 kWh/t, B 100 kWh/t und C 200 kWh/t.	74
Abbildung 6.17: Steigrate der fraktionierten Proben in MD. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an.	75
Abbildung 6.18: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung des Einflusses der Faserorientierung.....	76
Abbildung 6.19: Vergleich des Faserorientierungsgrads κ von der Siebseite von Papierproben mit unterschiedlicher SSD. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.....	77
Abbildung 6.20: REM-Aufnahme der Oberseiten von A Birke, B Linters und C NBSK, jeweils hergestellt mit einer SSD von 80 m/min und einer spezifischen Mahlenergie von 100 kWh/t.	78
Abbildung 6.21: Spezifische Porosität über Papierproben mit unterschiedlicher Faserorientierung und Mahlenergien. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.	79

Abbildung 6.22: A Vergleich der (spezifischen) Porosität von Linters (100 kWh/t) zwischen den berechneten Werten aus der flächenbezogenen Masse und der Papierdicke sowie zwischen den gemessenen Werten aus der Quecksilberporosimetrie. Die Fehlerbalken geben bei der berechneten Porosität die Standardabweichung und bei der mit der Quecksilberporosimetrie gemessenen Porosität den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an (Vierfach-Bestimmung). B Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion für Linters (100 kWh/t). Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an (Vierfach-Bestimmung). „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.	80
Abbildung 6.23: Steigrate der orientierten Proben in A MD und B CD. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.	81
Abbildung 6.24: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung des Einflusses des Feinstoffgehalts.....	82
Abbildung 6.25: Vergleich des gewogenen Feinstoffgehalts A der Testsuspension und B der hergestellten Blätter sowie des modellierten/berechneten Feinstoffgehalts aus Messdaten der Faseranalyse. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.	84
Abbildung 6.26: Faserorientierungsgrad κ für die Siebseite von Papieren mit unterschiedlichen Feinstoffgehalten. Die angegebenen Feinstoffgehalte entsprechen dem der Suspension hinzugefügten Feinstoffgehalt, nicht dem im Papier gemessenen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.....	84
Abbildung 6.27: Faserorientierungsgrad κ für die Siebseite von Papieren mit unterschiedlichen Feinstoffgehalten. Die angegebenen Feinstoffgehalte entsprechen dem modellierten Feinstoffgehalt aus der Faseranalyse. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.	85
Abbildung 6.28: Spezifische Porosität über den modellierten Feinstoffgehalt, A 0 kWh/t und B 200 kWh/t. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.	86
Abbildung 6.29: Mikroskopaufnahmen der Siebseiten der Papierproben mit unterschiedlichem Feinstoffgehalt. Aus Darstellungsgründen wird der Suspension zugegebene Feinstoffgehalt auf der linken Seite angegeben.	87
Abbildung 6.30: Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion für fraktionierten NBSK mit Feinstoff. Es ist der Feinstoffgehalt angegeben, welcher der Suspension hinzugefügt wurde. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.....	88

-
- Abbildung 6.31: Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion für fraktionierten NBSK mit Feinstoff. Es ist der modellierte Feinstoffgehalt angegeben. Die Fehlerbalken der x-Achse geben die Standardabweichung und die Fehlerbalken der y-Achse den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.88
- Abbildung 6.32: Mit der Quecksilberporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung von NBSK (F30, 0 kWh/t) mit der Angabe des Feinstoffgehalts, welcher der Suspension hinzugefügt wurde, **A** isotrop, **B** 40 m/min und **C** 80 m/min. Es wurde jeweils eine Doppel-Bestimmung durchgeführt.....89
- Abbildung 6.33: Steigrade über den modellierten Feinstoffgehalt für isotrope Proben mit **A** Proben in MD, **B** Proben in CD und **C** einer erhöhten Anzahl an Messpunkten. Die Fehlerbalken in x-Richtung entsprechen der Standardabweichung des Modells zur Berechnung des Feinstoffanteils. Die Fehlerbalken in y-Richtung entsprechen dem maximalen sowie minimalen Wert. „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.90
- Abbildung 6.34: Konfokalaufnahme von **A** NBSK 200 kWh/t, **B** ungemahlene Lyocellfasern und **C** gemahlene Lyocellfasern (15 min in der Jokromühle).....92
- Abbildung 7.1: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung von mehrschichtigem, orientiertem Papier.93
- Abbildung 7.2: Abbildung der angefärbten Fasern aus der Orientierungsanalyse und Verlauf der Flüssigkeitsfront über die Zeit der drei parallelen Proben. In der Papierprobe links ist jeweils der erste erwähnte Parameter zu sehen (Linters bzw. NBSK 80 m/min bzw. NBSK 0 kWh/t), in der Mitte der zweite und rechts der dritte, wie in Tabelle 7.1 beschrieben. 95
- Abbildung 7.3: Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung von strukturiertem Papier.96
- Abbildung 7.4: Skizze der Düsenfahrroute während der Papierherstellung und Verlauf der Flüssigkeitsfront über die Zeit. Die Papierproben haben einen streifenförmigen bzw. kanalförmigen Aufbau und bestehen aus Linters (0 kWh/t, grün) und EuSa (200 kWh/t, orange). Die Version 1 (links) und Version 2 (rechts) zeigen jeweils die gleiche Probenart, jedoch durch Drehen der Probe unterschiedlich eingespannt.....98
- Abbildung 7.5: Skizze der Düsenfahrroute während der Papierherstellung und Verlauf der Flüssigkeitsfront über die Zeit. Die Papierprobe ist ein beidseitiger Kanal und besteht aus Linters (0 kWh/t, grün) und EuSa (200 kWh/t, orange).....98
-

Abbildung 7.6: Darstellung der Vorgehensweise zur Herstellung von strukturierten Papieren mit chemisch modifizierten Fasern.....101

Abbildung 7.7: Wassertropfen werden auf die Papieroberfläche gesetzt. Im Bereich der unmodifizierten Fasern ist das Papier hydrophil und der Tropfen imbibiert. Im Bereich der modifizierten Fasern ist das Papier hydrophob und der Wassertropfen bleibt auf der Papieroberfläche stehen. **A** Versuchsaufbau und **B** Ergebnis (in Anlehnung an [232])..102

Abbildung 7.8: Wasser sowie Cyclohexan wird an unterschiedlichen Positionen neben das Papier pipettiert. Wasser dringt im Bereich der unmodifizierten Fasern (hydrophil) ein und im Bereich der modifizierten Fasern (hydrophob) nicht. Cyclohexan verhält sich entgegengesetzt. Positionen: Wasser neben dem hydrophilen Bereich: **A** Versuchsaufbau und **B** Ergebnis; Cyclohexan neben dem hydrophoben Bereich: **C** Versuchsaufbau und **D** Ergebnis; Wasser sowie Cyclohexan neben dem hydrophilen bzw. hydrophoben Bereich: **E** Versuchsaufbau und **F** Ergebnis; Cyclohexan sowie Wasser neben dem hydrophilen bzw. hydrophoben Bereich: **G** Versuchsaufbau und **H** Ergebnis (in Anlehnung an [232]).....102

Abbildung 7.9: Untersuchung des Flüssigkeitsflusses der Papierstruktur mit modifizierten Fasern. **A** Versuchsaufbau und **B** Ergebnis der Untersuchung mit Wasser; **C** Versuchsaufbau und **D** Ergebnis der Untersuchung mit Ethanol (in Anlehnung an [232]).103

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Angabe der Siebmaschenweite in der Einheit mesh sowie in mm.	21
Tabelle 3.2: Übersicht über Einflussgrößen im Zusammenhang mit der Porenstruktur. Das „+“ bzw. „-“ vor der Einflussgröße bedeutet eine positive bzw. negative Korrelation mit der jeweiligen Eigenschaft.	22
Tabelle 4.1: Ergebnisse der Faseranalyse von hochgemahlenem NBSK. Der Mittelwert bezieht sich auf vier Messungen und die Angaben sind in Prozent (MW = Mittelwert, SA = Standardabweichung).....	41
Tabelle 5.1: Spezifikationen der vier Papierproben, von welchen μ CT-Aufnahmen angefertigt wurden. Die Abkürzung „unfrakt.“ bezeichnet unfraktionierten Zellstoff, „spez.“ steht für spezifisch und SSD steht für die Sieb-Strahlgeschwindigkeitsdifferenz während der Herstellung mit der UD-Maschine. Zudem sind die (Mittel-) Werte der Porosität aus der CT-Analyse, der Quecksilberporosimetrie (MIP) mit dem Abstand zum Minimum und Maximum (Min/Max) sowie die ermittelte Porosität aus den Papierprüfungen (Dicke und flächenbezogene Masse) mit der Standardabweichung (SA) angegeben.....	55
Tabelle 6.1: Entwässerungswiderstand in SR für die Zellstoffe mit unterschiedlichen spezifischen Mahlenergien, MW = Mittelwert, SA = Standardabweichung.....	62
Tabelle 7.1: Probenübersicht der orientierten Papiere, welche mit drei parallelen Streifen mit 3 mm Überlappung hergestellt wurden. Die eingestellte flächenbezogene Masse für jeden Durchgang beträgt 50 g/m^2 und die Nutzbreite je Bereich 25 mm.	94
Tabelle 7.2: Parameter zur Herstellung von strukturierten Proben aus Linters und EuSa. Für beide wird eine Höhendifferenz von 50 cm sowie eine Düsenbeschleunigung von 5.000 mm/s^2 gewählt.....	97
Tabelle 7.3: Ermittelte Steiggeschwindigkeiten aus den kanalähnlichen Proben aus Linters und EuSa. Die Werte wurden im Klemm-Test gemessen. Die Bezeichnungen „Version 1“ und „Version 2“ beziehen sich auf die Zuordnung in Abbildung 7.4. Es handelt sich folglich um die gleiche Probenart, jedoch sind sie durch Drehen der Probe unterschiedlich eingespannt. Beim Mittelwert ist der Abstand zum Minimum bzw. Maximum angegeben.....	99

Literaturverzeichnis

- [1] A. W. Martinez, S. T. Phillips, G. M. Whitesides und E. Carrilho, *Diagnostics for the developing world: microfluidic paper-based analytical devices*, *Analytical chemistry*, **2010**, 82(1), S. 3–10, DOI: 10.1021/ac9013989.
- [2] E. Machado Charry, M. Neumann, J. Lahti, R. Schennach, V. Schmidt und K. Zojer, *Pore space extraction and characterization of sack paper using μ -CT*, *Journal of Microscopy*, **2018**, 272(1), S. 35–46, DOI: 10.1111/jmi.12730.
- [3] Object Research Systems (ORS) Inc., *Dragonfly 2022.2 (Windows)*, Montreal, Canada, software available at <http://www.theobjects.com/dragonfly>.
- [4] R. Götzinger, *Entwicklung eines Blattbildners zur Erzeugung hochorientierter Papiere für das Bauen mit Papier sowie Komposite für den Leichtbau mit Papier*, Dissertation, Darmstadt: Shaker Verlag, **2021**, ISBN: 978-3-8440-8046-9.
- [5] M. Axelsson und S. Svensson, *3D pore structure characterisation of paper*, *Pattern Analysis and Applications*, **2010**, 13, S. 159–172, DOI: 10.1007/s10044-009-0146-1.
- [6] DIN 6730, *Papier, Pappe und Faserstoff – Begriffe*, **2017**.
- [7] J. Blechschmidt, *Taschenbuch der Papiertechnik*, 1. Aufl., München: Carl-Hanser-Verlag, **2010**, ISBN: 3446419675.
- [8] J. H. Bos, *Das Papierbuch: Handbuch der Papierherstellung*, 2. Aufl., Houten: EPN Verlag, **2006**, ISBN: 9011060385.
- [9] U. Hirn, *Paper Structure at Different Length Scales and its Influence on Paper Properties*, Habilitation, Faculty of Technical Chemistry, Chemical and Process Engineering, Graz University of Technology, Graz, **2015**.
- [10] S. Östlund and K. Niskanen (Hrsg.), *Mechanics of Paper Products*, 2. Aufl., Berlin/Boston: De Gruyter, **2021**.
- [11] M. Alava und K. Niskanen, *The physics of paper*, *Reports on Progress in Physics*, **2006**, 69(3), S. 669–723, DOI: 10.1088/0034-4885/69/3/R03.
- [12] V. Koivu, M. Decain, C. Geindreau, K. Mattila, J. Alaraudanjoki, J.-F. Bloch und M. Kataja, *Flow permeability of fibrous porous materials. Micro-tomography and numerical simulations*, In: S. J. l'Anson (Hrsg.), *Advances in Pulp and Paper Research: Transactions of the 14th Fundamental Research Symposium*, Oxford, **2009**, S. 437–454.
- [13] Y. Sharma, A. B. Phillion und D. M. Martinez, *Automated segmentation of wood fibres in micro-CT images of paper*, *Journal of Microscopy*, **2015**, 260(3), S. 400–410, DOI: 10.1111/jmi.12308.
-

- [14] W. Sampson, M. Engin und J.-F. Bloch, *Grammage dependence of paper thickness*, *Appita Journal*, **2019**, 72(1), S. 30–40.
- [15] S. Ramaswamy, S. Huang, A. Goel, A. Cooper, D. Choi, A. Bandyopadhyay und B. V. Ramarao, *The 3D Structure of Paper and its Relationship to Moisture Transport in Liquid and Vapor Forms.*, In: C. F. Baker (Hrsg.), *The Science of Papermaking: Transactions of the 12th Fundamental Research Symposium*, Oxford, **2001**, S. 1289–1311.
- [16] F. J. Schmied, C. Teichert, L. Kappel, U. Hirn, W. Bauer und R. Schennach, *What holds paper together: nanometre scale exploration of bonding between paper fibres*, *Scientific Reports*, **2013**, 3(1), S. 2432, DOI: 10.1038/srep02432.
- [17] U. Hirn und R. Schennach, *Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper*, *Scientific Reports*, **2015**, 5(1), S. 1–9, DOI: 10.1038/srep10503.
- [18] B. N. J. Persson, C. Ganser, F. Schmied, C. Teichert, R. Schennach, E. Gilli und U. Hirn, *Adhesion of cellulose fibers in paper*, *Journal of Physics. Condensed Matter*, **2013**, 25(4), S. 1–11, DOI: 10.1088/0953-8984/25/4/045002.
- [19] T. Lindström, L. Wågberg und T. Larsson, *On the nature of joint strength in paper - A review of dry and wet strength resins in paper manufacturing*, In: S. J. I'Anson (Hrsg.), *Advances in Paper Science and Technology: Transactions of the 13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, **2005**, S. 457–562.
- [20] J. Kettle, P. Matthews, C. Ridgway und L. Wågberg, *Investigation of the pore structure of paper by novel porosimetric techniques: application to super and soft-nip finishing*, In: FRC (Hrsg.), *Fibre-Water Interactions in Papermaking: Transactions of the 6th Fundamental Research Symposium*, Oxford, **1997**, S. 1355–1393.
- [21] R. Holmstad, S. Ramaswamy, A. Goel, Ø. W. Gregersen und B. V. Ramarao, *Comparison of 3D Structural Characteristics of High and Low Resolution X-Ray Microtomographic Images of Paper and Board*, In: *Proceedings of International Paper Physics Conference*, Montreal, **2003**, S. 65–69.
- [22] J. Rouquerol *et al.*, *Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report)*, *Pure and Applied Chemistry*, **2011**, 84(1), S. 107–136, DOI: 10.1351/PAC-REP-10-11-19.
- [23] C. T. J. Dodson, *On the Distribution of Pore Heights in Random Layered Fibre Networks.*, In: C. F. Baker (Hrsg.), *The Science of Papermaking: Transactions of the 12th Fundamental Research Symposium*, Oxford, **2001**, S. 1037–1042.
-

-
- [24] J. H. Görres, R. Amiri und D. McDonald, *The Specific Pore Volume of Multi-planar Webs: The Role of the Short and Long Fibre Fractions.*, In: C. F. Baker (Hrsg.), *The Science of Papermaking: Transactions of the 12th Fundamental Research Symposium*, Oxford, **2001**, S. 1371–1383.
- [25] M. J. Moura, P. J. Ferreira und M. M. Figueiredo, *Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology*, *Powder Technology*, **2005**, 160(2), S. 61–66, DOI: 10.1016/j.powtec.2005.08.033.
- [26] G. G. Allan, Y. C. Ko und P. Ritzenthaler, *The microporosity of pulp: The nature of the pore size distribution*, *TAPPI Journal*, **1991**, S. 205–212.
- [27] B. D. Zdravkov, J. J. Čermák, M. Šefara und J. Janků, *Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective*, *Central European Journal of Chemistry*, **2007**, 5(2), S. 385–395, DOI: 10.2478/s11532-007-0017-9.
- [28] C. Schlumberger und M. Thommes, *Characterization of Hierarchically Ordered Porous Materials by Physisorption and Mercury Porosimetry - A Tutorial Review*, *Advanced Materials Interfaces*, **2021**, 8(4), S. 1–25, DOI: 10.1002/admi.202002181.
- [29] H. J. Haugen und S. Bertoldi, *Characterization of morphology - 3D and porous structure*, In: M. C. Tanzi and S. Farè (Hrsg.), *Characterization of polymeric biomaterials*, 1. Aufl., Oxford: Woodhead Publishing, **2017**, S. 21–53.
- [30] H. Aslannejad und S. M. Hassanizadeh, *Study of Hydraulic Properties of Uncoated Paper: Image Analysis and Pore-Scale Modeling*, *Transport in Porous Media*, **2017**, 120(1), S. 67–81, DOI: 10.1007/s11242-017-0909-x.
- [31] R. Holmstad, A. Goel, S. Ramaswamy und Ø. W. Gregersen, *Visualization and Characterization of High Resolution 3D Images of Paper Samples*, *Appita Journal*, **2006a**, 370-377.
- [32] A. Jena und K. Gupta, *Characterization of pore structure of filtration media*, *Fluid/Particle Separation Journal*, **2002**, 14(3), S. 227–241.
- [33] T. J. Senden, M. A. Knackstedt und M. B. Lyne, *Droplet penetration into porous networks: Role of pore morphology*, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **2000**, 15(5), S. 554–563, DOI: 10.3183/npprj-2000-15-05-p554-563.
- [34] Y. Defrenne, V. Zhdankin, S. Ramanna, S. Ramaswamy und B. V. Ramarao, *Three-dimensional pore structure visualization and characterization of paper using X-ray computed tomography*, *TAPPI Journal*, **2017**, 16(9), S. 519–530.
- [35] I.-M. Sintorn, S. Svensson, M. Axelsson und G. Borgefors, *Segmentation of individual pores in 3D paper images*, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **2005**, 20(3), S. 316–319, DOI: 10.3183/npprj-2005-20-03-p316-319.
-

- [36] C. T. J. Dodson und W. W. Sampson, *Effect of correlated free fibre lengths on pore size distribution in fibrous mats*, In: S. J. l'Anson (Hrsg.), *Advances in Paper Science and Technology: Transactions of the 13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, **2005**, S. 943–960.
- [37] J.-F. Bloch und S. Rolland du Roscoat, *Three-dimensional structural analysis*, In: S. J. l'Anson (Hrsg.), *Advances in Pulp and Paper Research: Transactions of the 14th Fundamental Research Symposium*, Oxford, **2009**.
- [38] S. Rolland du Roscoat, J.-F. Bloch und X. Thibault, *Characterisation of the 3D paper structure with X-ray synchrotron radiation microtomography.*, In: S. J. l'Anson (Hrsg.), *Advances in Paper Science and Technology: Transactions of the 13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, **2005**, S. 901–920.
- [39] J. Silvy, *The "equivalent pore": A new representation of the structure of paper for the study of its physical and rheological properties*, *Proceedings International Paper Physics Conference*, Montgabriël: CAPP, TAPPI Pub, **1971**, S. 49–51.
- [40] R. Holmstad, C. Antoine, J. Silvy, A.-P. Costa und J. Antoine, *Modelling the paper sheet structure according to The "Equivalent Pore" concept*, *Proceedings from the Cost Action E11–Characterisation methods for fibres and paper*, **2001b**, 15, S. 15–25.
- [41] H. Bai, X. Qian, J. Fan, Y. Qian, Y. Duo, Y. Liu und X. Wang, *Computing Pore Size Distribution in Non-woven Fibrous Filter Media*, *Fibers and Polymers*, **2020**, 21(1), S. 196–203.
- [42] W. W. Sampson, *The Structural Characterisation of Fibre Networks in Papermaking Processes – A Review*, In: C. F. Baker (Hrsg.), *The Science of Papermaking: Transactions of the 12th Fundamental Research Symposium*, Oxford, **2001**, S. 1205–1288.
- [43] Q. Xiong, T. G. Baychev und A. P. Jivkov, *Review of pore network modelling of porous media: Experimental characterisations, network constructions and applications to reactive transport*, *Journal of Contaminant Hydrology*, **2016**, 192, S. 101–117, DOI: 10.1016/j.jconhyd.2016.07.002.
- [44] M. A. Charfeddine, J.-F. Bloch und P. Mangin, *Mercury porosimetry and x-ray microtomography for 3-dimensional characterization of multilayered paper: Nanofibrillated cellulose, thermomechanical pulp, and a layered structure involving both*, *BioResources*, **2019**, 14(2), S. 2642–2650, DOI: 10.15376/biores.14.2.2642-2650.
- [45] S. Chang und W. Kim, *Dynamics of water imbibition through paper with swelling*, *Journal of Fluid Mechanics*, **2020**, 892(39), S. 1–19, DOI: 10.1017/jfm.2020.219.
- [46] S. Hong und W. Kim, *Dynamics of water imbibition through paper channels with wax boundaries*, *Microfluidics and Nanofluidics*, **2015**, 19(4), S. 845–853, DOI: 10.1007/s10404-015-1611-3.
-

-
- [47] M. Kvick, D. M. Martinez, D. R. Hewitt und N. J. Balmforth, *Imbibition with swelling: Capillary rise in thin deformable porous media*, *Physical Review Fluids*, **2017**, 2(7), DOI: 10.1103/PhysRevFluids.2.074001.
- [48] DIN ISO 15901-1, *Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption: Teil 1: Quecksilberporosimetrie*, **2019**.
- [49] F. Carstens, *Properties of pulp fibres and paper that influence the capillary rise of paper-based microfluidics*, In: *Cellulose Materials Doctoral Students Summer Conference*, Autrans, France, **2015a**.
- [50] L. Jiao, P. Ø. Andersen, J. Zhou und J. Cai, *Applications of mercury intrusion capillary pressure for pore structures: A review*, *Capillarity*, **2020**, 3(4), S. 62–74.
- [51] W. W. Sampson und S. J. Urquhart, *The contribution of out-of-plane pore dimensions to the pore size distribution of paper and stochastic fibrous materials*, *Journal of Porous Materials*, **2008**, 15(4), S. 411–417, DOI: 10.1007/s10934-006-9088-9.
- [52] W. W. Sampson, *A multiplanar model for the pore radius distribution in isotropic near-planar stochastic fibre networks*, *Journal of Materials Science*, **2003**, 38(8), S. 1617–1622, DOI: 10.1023/A:1023298820390.
- [53] W. Brecht, *Effect of Structure on Major Aspects of Paper Behaviour With Fluids*, In: F. Bøllam (Hrsg.), *The Formation and Structure of Paper: Transactions of the 2nd Fundamental Research Symposium*, Oxford, **1961**, S. 427–460.
- [54] W. W. Sampson und J. F. Waterhouse, *Revisiting the voidal continuum model for tensile strength of paper: the interdependence of pore size and relative bonded area*, In: U. Hirn (Hrsg.), *Progress in Paper Physics Seminar 2011 Conference Proceedings*, Graz: Verlag der Technischen Universität Graz, **2011**, S. 219–221.
- [55] W. W. Sampson, *Materials properties of paper as influenced by its fibrous architecture*, *International materials reviews*, **2009**, 54(3), S. 134–156, DOI: 10.1179/174328009X411154.
- [56] L. M. Anovitz und D. R. Cole, *Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures*, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **2015**, 80, S. 61–164.
- [57] C.-X. Huang und D.-D. Duan, *The Study on Paper Porosity Using the Image Processing Method*, *Proceedings of the IAPRI World Conference on Packaging*, **2017**, 17, S. 414–417.
- [58] J. D. Lindsay, *Relative flow porosity in paper*, In: C. F. Baker (Hrsg.), *Products of papermaking: Transactions of the tenth fundamental research symposium*, Leatherhead, Surrey, U.K.: Pira International, **1993**, S. 935–968.
- [59] DIN EN ISO 534, *Papier und Pappe – Bestimmung der Dicke, der Dichte und des spezifischen Volumens*, **2012**.
-

- [60] G. A. Baum, *Subfracture Mechanical Properties*, In: C. F. Baker (Hrsg.), *Products of papermaking: Transactions of the tenth fundamental research symposium*, Leatherhead, Surrey, U.K.: Pira International, **1993**, S. 1–124.
- [61] C. Marulier, P. J. J. Dumont, L. Orgéas, S. Rolland du Roscoat und D. Caillierie, *3D analysis of paper microstructures at the scale of fibres and bonds*, *Cellulose*, **2015**, 22(3), S. 1517–1539, DOI: 10.1007/s10570-015-0610-6.
- [62] E. Machado Charry, M. Neumann, J. Lahti, R. Schennach, V. Schmidt und K. Zojer, *Pore space extraction and characterization of sack paper using μ -CT - Supporting Information*, **2018**.
- [63] S. Rolland du Roscoat, M. Decain, X. Thibault, C. Geindreau und J.-F. Bloch, *Estimation of microstructural properties from synchrotron X-ray microtomography and determination of the REV in paper materials*, *Acta Materialia*, **2007**, 55(8), S. 2841–2850, DOI: 10.1016/j.actamat.2006.11.050.
- [64] S. T. Ho und D. W. Hutmacher, *A comparison of micro CT with other techniques used in the characterization of scaffolds*, *Biomaterials*, **2006**, 27(8), S. 1362–1376, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.08.035.
- [65] P. A. Webb, *An Introduction To The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis On Reduction And Presentation of Experimental Data*, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Georgia, **2001**.
- [66] H. Giesche, *Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview*, *Particle & Particle Systems Characterization*, **2006**, 23, S. 9–19, DOI: 10.1002/ppsc.200601009.
- [67] F. Carstens, J. A. F. Gamelas und S. Schabel, *Engineering microfluidic papers: determination of fibre source and paper sheet properties and their influence on capillary-driven fluid flow*, *Cellulose*, **2016a**, 24, S. 295–309, DOI: 10.1007/s10570-016-1079-7.
- [68] N. Kinoshita, H. Katsuzawa, S. Nakano, H. Muramatsu, J. Suzuki, Y. Ikumi und Y. Toyotake, *Influence of Fibre Length and Filler Particle Size on Pore Structure and Mechanical Strength of Filler-Containing Paper*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **2000**, 78, S. 974–982.
- [69] Q. Xiong, T. G. Baychev und A. P. Jivkov, *Review of pore network modelling of porous media: Experimental characterisations, network constructions and applications to reactive transport*, *Journal of Contaminant Hydrology*, **2016**, 192, S. 101–117, DOI: 10.1016/j.jconhyd.2016.07.002.
- [70] M. Hucke, *Modellierung der optischen Eigenschaften gestrichener Papiere unter besonderer Berücksichtigung der Porenstruktur*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2005**.
-

-
- [71] C. Waldner und U. Hirn, *Modeling liquid penetration into porous materials based on substrate and liquid surface energies*, Journal of colloid and interface science, **2023**, 640, S. 445–455, DOI: 10.1016/j.jcis.2023.02.116.
- [72] DIN EN ISO 15708-2, *Zerstörungsfreie Prüfung – Durchstrahlungsverfahren für Computertomographie – Teil 2: Grundlagen, Geräte und Proben*, **2019**.
- [73] M. A. Charfeddine, J.-F. Bloch, E. Boller und P. Mangin, *3D synchrotron X-ray microtomography for paper structure characterization of z-structured by introducing micro nanofibrillated cellulose*, Nordic Pulp and Paper Research Journal, **2016**, 31(2), 218-223, DOI: 10.3183/npprj-2016-31-02-p219-224.
- [74] A. Miettinen, C. L. Luengo Hendriks, G. Chinga-Carrasco, E. K. Gamstedt und M. Kataja, *A non-destructive X-ray microtomography approach for measuring fibre length in short-fibre composites*, Composites Science and Technology, **2012**, 72(15), S. 1901–1908, DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.08.008.
- [75] C. Antoine, P. Nygård, Ø. W. Gregersen, R. Holmstad, T. Weitkamp und C. Rau, *3D images of paper obtained by phase-contrast X-ray microtomography: image quality and binarisation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, **2002**, 490, S. 392–402, DOI: 10.1016/S0168-9002(02)01003-3.
- [76] DIN EN ISO 15708-1, *Zerstörungsfreie Prüfung – Durchstrahlungsverfahren für Computertomographie – Teil 1: Terminologie*, **2019**.
- [77] G. Chinga-Carrasco, M. Axelsson, O. Eriksen und S. Svensson, *Structural Characteristics of Pore Networks Affecting Print-Through*, Journal of Pulp and Paper Science, **2008**, 34(1), 13-22.
- [78] M. Neumann *et al.*, *Capturing Centimeter-Scale Local Variations in Paper Pore Space via μ -CT: A Benchmark Study Using Calendered Paper*, Microscopy and Microanalysis, **2021**, S. 1–11, DOI: 10.1017/S1431927621012563.
- [79] S. Huang, A. Goel, S. Ramaswamy, B. V. Ramarao und D. Choi, *Transverse and in-plane characterization of the pore structure of paper*, Appita Journal, **2002**, 55(3), S. 230–234.
- [80] A. Goel, M. Tzanakakis, S. Huang, S. Ramaswamy, D. Choi und B. V. Ramarao, *Characterization Of The Three-Dimensional Structure Of Paper Using X-Ray Microtomography*, TAPPI Journal, **2001**, 85(5).
- [81] M. Wiltsche, M. Donoser, W. Bauer und H. Bischof, *A new sliced-based concept for 3D paper structure analysis applied to spatial coating layer formation*, In: S. J. l'Anson (Hrsg.), *Advances in Paper Science and Technology: Transactions of the 13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge: Pulp and Paper Fundamental Research Society, **2005**, 853-899.
-

- [82] Y. Defrenne, V. Zhdankin, S. Takagaki, S. Ramaswamy, S. Lavrykov und B. V. Ramarao, *Multi-scale moisture transport in paper: Impact of pore and fibre tortuosity & anisotropy*, In: S. J. l'Anson (Hrsg.), *Advances in Pulp and Paper Research: Transactions of the 14th Fundamental Research Symposium*, Oxford, **2009**, S. 455–473.
- [83] C. Marulier, P. J. J. Dumont, L. Orgeas, D. Caillerie und S. Rolland du Roscoat, *Towards 3D analysis of pulp fibre networks at the fibre and bond levels*, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **2012**, 27(2), 245-255, DOI: 10.3183/npprj-2012-27-02-p245-255.
- [84] A. Goel *et al.*, *Analysis of the Impact of Papermaking Variables on the Structure and Transport Properties of Paper Samples by X-Ray Microtomography*, *Journal of Pulp and Paper Science*, **2006**, 32(3), S. 111–122.
- [85] E. J. Samuelson, Ø. W. Gregersen, P. J. Houen, T. Helle und A. Snigirev, *Three-dimensional imaging of paper by use of synchrotron X-ray microtomography*, *Journal of Pulp and Paper Science*, **2001**, 27(2), S. 50–53.
- [86] M. Neumann, E. Machado Charry, K. Zojer und V. Schmidt, *On Variability and Interdependence of Local Porosity and Local Tortuosity in Porous Materials: a Case Study for Sack Paper*, *Methodology and Computing in Applied Probability*, **2021**, 23(2), S. 613–627, DOI: 10.1007/s11009-019-09761-1.
- [87] E. L. G. Wernersson, G. Borgefors, S. Borodulina und A. Kulachenko, *Characterisations of fibre networks in paper using micro computed tomography images*, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **2014**, 29(3), S. 468–475, DOI: 10.3183/npprj-2014-29-03-p468-475.
- [88] S. Borodulina, A. Kulachenko, E. L. Wernersson und C. L. L. Hendriks, *Extracting fiber and network connectivity data using microtomography images of paper*, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **2016**, 31(3), S. 469–478, DOI: 10.3183/npprj-2016-31-03-p469-478.
- [89] J. Reitbauer, E. Machado Charry, R. Eckhart, C. Sözeri und W. Bauer, *Bulk characterization of highly structured tissue paper based on 2D and 3D evaluation methods*, *Cellulose*, **2023**, 30(12), S. 7923–7938, DOI: 10.1007/s10570-023-05314-5.
- [90] U. Aaltosalmi, M. Kataja, A. Koponen, J. Timonen und S. Ramaswamy, *Numerical analysis of fluid flow through fibrous porous materials. J Pulp Pap Sci*, *Journal of Pulp and Paper Science*, **2004**, 30, S. 251–255.
- [91] S. Rolland du Roscoat, J.-F. Bloch und X. Thibault, *Synchrotron radiation microtomography applied to investigation of paper*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2005**, 38, A78-A84, DOI: 10.1088/0022-3727/38/10A/015.
- [92] J. Viguié, P. J. J. Dumont, É. Mauret, S. Rolland du Roscoat, P. Vacher, I. Desloges und J.-F. Bloch, *Analysis of the hygroexpansion of a lignocellulosic fibrous material by digital*
-

-
- correlation of images obtained by X-ray synchrotron microtomography: application to a folding box board*, Journal of Materials Science, **2011**, 46(14), S. 4756–4769, DOI: 10.1007/s10853-011-5386-y.
- [93] S. Rolland du Roscoat, J.-F. Bloch und P. Caulet, *A method to quantify the 3D microstructure of fibrous materials containing mineral fillers using X-ray microtomography: application to paper materials*, Journal of Materials Science, **2012**, 47, S. 6517–6521, DOI: 10.1007/s10853-012-6575-z.
- [94] M. Werner, *Digitale Bildverarbeitung : Grundkurs mit neuronalen Netzen und MATLAB®-Praktikum*, 1. Aufl., Wiesbaden: Springer, **2021**, ISBN: 9783658221850.
- [95] S. Lavrykov, S. K. Singh, B. V. Ramarao, S. Ramaswamy und H. Pande, *Analysis of the Permeability Tensor and the Correlation Length of Heterogeneities in Paper Using X Ray Micro-Tomography*, Drying Technology, **2016**, 34(8), S. 871–882, DOI: 10.1080/07373937.2015.1057837.
- [96] R. Holmstad, *Methods for paper structure characterisation by means of image analysis*, Dissertation, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, **2004**.
- [97] M. Axelsson, *Image analysis for volumetric characterisation of microstructure*, Dissertation, Centre for Image Analysis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, **2009**.
- [98] M. Neumann, F. E. Machado Charry, P. A. Leitl, U. Hirn, K. Zojer und V. Schmidt, *Joint distribution of local porosity and local tortuosity in sack paper*, In: *Progress in Paper Physics Seminar*, Indianapolis, **2019**.
- [99] D. Depriester, S. Rolland du Roscoat, L. Orgéas, C. Geindreau, B. Levrard und F. Brémond, *Individual fibre separation in 3D fibrous materials imaged by X-ray tomography*, Journal of microscopy, **2022**, 286(3), S. 220–239, DOI: 10.1111/jmi.13096.
- [100] H. Karlsson, *Fibre Guide: Fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry*, Kista, **2006**.
- [101] R. A. Parham, *Structure, Chemistry and Physical Properties of Woody Raw Materials*, In: M. J. Kocurek and C. F. B. Stevens (Hrsg.), *Pulp and Paper Manufacture: Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping*, 3. Aufl., **1983**, 1-89.
- [102] H. W. Emerton, *Fundamentals of the Beating Process*, London: Marshall Press Limited, **1957**.
- [103] D. R. K. Stumm, *Untersuchungen zum chemischen Wasserrückhaltevermögen und zur Trocknungsfähigkeit von Papierstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rolle von chemischen Additiven*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2007**.
-

- [104] S. Gharehkhani, E. Sadeghinezhad, S. N. Kazi, H. Yarmand, A. Badarudin, M. R. Safaei und M. N. M. Zubir, *Basic effects of pulp refining on fiber properties - A review*, Carbohydrate polymers, **2015**, 115, S. 785–803, DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.047.
- [105] D. Mandlez, *Primary and Secondary Softwood Kraft Pulp Fines – Separation using a Pressure Screen and Impact on Paper Strength*, Dissertation, Institut of Bioproducts and Paper Technology, Graz University of Technology, Graz, **2022**.
- [106] P. Przybysz, M. Dubowik, E. Małachowska, M. Kucner, M. Gajadhur und K. Przybysz, *The effect of the refining intensity on the progress of internal fibrillation and shortening of cellulose fibers*, BioResources, **2020**, 15(1), S. 1482–1499.
- [107] M.T. Kortschot, *The Role of the Fibre in the Structural Hierarchy of Paper*, Fundamentals of Papermaking Materials, S. 351–399.
- [108] J. Lee, D. N. Roy, M. Hong und P. Whiting, *Relationships between Properties of Pulp-Fibre and Paper*, In: C. F. Baker (Hrsg.), *Products of papermaking: Transactions of the tenth fundamental research symposium*, Leatherhead, Surrey, U.K.: Pira International, **1993**, S. 159–182.
- [109] ISO 16065-2, *Pulps - Determination of fibre length by automated optical analysis: Part 2: Unpolarized light method*, **2014**.
- [110] SCAN-CM 66:05, *Mechanical and chemical pulps: Fines content*, **2005**.
- [111] A. Krolle, *Benetzbarkeit der Papieroberfläche: Charakterisierung der Papieroberfläche für nachfolgende Verarbeitungsprozesse*, Institut für Zellstoff-, Papier- und Fasertechnik, Technischen Universität Graz, **2014**.
- [112] S. Roberts und W. W. Sampson, *The pore radius distribution in paper: Part II: The effect of laboratory beating*, Appita Journal, **2003**, 56(4), S. 281–283.
- [113] ZM V/1.4/86, *Prüfung von Holzstoffen für Papier, Karton und Papper: Gleichzeitige Bestimmung des Gehaltes an Splintern und Faserfraktionen*, **1986**.
- [114] J. Ahlroos und J. Grön, *A comparison of SGW and TMP as fiber raw material for film coated LWC*, In: *Tappi Proceedings: Coating Conference*, **1999**, S. 481–500.
- [115] S. J. Eichhorn und W. W. Sampson, *Statistical geometry of pores and statistics of porous nanofibrous assemblies*, Journal of the Royal Society, Interface, **2005**, 2(4), S. 309–318, DOI: 10.1098/rsif.2005.0039.
- [116] S. J. Eichhorn und W. W. Sampson, *Relationships between specific surface area and pore size in electrospun polymer fibre networks*, Journal of the Royal Society, Interface, **2010**, 7(45), S. 641–649, DOI: 10.1098/rsif.2009.0374.
- [117] J. H. de Grâce, *The Print-Through Propensity of Newsprint*, Journal of Pulp and Paper Science, **1993**, 19(5), J208-J212.
-

-
- [118] R. Amiri, J. R. Wood, A. Karnis und J. Görres, *The Apparent Density of Paper*, Journal of Pulp and Paper Science, **1994**, 20(5), J142-J148.
- [119] L. Li, X. Huang, W. Liu und W. Shen, *Control performance of paper-based blood analysis devices through paper structure design*, ACS applied materials & interfaces, **2014**, 6(23), S. 21624–21631, DOI: 10.1021/am506618c.
- [120] F. Carstens, *Physical properties of paper-based microfluidics*, In: *Cellulose Materials Doctoral Students Summer Conference*, Bad Münster am Stein, **2014**, S. 28–31.
- [121] C. T. J. Dodson, A. G. Handley, Y. Oba und W. W. Sampson, *The pore radius distribution in paper. Part I: The effect of formation and grammage*, Appita Journal, **2003**, 56(4), S. 1–12.
- [122] F. Carstens, H.-J. Schaffrath und S. Schabel, *Physical properties of paper-based microfluidic devices*, In: *Progress in Paper Physics Seminar*, Raleigh, NC, **2014b**.
- [123] G. H. F. Naylor, *Dictionary of mechanical engineering*, 4. Aufl., Warrendale, PA, USA: Society of Automotive Engineers, **1996**, ISBN: 9780768062083.
- [124] K. J. Niskanen, *Distribution of fibre orientations in paper*, In: C. F. Baker and V. W. Punton (Hrsg.), *Fundamentals of Papermaking: Transactions of the 9th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, **1989**, S. 275–308.
- [125] H. Holik, *Handbook of paper and board*, 2. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, **2008**, ISBN: 3527309977.
- [126] J. M. Håkanson, S. Toll und T. S. Lundström, *Liquid Permeability of an Anisotropic Fiber Web*, Textile Research Journal, **2016**, 75(4), S. 304–311, DOI: 10.1177/0040517505054736.
- [127] DIN EN ISO 5269-2, *Faserstoffe Laborblattbildung für physikalische Prüfungen Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren*, **2005**.
- [128] TAPPI T 205, *Forming handsheets for physical tests of pulp*, **2012**.
- [129] S. Schabel, R. Götzinger und F. Kreplin, “Absaugvorrichtung und Verfahren zum Absaugen für eine Papierherstellungsmaschine”, DE 102018113495 A1 102018113495.
- [130] R. Götzinger und S. Schabel, *Test rig for the production of highly oriented papers in the context of building with paper*, In: *Cellulose Materials Doctoral Students Conference*, Graz Technical University, **2017**.
- [131] R. Götzinger und S. Schabel, *Highly oriented paper for paper based construction materials*, In: *Progress in Paper Physics Seminar*, Lodz, **2018**.
- [132] R. Götzinger und S. Schabel, *Paper-based construction materials with high fiber orientation*, In: *European Cellulose Materials Doctoral Students Conference*, Slovak University of Technology, Bratislava, **2018**.
-

- [133] R. Götzinger und S. Schabel, *Production and Evaluation of Paper with High Fiber Orientation for Paper-Based Construction Materials*, In: *International Paper Physics Conference*, Indianapolis, **2019**.
- [134] F. Kreplin, *Additiv gefertigte Papiere: Design, Herstellung und Eigenschaften*, Dissertation, Darmstadt: Shaker Verlag, **2023**, ISBN: 978-3-8440-9189-2.
- [135] F. Kreplin, R. Götzinger und S. Schabel, "Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung einer Faserstruktur", DE 10 2019 133 809.3.
- [136] F. Kreplin und S. Schabel, *Fibre Printer: A Machine to apply 3D printing principles on paper production*, In: *Progress in Paper Physics Seminar: Book of Abstracts*, Jyväskylä, Finland, **2020**, S. 245–250.
- [137] F. Kreplin und S. Schabel, *Fibre printing: New possibilities for fibre-based materials and devices by additive manufacturing*, In: *13th European Congress of Chemical Engineering*, Frankfurt, **2021**, S. 467–468.
- [138] F. Kreplin und S. Schabel, *Tailoring Paper Structures by Fiber Printing*, In: *Proceedings of the Progress in Paper Physics Seminar*, Atlanta, **2021**, S. 7.
- [139] X. Tong, L. Ga, R. Zhao und J. Ai, *Research progress on the applications of paper chips*, RSC Advances, **2021**, 11(15), S. 8793–8820, DOI: 10.1039/D0RA10470A.
- [140] A. Gonzalez, L. Estala, M. Gaines und F. A. Gomez, *Mixed thread/paper-based microfluidic chips as a platform for glucose assays*, Electrophoresis, **2016**, 37(12), S. 1685–1690, DOI: 10.1002/elps.201600029.
- [141] J. Su, M. Al-Tamimi und G. Garnier, *Engineering paper as a substrate for blood typing bio-diagnostics*, Cellulose, **2012**, 19(5), S. 1749–1758, DOI: 10.1007/s10570-012-9748-7.
- [142] W. L. Then, M. Li, H. McLiesh, W. Shen und G. Garnier, *The detection of blood group phenotypes using paper diagnostics*, Vox sanguinis, **2015**, 108(2), S. 186–196, DOI: 10.1111/vox.12195.
- [143] P. Kamnoet, W. Aeungmaitrepirom, R. F. Menger und C. S. Henry, *Highly selective simultaneous determination of Cu(ii), Co(ii), Ni(ii), Hg(ii), and Mn(ii) in water samples using microfluidic paper-based analytical devices*, The Analyst, **2021**, 146(7), S. 2229–2239, DOI: 10.1039/d0an02200d.
- [144] L. Li, Y. Zhang, L. Zhang, S. Ge, M. Yan und J. Yu, *Steric paper based ratio-type electrochemical biosensor with hollow-channel for sensitive detection of Zn²⁺*, Science Bulletin, **2017**, 62(16), S. 1114–1121, DOI: 10.1016/j.scib.2017.07.004.
- [145] K. U. Schwenke *et al.*, *Analysis of free chlorine in aqueous solution at very low concentration with lateral flow tests*, Scientific reports, **2019**, 9(1), DOI: 10.1038/s41598-019-53687-0.
-

-
- [146] G. Garnier und W. L. Then, *Paper microfluidics: applications and perspectives.*, In: S. J. l'Anson (Hrsg.), *Advances in Pulp and Paper Research: Transactions of the 15th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, **2013**, S. 541–583.
- [147] P. Lisowski und P. K. Zarzycki, *Microfluidic Paper-Based Analytical Devices (μ PADs) and Micro Total Analysis Systems (μ TAS): Development, Applications and Future Trends*, *Chromatographia*, **2013**, 76(19), S. 1201–1214, DOI: 10.1007/s10337-013-2413-y.
- [148] C. Carrell, A. Kava, M. Nguyen, R. Menger, Z. Munshi, Z. Call, M. Nussbaum und C. Henry, *Beyond the lateral flow assay: A review of paper-based microfluidics*, *Microelectronic Engineering*, **2019**, 206, S. 45–54, DOI: 10.1016/j.mee.2018.12.002.
- [149] E. Noviana, T. Ozer, C. S. Carrell, J. S. Link, C. McMahon, I. Jang und C. S. Henry, *Microfluidic Paper-Based Analytical Devices: From Design to Applications*, *Chemical reviews*, **2021**, 121(19), S. 11835–11885, DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01335.
- [150] T. Akyazi, L. Basabe-Desmonts und F. Benito-Lopez, *Review on microfluidic paper-based analytical devices towards commercialisation*, *Analytica chimica acta*, **2018**(1001), S. 1–17, DOI: 10.1016/j.aca.2017.11.010.
- [151] K. Yamada, T. G. Henares, K. Suzuki und D. Citterio, *Paper-Based Inkjet-Printed Microfluidic Analytical Devices*, *Angewandte Chemie International Edition*, **2015**, 54(18), S. 5294–5310, DOI: 10.1002/anie.201411508.
- [152] D. M. Cate, J. A. Adkins, J. Mettakoonpitak und C. S. Henry, *Recent developments in paper-based microfluidic devices*, *Analytical chemistry*, **2015**, 87(1), S. 19–41, DOI: 10.1021/ac503968p.
- [153] M. C. C. G. Carneiro, L. R. Rodrigues, F. T. C. Moreira und M. G. F. Sales, *Colorimetric Paper-Based Sensors against Cancer Biomarkers*, *Sensors*, **2022**, 22(9).
- [154] W. L. Then und G. Garnier, *Paper diagnostics in biomedicine*, *Reviews in Analytical Chemistry*, **2013**, 32(4), DOI: 10.1515/revac-2013-0007.
- [155] M. M. Gong und D. Sinton, *Turning the Page: Advancing Paper-Based Microfluidics for Broad Diagnostic Application*, *Chemical reviews*, **2017**, 117(12), S. 8447–8480, DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00024.
- [156] J. H. Lee (Hrsg.), *Paper-Based Medical Diagnostic Devices: As a Part of Bioanalysis-Advanced Materials, Methods, and Devices*, 1. Aufl., Singapur: Springer Nature Singapore Pte Ltd., **2021**.
- [157] S. T. Phillips und G. G. Lewis, *Advances in materials that enable quantitative point-of-care assays*, *MRS Bulletin*, **2013**, 38(4), S. 315–319, DOI: 10.1557/mrs.2013.57.
- [158] M. Tanveer, T. Ambreen, H. Khan, G. Man Kim und C. Woo Park, *Paper-based microfluidic fuel cells and their applications: A prospective review*, *Energy Conversion and Management*, **2022**, 264, S. 1–23, DOI: 10.1016/j.enconman.2022.115732.
-

- [159] D. D. Liana, B. Raguse, J. J. Gooding und E. Chow, *Recent Advances in Paper-Based Sensors*, *Sensors*, **2012**, 12, 11505-11526, DOI: 10.3390/s120911505.
- [160] N. Colozza, V. Caratelli, D. Moscone und F. Arduini, *Origami Paper-Based Electrochemical (Bio)Sensors: State of the Art and Perspective*, *Biosensors*, **2021**, 11(9), DOI: 10.3390/bios11090328.
- [161] B. D. MacDonald, *Flow of liquids through paper*, *Journal of Fluid Mechanics*, **2018**, 852, S. 1–4, DOI: 10.1017/jfm.2018.536.
- [162] S. Chang, J. Seo, S. Hong, D.-G. Lee und W. Kim, *Dynamics of liquid imbibition through paper with intra-fibre pores*, *Journal of Fluid Mechanics*, **2018**, 845, S. 36–50, DOI: 10.1017/jfm.2018.235.
- [163] N. Walji und B. D. MacDonald, *Influence of Geometry and Surrounding Conditions on Fluid Flow in Paper-Based Devices*, *Micromachines*, **2016**, 7(5), S. 73, DOI: 10.3390/mi7050073.
- [164] J. Tirapu-Azpiroz, A. F. Silva, M. E. Ferreira, W. F. Lopez Candela, P. W. Bryant, R. L. Ohta, M. Engel und M. B. Steiner, *Modeling fluid transport in two-dimensional paper networks*, *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, **2018**, 17(02), S. 1–10, DOI: 10.1117/1.JMM.17.2.025003.
- [165] K. Song, R. Huang und X. Hu, *Imbibition of Newtonian Fluids in Paper-like Materials with the Infinitesimal Control Volume Method*, *Micromachines*, **2021**, 12(11), S. 1–11, DOI: 10.3390/mi12111391.
- [166] S. Bump, A. Böhm, L. Babel, S. Wendenburg, F. Carstens, S. Schabel, M. Biesalski und T. Meckel, *Spatial, spectral, radiometric, and temporal analysis of polymer-modified paper substrates using fluorescence microscopy*, *Cellulose*, **2015**, 22(1), S. 73–88, DOI: 10.1007/s10570-014-0499-5.
- [167] S. Oyola-Reynoso, C. Frankiewicz, B. Chang, J. Chen, J.-F. Bloch und M. M. Thuo, *Paper-based microfluidic devices by asymmetric calendaring*, *Biomicrofluidics*, **2017**, 11(1), S. 1–8, DOI: 10.1063/1.4974013.
- [168] S. Schabel und M. Biesalski, *The Role of Paper Chemistry and Paper Manufacture in the Design of Paper-Based Diagnostics*, In: K. J. Land (Hrsg.), *Paper-based Diagnostics*, Cham: Springer International Publishing, **2019**, S. 23–46.
- [169] P. K. Christensen und H. W. Giertz, *The cellulose/water relationship*, In: F. M. Bolam (Hrsg.), *Consolidation of the paper web*, Cambridge, **1965**, S. 59–84.
- [170] R. Pastusiak, *Charakterisierung von Zellstoffkomponenten*, Dissertation, CHE Chemie, Technischen Universität München, München, **2003**.

-
- [171] D. S. Keller, *Computer simulation of liquid wetting in low density fibrous networks*, In: *Progress in Paper Physics Seminar: Book of Abstracts*, Jyväskylä, Finland, **2020**, S. 197–202.
- [172] J. Cai, T. Jin, J. Kou, S. Zou, J. Xiao und Q. Meng, *Lucas-Washburn Equation-Based Modeling of Capillary-Driven Flow in Porous Systems*, *Langmuir*, **2021**, 37(5), S. 1623–1636, DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c03134.
- [173] A. Rawal, *Structural analysis of pore size distribution of nonwovens*, *Journal of the Textile Institute*, **2008**, 101(4), S. 350–359, DOI: 10.1080/00405000802442351.
- [174] Z. Liu, J. Hu, Y. Zhao, Z. Qu und F. Xu, *Experimental and numerical studies on liquid wicking into filter papers for paper-based diagnostics*, *Applied Thermal Engineering*, **2015**, 88, S. 280–287, DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.09.057.
- [175] L. Yang, J. Liu und L. Gu, *Detailed insights to liquid absorption and liquid-paper interaction*, In: S. J. l'Anson (Hrsg.), *Advances in Pulp and Paper Research: Transactions of the 15th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, **2013**, S. 585–598.
- [176] H. Aslannejad, S. M. Hassanizadeh, A. Raoof, D. de Winter, N. Tomozeiu und M. van Genuchten, *Characterizing the hydraulic properties of paper coating layer using FIB-SEM tomography and 3D pore-scale modeling*, *Chemical Engineering Science*, **2017**, 160, S. 275–280, DOI: 10.1016/j.ces.2016.11.021.
- [177] T. J. Senden, A. Bauer, R. J. Roberts, L. Salminen, R. Ettl, S. Champ und M. Knackstedt, *Experimental imaging of fluid penetration into papers*, 61st Appita Annual Conference and Exhibition, Proceedings, **2007**, 2, S. 149–153.
- [178] R. J. Roberts, T. J. Senden, M. A. Knackstedt und M. B. Lyne, *Spreading of Aqueous Liquids in Unsized Papers is by Film Flow*, *Journal of Pulp and Paper Science*, **2003**, 29(4), S. 123–131.
- [179] J. J. Mikolei, L. Neuenfeld, S. Paech, M. Langhans, T. Meckel, M. Biesalski und A. Andrieu-Brunsen, *Mechanistic Understanding and Three-Dimensional Tuning of Fluid Imbibition in Silica-Coated Cotton Linter Paper Sheets*, *Advanced Materials Interfaces*, **2022a**, 9(19), S. 1–12, DOI: 10.1002/admi.202200064.
- [180] X. Yin, H. Aslannejad, E. T. de Vries, A. Raoof und S. M. Hassanizadeh, *Droplet Imbibition into Paper Coating Layer: Pore-Network Modeling Simulation*, *Transport in Porous Media*, **2018**, 125(2), S. 239–258, DOI: 10.1007/s11242-018-1116-0.
- [181] C. J. Ridgway, P. A. C. Gane und J. Schoelkopf, *Effect of capillary element aspect ratio on the dynamic imbibition within porous networks*, *Journal of colloid and interface science*, **2002**, 252(2), S. 373–382, DOI: 10.1006/jcis.2002.8468.
-

- [182] J. Middendorf, *Zur Beschreibung des kapillaren Flüssigkeitstransportes in Papier*, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Technische Universität Chemnitz, Chemnitz, **2000**.
- [183] M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson (Hrsg.), *Paper chemistry and technology*, Berlin: De Gruyter, **2009**.
- [184] L. Yang, J. Liu und L. Gu, *Transcription of Discussion: Detailed insights to liquid absorption and liquid-paper interaction*, In: S. J. l'Anson (Hrsg.), *Advances in Pulp and Paper Research: Transactions of the 15th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, **2013**.
- [185] J. Bico und D. Quéré, *Precursors of impregnation*, *Europhysics Letters*, **2003**, 61(3), S. 348–353, DOI: 10.1209/epl/i2003-00196-9.
- [186] C. Helbrecht, M. Langhans, T. Meckel, M. Biesalski und S. Schabel, *Analyses of the effects of fiber diameter, fiber fibrillation, and fines content on the paper pore structure and capillary flow using laboratory sheets of regenerated fibers*, *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **2023a**, S. 1–16, DOI: 10.1515/npprj-2022-0077.
- [187] A. Böhm, F. Carstens, C. Trieb, S. Schabel und M. Biesalski, *Engineering microfluidic papers: effect of fiber source and paper sheet properties on capillary-driven fluid flow*, *Microfluidics and Nanofluidics*, **2014**, 16, S. 789–799, DOI: 10.1007/s10404-013-1324-4.
- [188] J. Hyväluoma, P. Raiskinmäki, A. Jäsberg, A. Koponen, M. Kataja und J. Timonen, *Simulation of liquid penetration in paper*, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, **2006**, 733 Pt 2, S. 36705, DOI: 10.1103/PhysRevE.73.036705.
- [189] R. Wong and H. Tse (Hrsg.), *Lateral Flow Immunoassay*, Totowa, NJ: Humana Press, **2009**.
- [190] M. A. Mansfield, *Nitrocellulose Membranes for Lateral Flow Immunoassays: A Technical Treatise*, In: R. Wong and H. Tse (Hrsg.), *Lateral Flow Immunoassay*, Totowa, NJ: Humana Press, **2009**, 95-114.
- [191] C. Castro, *Imbibition in Paper-Based Microfluidic Devices*, Dissertation, University of California, Riverside, **2016**.
- [192] E. Fu, B. Lutz, P. Kauffman und P. Yager, *Controlled reagent transport in disposable 2D paper networks*, *Lab on a chip*, **2010**, 10(7), S. 918–920, DOI: 10.1039/b919614e.
- [193] M. A. Mahmud, E. J. M. Blondeel, M. Kaddoura und B. D. MacDonald, *Features in Microfluidic Paper-Based Devices Made by Laser Cutting: How Small Can They Be?*, *Micromachines*, **2018**, 9(5), DOI: 10.3390/mi9050220.
- [194] H. Noh und S. T. Phillips, *Fluidic timers for time-dependent, point-of-care assays on paper*, *Analytical chemistry*, **2010**, 82(19), S. 8071–8078, DOI: 10.1021/ac1005537.

-
- [195] B. J. Toley, B. McKenzie, T. Liang, J. R. Buser, P. Yager und E. Fu, *Tunable-delay shunts for paper microfluidic devices*, *Analytical chemistry*, **2013**, 85(23), S. 11545–11552, DOI: 10.1021/ac4030939.
- [196] M. Fratzl *et al.*, *Magnetic Two-Way Valves for Paper-Based Capillary-Driven Microfluidic Devices*, *ACS omega*, **2018**, 3(2), S. 2049–2057, DOI: 10.1021/acsomega.7b01839.
- [197] J. Houghtaling, T. Liang, G. Thiessen und E. Fu, *Dissolvable bridges for manipulating fluid volumes in paper networks*, *Analytical chemistry*, **2013**, 85(23), S. 11201–11204, DOI: 10.1021/ac4022677.
- [198] T. Akyazi, J. Saez, J. Elizalde und F. Benito-Lopez, *Fluidic flow delay by ionogel passive pumps in microfluidic paper-based analytical devices*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2016**, 233, S. 402–408, DOI: 10.1016/j.snb.2016.04.116.
- [199] R. Lucas, *Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten*, *Kolloid-Zeitschrift*, **1918**, 23(1), S. 15–22, DOI: 10.1007/BF01461107.
- [200] E. W. Washburn, *The Dynamics of Capillary Flow*, *Physical Review*, **1921**, 17(273), S. 273–283, DOI: 10.1103/PhysRev.17.273.
- [201] E. Fu, S. A. Ramsey, P. Kauffman, B. Lutz und P. Yager, *Transport in two-dimensional paper networks*, *Microfluidics and Nanofluidics*, **2011**, 10(1), S. 29–35, DOI: 10.1007/s10404-010-0643-y.
- [202] N. Postulka, T. Meckel und M. Biesalski, *Porosity Centrifuge: Determination of Pore Sizes of Swellable Porous Materials under Hypergravity*, *Langmuir*, **2021**, 37, S. 8746–8752, DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c01002.
- [203] L. Usevičiūtė und E. Baltrėnaitė-Gedienė, *Modelling of a Capillary Rise Height of Biochar by Modified Lucas–Washburn Equation*, *Environmental Modeling & Assessment*, **2022**, 27(1), S. 29–43, DOI: 10.1007/s10666-021-09782-6.
- [204] S. Malekghasemi, E. Kahveci und M. Duman, *Rapid and alternative fabrication method for microfluidic paper based analytical devices*, *Talanta*, **2016**, 159, S. 401–411, DOI: 10.1016/j.talanta.2016.06.040.
- [205] Y. Villagrán Zaccardi, N. Alderete und N. de Belie, *Lucas-Washburn vs Richards equation for the modelling of water absorption in cementitious materials*, *MATEC Web of Conferences*, **2018**, 199, S. 2019, DOI: 10.1051/mateconf/201819902019.
- [206] F. Carstens, *Modeling of the fluid flow in tailor-made paper substrates*, In: *Progress in Paper Physics Seminar*, Darmstadt, **2016b**, S. 208–212.
- [207] K. T. Hodgson und J. C. Berg, *Dynamic Wettability Properties of Single Wood Pulp Fibers and Their Relationship to Absorbency*, *Wood and Fiber Science*, **1988**, 20(1), S. 3–17.
-

- [208] A. Perez-Cruz, I. Stiharu und A. Dominguez-Gonzalez, *Two-dimensional model of imbibition into paper-based networks using Richards' equation*, *Microfluidics and Nanofluidics*, **2017**, 21(5), S. 1–12, DOI: 10.1007/s10404-017-1937-0.
- [209] L. Zhuang, S. M. Hassanizadeh, D. Bhatt und C. J. van Duijn, *Spontaneous Imbibition and Drainage of Water in a Thin Porous Layer: Experiments and Modeling*, *Transport in Porous Media*, **2021**, 139(2), S. 381–396, DOI: 10.1007/s11242-021-01670-7.
- [210] S. Jaganathan, H. V. Tafreshi und B. Pourdeyhimi, *A realistic modeling of fluid infiltration in thin fibrous sheets*, *Journal of Applied Physics*, **2009**, 105, 1-8, DOI: 10.1063/1.3141737.
- [211] L. A. Richards, *Capillary Conduction of Liquids Through Porous Mediums*, *Physics*, **1931**, 1(5), S. 318–333, DOI: 10.1063/1.1745010.
- [212] DIN EN ISO 5267-1, *Prüfung des Entwässerungsverhaltens: Teil 1: Schopper-Riegler-Verfahren*, **2000**.
- [213] V. Rehorst, *Untersuchung des gerichteten Wassertransports in strukturierten Papieren und dessen Anwendungspotenziale*, Bachelor Thesis, PMV, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2023**.
- [214] DIN EN 20 187, *Normalklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung*, **1993**.
- [215] Metso Automation Inc., *Bedienerhandbuch K12690 V1.0*, **2014**.
- [216] DIN EN ISO 536, *Papier und Pappe – Bestimmung der flächenbezogenen Masse*, **2020**.
- [217] D. Sage, *ImageJ Macro: OrientationJ*, Switzerland: Biomedical Image Group.
- [218] J. S.-C. Tsai und G. L. Lin, *Drug-Testing Technologies and Applications*, In: R. C. Wong and H. Y. Tse (Hrsg.), *Drugs of Abuse: Body Fluid Testing*, Totowa N.J.: Humana Press, **2005**, S. 29–70.
- [219] M. Krauß, *Herstellung und Charakterisierung von Nitrocellulose-Papier Hybridmaterialien und Cellulosenitrat-Papieren als alternative Membranmaterialien für diagnostische Assays*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2023**.
- [220] C. Helbrecht, A. Striegel und S. Schabel, *Investigation of the pore structure of highly oriented paper using a water ascending test*, In: *Progress in Paper Physics Seminar*, Atlanta, **2021b**, S. 11–20.
- [221] DIN ISO 8787, *Bestimmung der Saughöhe nach Klemm*, **1994**.
- [222] M. Ghaedsharaf, J.-E. Brunel und L. Laberge Lebel, *Multiscale numerical simulation of the forming process of biaxial braids during thermoplastic braid-trusion: Predicting 3D and internal geometry and fiber orientation distribution*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2021**, 150, S. 1–15, DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106637.
-

-
- [223] C. P. Liu, P. Saha, Y. Huang, S. Shimpalee, P. Satjaritanun und I. V. Zenyuk, *Measurement of Contact Angles at Carbon Fiber-Water-Air Triple-Phase Boundaries Inside Gas Diffusion Layers Using X-ray Computed Tomography*, ACS applied materials & interfaces, **2021**, 13(17), S. 20002–20013, DOI: 10.1021/acsami.1c00849.
- [224] H. Braun, *Erstellung einer Analysemethode für μ -CT-Aufnahmen von Papier*, Bachelor Thesis, PMV, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2022**.
- [225] Object Research Systems (ORS) Inc., *Dragonfly's Online Help: Dragonfly 2022.2*, <https://www.theobjects.com/dragonfly/dfhelp/2022-2/Default.htm> (zuletzt geprüft am 14.07.2023).
- [226] N. Otsu, *A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms*, IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, **1979**, 9(1), S. 62–66.
- [227] J. Gostick *et al.*, *OpenPNM: A Pore Network Modeling Package*, Computing in Science & Engineering, **2016**, 18(4), S. 60–74, DOI: 10.1109/MCSE.2016.49.
- [228] T. Naito, *Structure and Structural Anisotropy*, In: R. E. Mark, C. Habeger, J. Borch und M. B. Lyne (Hrsg.), *Handbook of Physikal Testing of Paper*, 2. Aufl., New York, Basel: Marcel Dekker Inc., **2002**.
- [229] J. Schindelin *et al.*, *Fiji: an open-source platform for biological-image analysis*, Nature Methods, **2012**, 9(7), S. 676–682, DOI: 10.1038/nmeth.2019.
- [230] K. Marques, *Production of Channel Structures in Paper Structures with a 3D Fiber Printer*, International Research Experience Program, PMV, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2023**.
- [231] L. Endres, *Herstellung naturfaserbasierter Bauteile durch Faserdrucken – Untersuchungen zur Faserverbundtechnik und Mikrofluidik*, Master Thesis, PMV, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2022**.
- [232] J. J. Mikolei, C. Helbrecht, J. C. Pleitner, M. Stanzel, M. Biesalski, S. Schabel und A. Andrieu-Brunsen, *Single-fibre coating and additive manufacturing of multifunctional papers*, RSC advances, **2024b**, 14(20), S. 14161–14169, DOI: 10.1039/D4RA01957A.
- [233] J. H. Soh, H.-M. Chan und J. Y. Ying, *Strategies for developing sensitive and specific nanoparticle-based lateral flow assays as point-of-care diagnostic device*, Nano Today, **2020**, 30, S. 100831, DOI: 10.1016/j.nantod.2019.100831.
- [234] J. Lindblad, *Surface area estimation of digitized 3D objects using weighted local configurations*, Image and Vision Computing, **2005**, 23(2), S. 111–122.
- [235] S. Wissel, B. Lin, C. Helbrecht, S. Schabel und B.-X. Xu, *Fiber detection segmentation algorithm based on Mask-RCNN*, **2024**, unveröffentlicht.
- [236] Y. Wu, A. Kirillov, F. Massa, W.-Y. Lo, and R. Girshick, *Detectron2*: <https://github.com/facebookresearch/detectron2>.
-

Anhang

A. Liste der Veröffentlichungen im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit

- [a] C. Helbrecht, A. Striegel und S. Schabel, *Parameters effecting Pore Structure and Fluid Flow in Highly Oriented Paper*, 13th European Congress of Chemical Engineering, Frankfurt, **2021**.
- [b] C. Helbrecht, A. Striegel und S. Schabel, *Investigation of the pore structure of highly oriented paper using a water ascending test*, In: Progress in Paper Physics Seminar: Book of Abstracts, S. 11-20, Atlanta, **2021**.
- [c] C. Helbrecht und S. Schabel, *Effects of fiber fibrillation and fines content on the paper pore structure using laboratory paper of regenerated fibers*, Zellcheming Conference Cellulose-based Materials - From Science to Technology, Wiesbaden, **2022**.
- [d] C. Helbrecht, F. Schmitt, T. Meckel, M. Biesalski, B. J. M. Etzold und S. Schabel, *Mechanical properties of paper saturated with a hydrophobic ionic liquid*, BioResources, **2023**, 18(2), S. 2842–2856, DOI: 10.15376/biores.18.2.2842-2856.
- [e] C. Helbrecht, M. Langhans, T. Meckel, M. Biesalski und S. Schabel, *Analyses of the effects of fiber diameter, fiber fibrillation, and fines content on the paper pore structure and capillary flow using laboratory sheets of regenerated fibers*, Nordic Pulp & Paper Research Journal, **2023**, S. 1-16, DOI: 10.1515/npprj-2022-0077.
- [f] C. Helbrecht, R. Götzinger und S. Schabel, *Influence of Fiber Orientation on the Strength Properties of Paper-Epoxy Composites*, In: Advanced Materials Congress, Stockholm, **2023**, S. 156–157.
- [g] C. Helbrecht, R. Götzinger und S. Schabel, *Influence of Fiber Orientation on the Strength Properties of Paper-Epoxy Composites*, Advanced Materials Letters, **2024**, 15(3), S. 2403-1756, DOI: 10.5185/amlett.2024.031756.
- [h] J. J. Mikolei, C. Helbrecht, J. C. Pleitner, M. Stanzel, M. Biesalski, S. Schabel und A. Andrieu-Brunsen, *Single-fibre coating and additive manufacturing of multifunctional papers*, RSC advances, **2024**, 14(20), S. 14161–14169, DOI: 10.1039/D4RA01957A.

B. Liste der betreuten studentischen Arbeiten

Tabelle B.1: Liste mit den betreuten studentischen Arbeiten im Rahmen dieser Dissertation.

Autor/Autorin	Titel	Art*	Jahr
Von Ryssel, P.	Entwicklung einer Düse für einen Versuchsstand zur Herstellung von hochorientierten Papieren	BT	2021
Kautzky, J.	Beeinflussung und Charakterisierung der Porenstruktur des hochorientierten Papiers aus Regeneratfasern	MT	2022
Zabolotskikh, A.	Untersuchung des Festigkeitsverhaltens von hochorientierten Papieren	BT	2022
Gao, C.	Analyse des Einflusses von Trocknungsmethoden auf Papiereigenschaften	BT	2022
Braun, H.	Erstellung einer Analysemethode für μ -CT-Aufnahmen von Papier	BT	2022
Rehorst, V.	Untersuchung des gerichteten Wassertransports in strukturierten Papieren und dessen Anwendungspotenziale	BT	2023
Marques, K.	Innovative Fluidic Paper Tests - Production of Channel Structures in the Paper Structure with a 3D Fiber Printer	IREP	2023
* BT: Bachelor-Thesis, MT: Master-Thesis, IREP: International Research Experience Program			

C. Ergänzung zu den Methoden und Materialien

Produktion UD-Maschine

Tabelle C.1: Produktionsdaten der Papierherstellung mit dem UD-Blattbildner.

Größe	Maßeinheit	Standardeinstellung
Nutzbreite	mm	50 bzw. 70
Flächenbezogene Masse otro	g/m ²	55 ¹
Strahlüberlappung	%	18,2
Anzahl der Düsen	/	1
Düsendurchmesser	mm	1,28
Sieb-Strahlgeschwindigkeitsdifferenz (SSD)	m/min	40 bzw. 80
Stoffdichte	%	0,05

Faseranalyse

Für die Faseranalyse sind folgende Parameter von Interesse:

- Der Kennwert „Lc(l)“ beschreibt die nach Länge gewichtete mittlere Faserlänge in mm.
- Der Kennwert „Faserbreite“ beschreibt die nach Länge gewichtete mittlere Faserbreite in μm .
- Der Kennwert „Krümmung“ (engl. „Curl“) beschreibt die nach Länge gewichtete mittlere Faserkrümmung in Prozent.
- Der Kennwert „Fibrillierung“ (engl. „Fibrillation“) beschreibt das Verhältnis der Fibrillen der Projektionsfläche zur Projektionsfläche des gesamten Objekts, skaliert in Prozent.
- Der Kennwert „Feinstoffanteil A“ beschreibt flockenartige Feinstoffpartikel als Anteil an der gemessenen Partikelprojektionsfläche. Zu den Feinstoffpartikeln zählen Partikel unter 0,2 mm Länge.
- Der Kennwert „Feinstoffanteil B“ beschreibt lamellenförmige Feinstoffpartikel als Anteil der Länge. Zu den Feinstoffpartikeln zählen Partikel mit einer Breite kleiner als 10 μm sowie einer Länge über 0,2 mm.

¹ Es wurde festgestellt, dass die tatsächliche flächenbezogene Masse kleiner als die eingestellte flächenbezogene Masse ist. Daher wurde in der GUI 55 g/m² eingegeben, was zu einer tatsächlichen flächenbezogenen Masse von ca. 50 g/m² führt.

- Der Kennwert „Feinstoffanteil“ beschreibt die Feinstoffpartikel als Prozentsatz der nach Länge gewichteten arithmetischen Verteilung.
- Zudem werden Fraktionen als Anteil der nach Länge gewichteten Verteilung gemessen. In der kleinsten Fraktion „F1(l)“ werden Partikel unter 0,2 mm Länge und einer Breite größer gleich 10 μm zusammengefasst. Die Fraktion „F2(l)“ umfasst Fasern einer Länge von 0,2 bis 0,6 mm und einer Breite größer gleich 10 μm .

Die Kennwertbeschreibungen wurden aus dem Gerätehandbuch [215] entnommen.

Tabelle Versuchsplan Mahlung und Fraktion

Tabelle C.2: Übersicht über die hergestellten, orientierten Papierproben (SSD = 80 m/min) aus unterschiedlich vorbehandeltem Zellstoff, „X“ = hergestellte Probe, „/“ = nicht hergestellte Probe.

		Fraktion	NBSK	Birke	EuSa	Linters
Spezifische Mahlenergie	0 kWh/t	unfraktioniert	X	X	X	X
		F30	X	X	/	X
		F50	X	X	X	X
		F100	X	X	X	X
		F200	/	X	X	/
	50 kWh/t	unfraktioniert	X	X	X	X
		F30	X	X	/	X
		F50	X	X	X	X
		F100	X	X	X	X
		F200	/	X	X	/
	100 kWh/t	unfraktioniert	X	X	X	X
		F30	X	X	/	X
		F50	X	X	X	X
		F100	X	X	X	X
		F200	/	X	X	/
	150 kWh/t	unfraktioniert	X	X	X	X
		F30	X	X	/	X
		F50	X	X	X	X
		F100	X	X	X	X
		F200	/	X	X	/
200 kWh/t	unfraktioniert	X	X	X	X	
	F30	X	X	/	X	
	F50	X	X	X	X	
	F100	X	X	X	X	
	F200	/	X	X	/	

D. Ergänzung zur Porencharakterisierung in Mikro-Computertomographie-Aufnahmen

Der Code zur Erstellung der Abstandskarte wurde im Rahmen der Bachelor Thesis von Braun [224] entwickelt. Sven Leitenberger hat im Rahmen seiner studentischen Hilfskraft Tätigkeit den Code vom Porenzusammenschluss entwickelt.

Python-Code zur Erstellung der Abstandskarte

```
# Laden der Bibliotheken und Definition von Funktionen
from ORSServiceClass.ORSWidget.chooseObjectAndNewName.chooseObjectAndNewName import ChooseObjectAndNewName
import ORSModel
from ORSModel.ors import ROI
from OrsPythonPlugins.OrsVolumeROITools.OrsVolumeROITools import OrsVolumeROITools
from OrsLibraries.workingcontext import WorkingContext

def get_object_from_chooser(tp: str, title: str):
    class_name = tp[3:]
    class_object = getattr(ORSModel, class_name)
    return ChooseObjectAndNewName.prompt([class_object], parent=WorkingContext.getCurrentContextWindow(), dialog_title=title, allowNone=True, getNewTitle=False)

# Öffnen der benötigten Dateien aus Dragonfly
X_channel = get_object_from_chooser('orsChannel', 'Binärdaten wählen')
PorenROI = get_object_from_chooser('orsROI', 'Poren-ROI wählen')

# Erstellen der Variablen für die Schleife
kernelShape = 'square'
kernelDim = 2
kernelSize = 3
axis = 2 # Z-Achse
liste_ROI = []
voxel = ROI.getTotalVoxelCount(PorenROI)
idx = 1

# Schleife zum Erstellen der Abstandskarte
while voxel >= 1000:
    ROI_mod = OrsVolumeROITools.erode(aROItoModify=PorenROI, kernelShape=kernelShape, kernelDim=kernelDim, axis=axis)
    liste_ROI = []
    liste_ROI.append(PorenROI)
    OrsVolumeROITools.overwriteData(listROItoAnalyze=liste_ROI, dataset=X_channel, overwriteValue=(1 + idx))
    voxel = ROI.getTotalVoxelCount(PorenROI)
    idx = idx+1
```

Python-Code vom Zusammenschließen der Poren

```
# Laden der Bibliotheken und Definition von Funktionen
from ORSServiceClass.ORSWidget.chooseObjectAndNewName.chooseObjectAndNewName import ChooseObjectAndNewName
from OrsLibraries.workingcontext import WorkingContext
import ORSModel
from ORSModel.ors import ROI
from OrsPythonPlugins.OrsVolumeROITools.OrsVolumeROITools import OrsVolumeROITools
import OrsHelpers
import time
```

```
import traceback

# Einstellungen

# Gewünschte Iterationszahl
end_iteration = 1
# Bedingung für den Porezusammenschluss
merge_condition = 10
# Dragonfly-Name des Multi-ROIs (Beispiel angegeben)
name_Dragonfly = '896BDD3F01DB4667A91FDED5FDA8B7B5CxxVLabelledMultiROI'

# Zeiterfassung starten
start_time = time.time()

# Öffnen des benötigten Multi-ROIs aus der Wasserscheidetransformation aus Dragonfly
main_Multi_ROI = orsObj(name_Dragonfly)

# Sortieren der Labels nach ihrer Größe und Bestimmen der Anzahl der Label
main_Multi_ROI.sortAndRenumberLabelsOnSize(False, True)
sum_label = main_Multi_ROI.getLabelCount()

# Erstellen von einem Array zum Zählen
array_label_count = ArrayUnsignedLong()

# Die Schleife wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Iterationszahl erreicht ist
iteration = 0
while iteration < end_iteration:
    iteration += 1
    # Schleife durch jedes Label des Multi-ROIs
    for ii in range(1, sum_label+1, 1):

        # Speichern der aktuellen Labelnummer im Array
        main_ROI_label_number = ii
        array_label_count.atPut(0, ii)

        # Auswählen des aktuellen Labels im Multi-ROI sowie Ausgabe des Dragonfly spezifischen
        Namens
        main_Multi_ROI.setSelectedLabels(iTIndex=0, labels=array_label_count, selected=True,
        logging=True)
        ROI_name = OrsHelpers.multiroilabelhelper.MultiROIlabelHelper.extractSelectedLabel-
        sToROIs(main_Multi_ROI, tIndex=0)

        try:
            # Kopieren des aktuellen ROIs sowie dessen Oberfläche
            ROI_merge = orsObj(ROI_name[0])
            main_ROI_surface = ROI_merge.getSurface(0)

            # Vergrößern der Fläche um 1
            ROI_merge.dilate(1, 0, None)

            # Speichern von allen ROIs aus der copy des Multi-ROIs, welche eine Verbindungs-
            stelle zum aktuellen ROI haben (Überschneidung mit dem vergrößerten "ROI_merge")
            main_Multi_ROI_copy = main_Multi_ROI.copy()
            placeholder = main_Multi_ROI_copy.getIntersectionWithROI(ROI_merge,
            main_Multi_ROI_copy)
            array_label_liste = placeholder.getNonEmptyLabels(None).getAsNDArray()

            # Schleife über alle angrenzenden Poren außer mit sich selbst
            for i in range(0, array_label_liste.size):
                if main_ROI_label_number-1 != i:

                    # Speichern der Informationen des Vergleichs-ROIs
                    compare_ROI_label_number = array_label_liste[i]
```

```

        array_compare_label_count = ArrayUnsignedLong()
        array_compare_label_count.atPut(0, compare_ROI_label_number)
        main_Multi_ROI.setSelectedLabels(iTIndex=0, labels=array_compare_la-
bel_count, selected=True, logging=True)
        compare_ROI_copy_name = OrsHelpers.multiroilabelhelper.MultiROIla-
belHelper.extractSelectedLabelsToROIs(main_Multi_ROI, tIndex=0)
        compare_ROI_copy = orsObj(compare_ROI_copy_name[0])
        compare_ROI_Surface = compare_ROI_copy.getSurface(0)

        # Bestimmen der Oberfläche der größten Schnittmenge zwischen den zwei Po-
ren
        overlap_ROI = ROI_merge.getIntersectionWithROI(compare_ROI_copy, None)
        overlap_Multi_ROI = overlap_ROI.getConnectedComponent(0, False, None,
None)

        overlap_Multi_ROI.sortAndRenumberLabelsOnSize(False, True)
        array_overlap_label = ArrayUnsignedLong()
        array_overlap_label[0] = 1
        overlap_Multi_ROI.setSelectedLabels(iTIndex=0, labels=array_overlap_label,
selected=True, logging=True)
        overlap_ROI_name = OrsHelpers.multiroilabelhelper.MultiROIlabelHelper.ex-
tractSelectedLabelsToROIs(overlap_Multi_ROI, tIndex=0)

        # Überprüfen, ob eine gemeinsame Schnittfläche existiert
        if len(overlap_ROI_name) != 0:

            # Zwischenspeichern
            overlap_ROI_copy = orsObj(overlap_ROI_name[0])
            overlap_ROI_surface = overlap_ROI_copy.getSurface(0)

            # Zusammenschluss der Poren, wenn die Bedingung erfüllt ist
            if (compare_ROI_Surface / merge_condition) < overlap_ROI_surface / 2:
                main_Multi_ROI.mergeLabels(main_ROI_label_number, compare_ROI_la-
bel_number)

            # Löschen von nicht benötigten Variablen
            del overlap_ROI_surface
            overlap_ROI_copy.deleteObject()
            pass

        # Löschen von nicht benötigten Variablen
        compare_ROI_copy.deleteObject()
        del compare_ROI_copy_name
        del overlap_ROI_name
        del compare_ROI_Surface
        del array_compare_label_count
        del array_overlap_label
        overlap_Multi_ROI.deleteObject()
        overlap_ROI.deleteObject()

        # Löschen von nicht benötigten Variablen
        main_Multi_ROI_copy.deleteObject()
        placeholder.deleteObject()
        ROI_merge.deleteObject()
        del array_label_liste
        del main_ROI_surface

        pass
    except Exception:
        tb = traceback.format_exc()
        pass

        # Löschen von nicht benötigten Variablen
        del ROI_name

```

```
# Sortieren und Ausgabe des Multi-ROIs
main_Multi_ROI.sortAndRenumberLabelsOnSize(False, True)
main_Multi_ROI.publish()
pass

# Zeiterfassung beenden
end_time = time.time()
print("Laufzeit: ", end_time - start_time, " Sekunden")
```

Verwendete Werte zur Analyse

Tabelle D.1: Angabe der verwendeten Parameter bei der CT-Analyse für die vier unterschiedlichen Proben.

Parameter	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Durchmesser der Kugeln zur Begrenzung der Oberfläche in mm	0,07	0,07	0,07	0,05
Anzahl der gesetzten „Seeds“	34.579	19.780	18.811	31.135

Beschreibung der Kennparameter

Die Porosität ist die Anzahl der Voxel des Porenraums geteilt durch die Gesamtanzahl an Voxel. Die Berechnung der verwendeten Parameter zur Porencharakterisierung ist bereits in Dragonfly implementiert und wird in deren Handbuch beschrieben. Die Informationen sind aus diesem entnommen. Im Folgenden befindet sich eine kurze Beschreibung:

- Volumen: Volumen der Pore (ermittelt über die Anzahl der Voxel).
- Oberfläche: eingenommene Fläche der Pore (nach der Definition von Lindblad [234]).
- Minimaler Durchmesser: kürzester Abstand zwischen zwei parallelen Tangenten entlang der konvexen Hülle.
- Maximaler Durchmesser: längster Abstand zwischen zwei parallelen Tangenten entlang der konvexen Hülle.
- Mittlerer Durchmesser: der Mittelwert aus dem minimalen und dem maximalen Durchmesser.
- Phi/Theta: Die zwei Winkel beschreiben die Ausrichtung der längsten Achse (kürzester Eigenwert des Trägheitstensors). Phi ist der Winkel zwischen der z-Achse und der längsten Achse (zwischen 0 und 90°) und Theta zwischen der x-Achse und der Projektion der längsten Achse auf die x-y-Ebene (zwischen -180 und 180°).
- Seitenverhältnis: proportionale Verhältnis zwischen dem kleinsten und dem größten Eigenwert für die Trägheitseigenvektoren (eine Kugel hat ein Seitenverhältnis von 1, ein Stab von 0).

- Rundheit: Grad der „Kugeligkeit“, welches durch das Verhältnis zwischen dem Volumen und der Oberfläche nach der Formel $Rundheit = (6\pi^{0,5} \cdot Volumen)^{2/3} / Oberfläche$ berechnet wird.
- Massenschwerpunkt: x-, y- und z-Koordinate des Massenschwerpunktes.

Ergänzung zur Porencharakterisierung

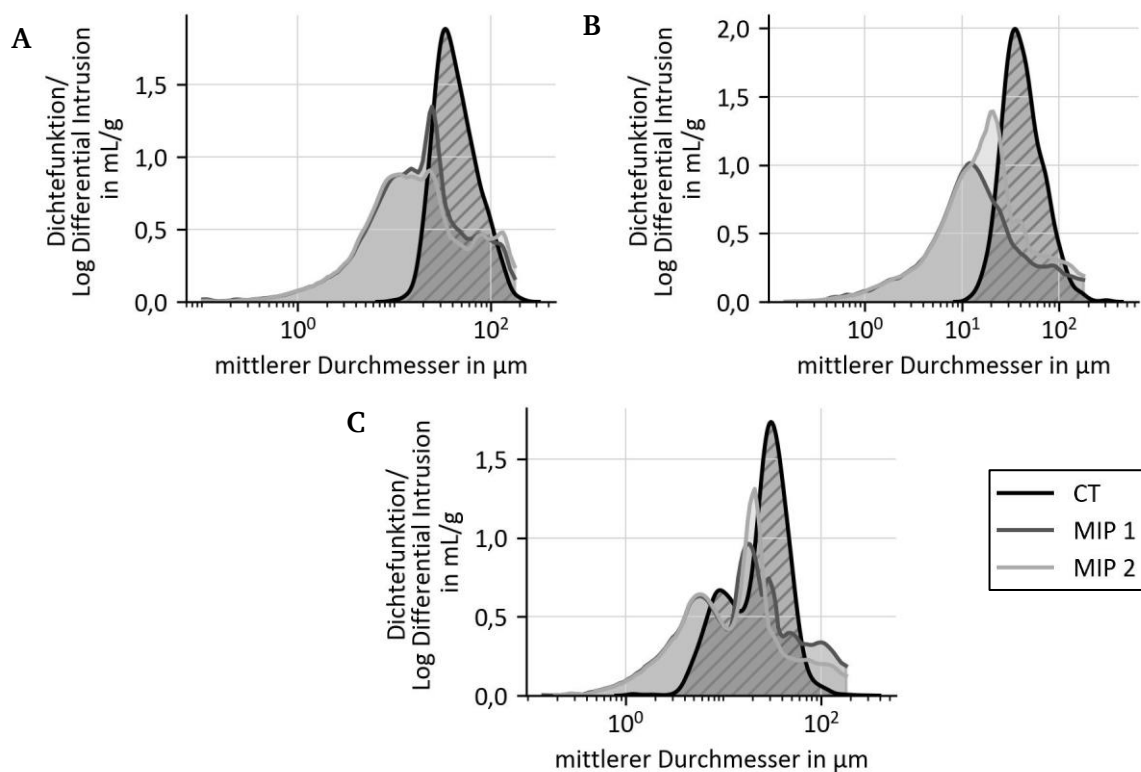


Abbildung D.1: Vergleich der Dichtefunktionen aus der CT-Analyse mit aus der Quecksilberporosimetrie (MIP) ermittelten Porengrößenverteilung von **A** Probe 2 (200 kWh/t, F30), **B** Probe 3 (0 kWh/t) und **C** Probe 4 (200 kWh/t, isotrop).

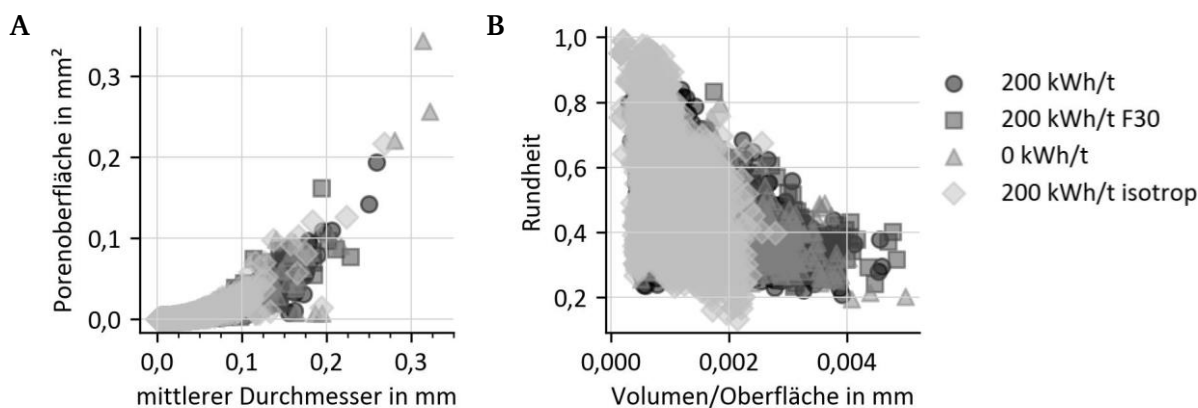


Abbildung D.2: **A** Porenoberfläche über den mittleren Porendurchmesser und **B** Rundheit über das Verhältnis Porenvolumen/-oberfläche.

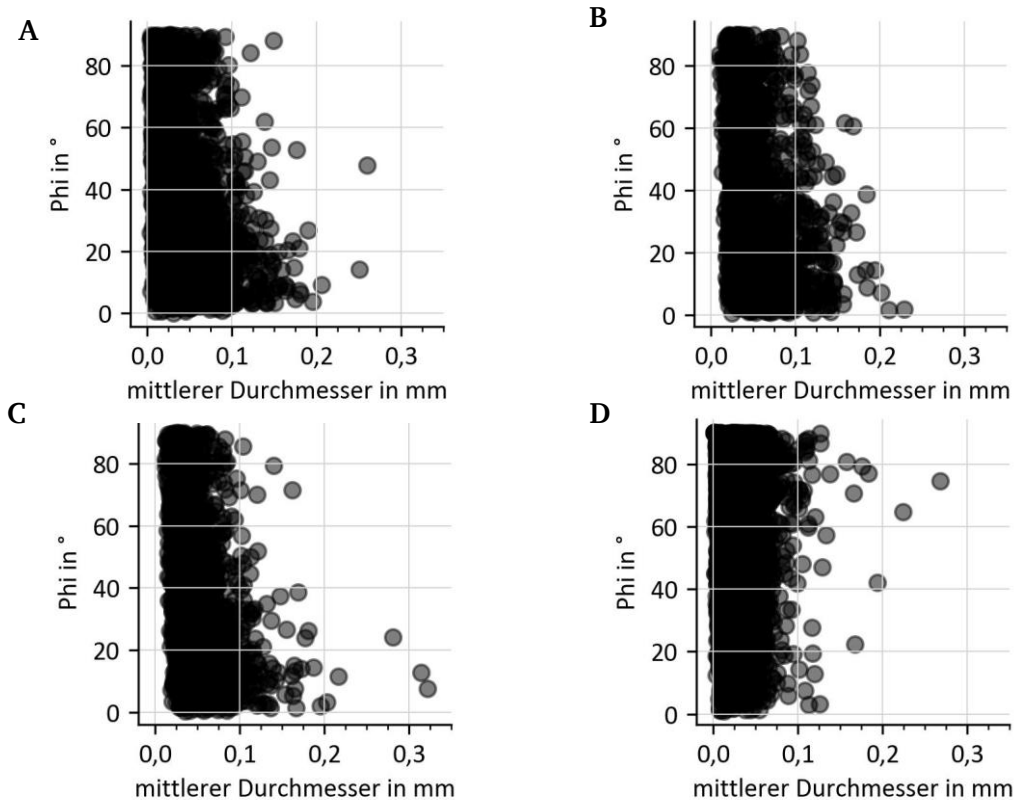


Abbildung D.3: Der Winkel Phi über den Porendurchmesser von **A** Probe 1 (200 kWh/t), **B** Probe 2 (200 kWh/t, F30), **C** Probe 3 (0 kWh/t) und **D** Probe 4 (200 kWh/t, isotrop).

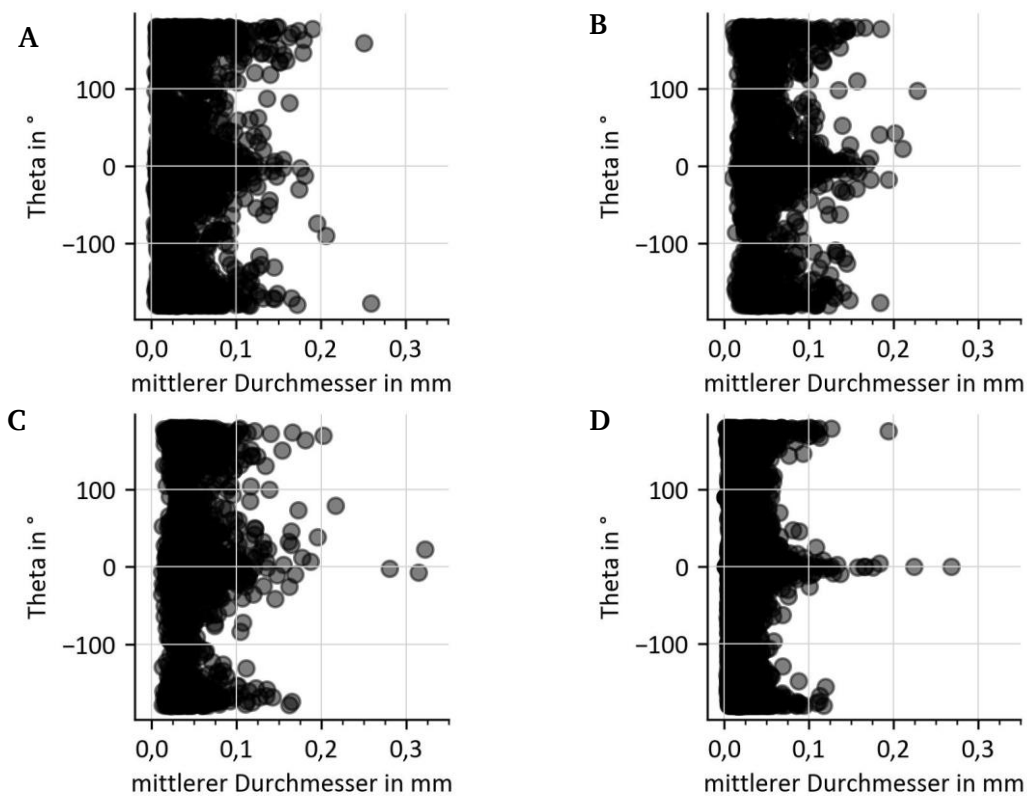


Abbildung D.4: Der Winkel Theta über den Porendurchmesser von **A** Probe 1 (200 kWh/t), **B** Probe 2 (200 kWh/t, F30), **C** Probe 3 (0 kWh/t) und **D** Probe 4 (200 kWh/t, isotrop).

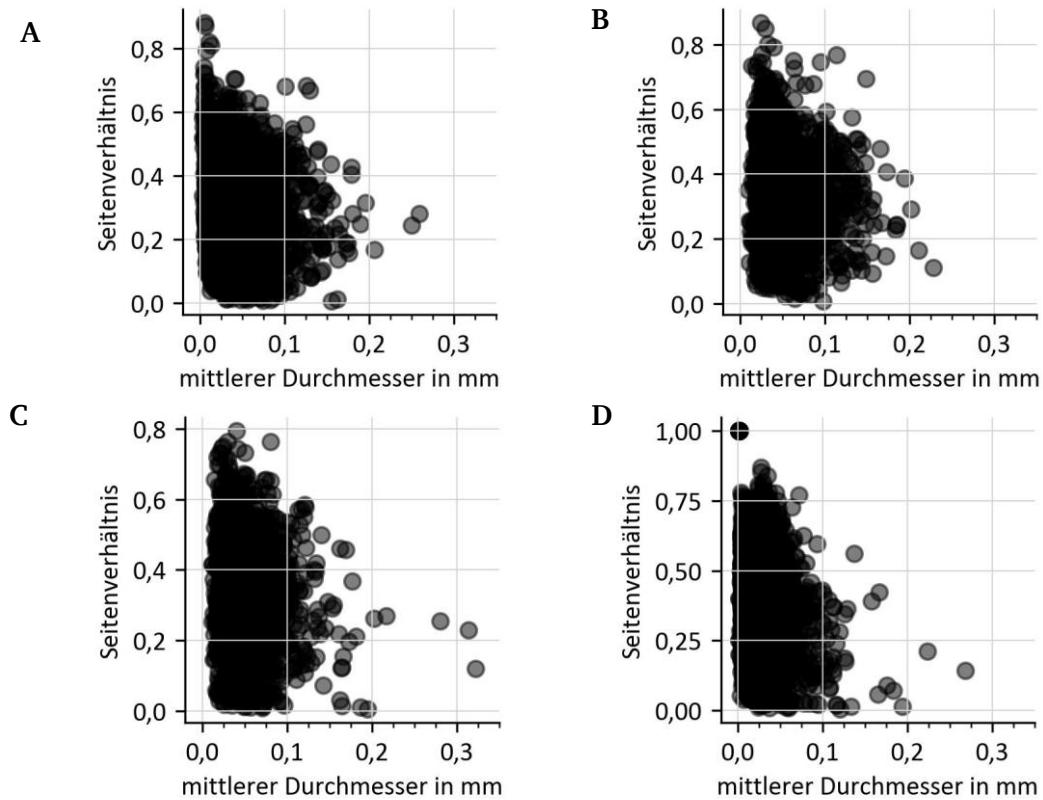


Abbildung D.5: Das Seitenverhältnis über den Porendurchmesser von **A** Probe 1 (200 kWh/t), **B** Probe 2 (200 kWh/t, F30), **C** Probe 3 (0 kWh/t) und **D** Probe 4 (200 kWh/t, isotrop).

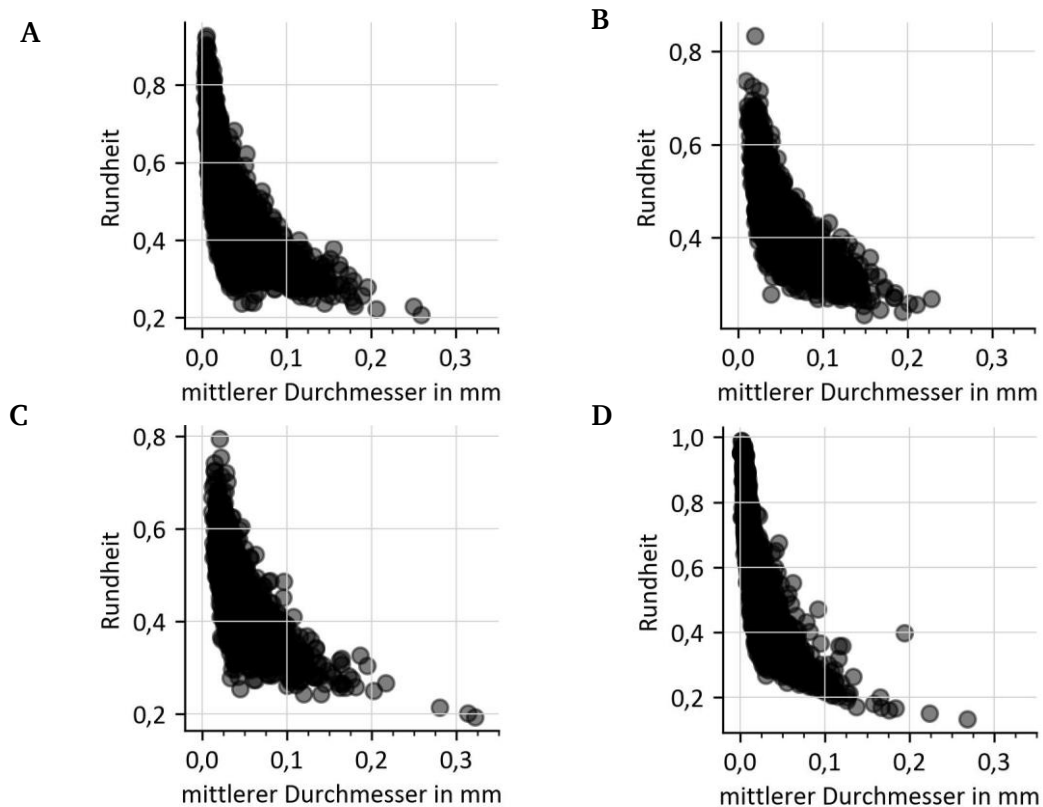


Abbildung D.6: Die Rundheit über den Porendurchmesser von **A** Probe 1 (200 kWh/t), **B** Probe 2 (200 kWh/t, F30), **C** Probe 3 (0 kWh/t) und **D** Probe 4 (200 kWh/t, isotrop).

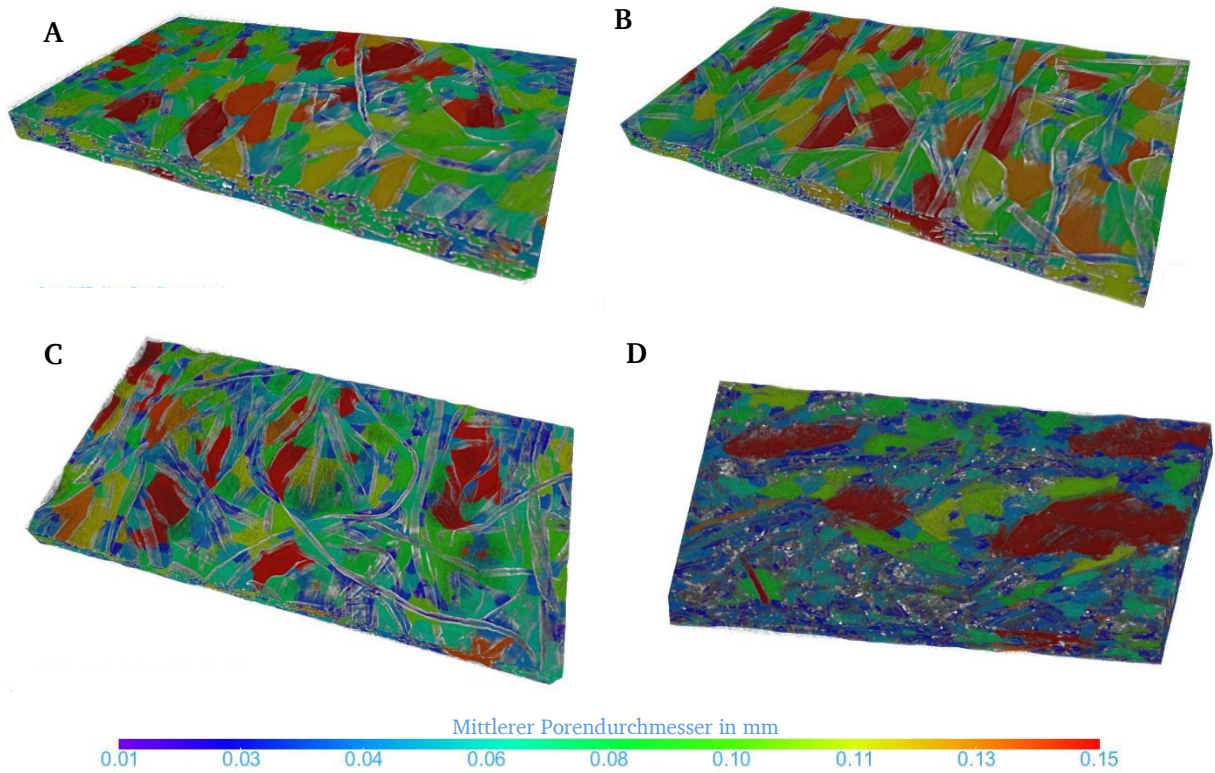


Abbildung D.7: Darstellung des mittleren Porendurchmessers im 3D-Bild von **A** Probe 1 (200 kWh/t), **B** Probe 2 (200 kWh/t, F30), **C** Probe 3 (0 kWh/t) und **D** Probe 4 (200 kWh/t, isotrop).

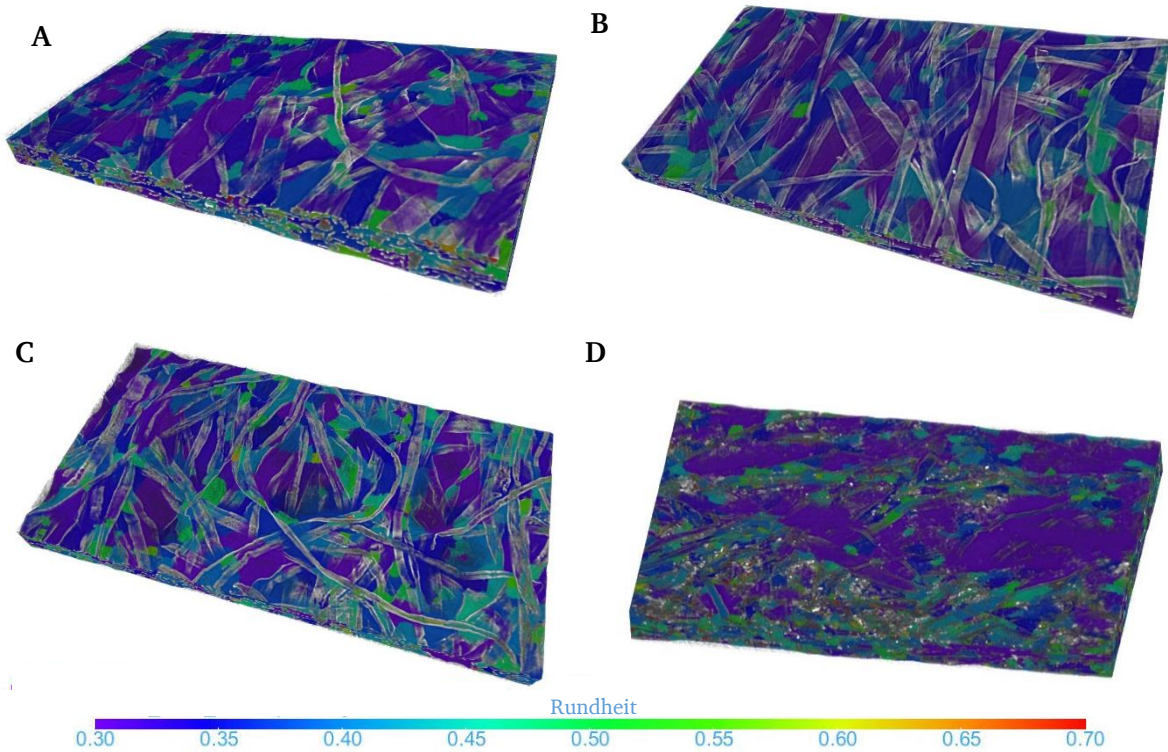


Abbildung D.8: Darstellung der Rundheit im 3D-Bild von **A** Probe 1 (200 kWh/t), **B** Probe 2 (200 kWh/t, F30), **C** Probe 3 (0 kWh/t) und **D** Probe 4 (200 kWh/t, isotrop).

E. Ergänzung zur Beeinflussung des Porenraums und des Wassertransports

Fraktionierung

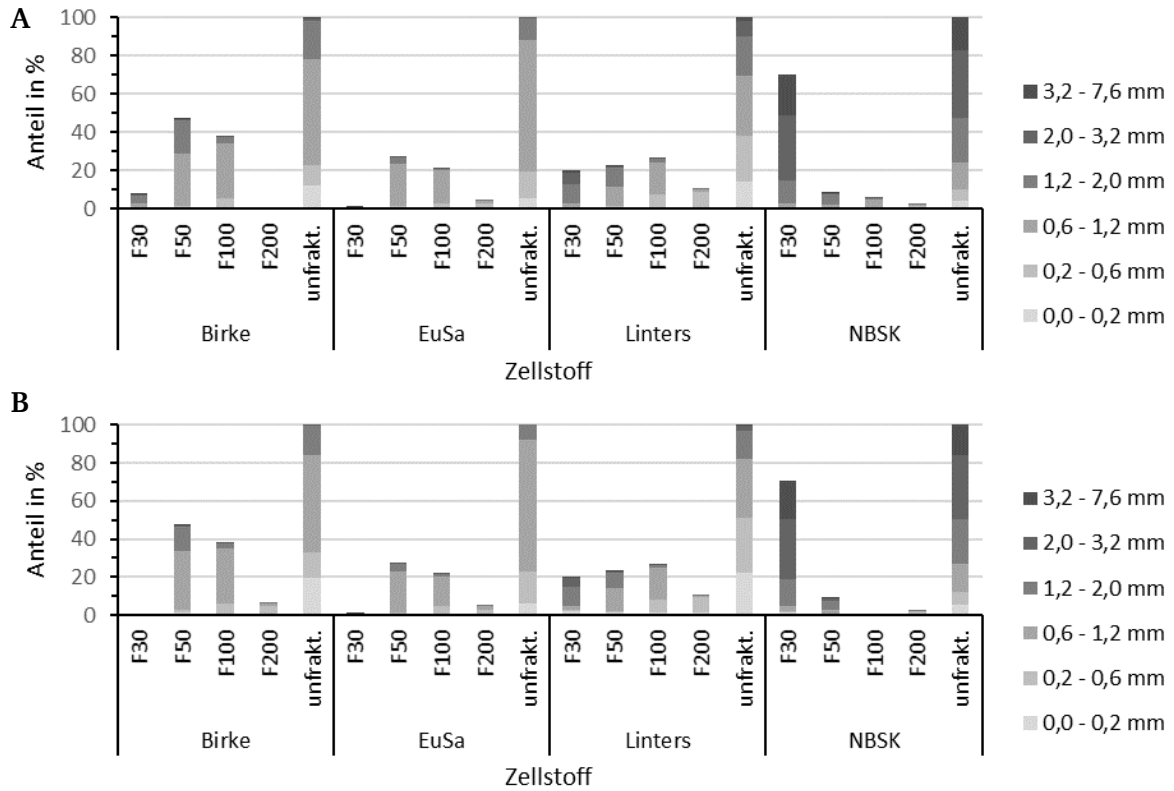


Abbildung E.1: Massengewichtete Anteile der gemessenen Faserlängen mit einer Faseranalyse für F30, F50, F100, F200 und dem unfraktionierten (unfrakt.) Zellstoff für **A** 0 kWh/t (für Birke F200 liegen keine Messwerte vor) und **B** 200 kWh/t (für Birke F30 sowie NBSK F100 liegen keine Messwerte vor).

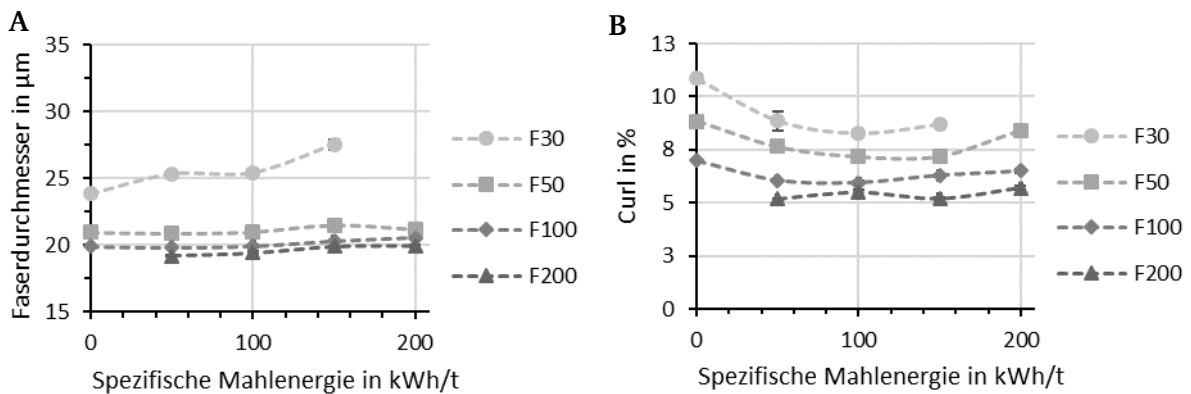


Abbildung E.2: Veränderung **A** des Faserdurchmessers und **B** des Curls über die spezifische Mahlergie für die unterschiedlichen Birke-Fractionen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

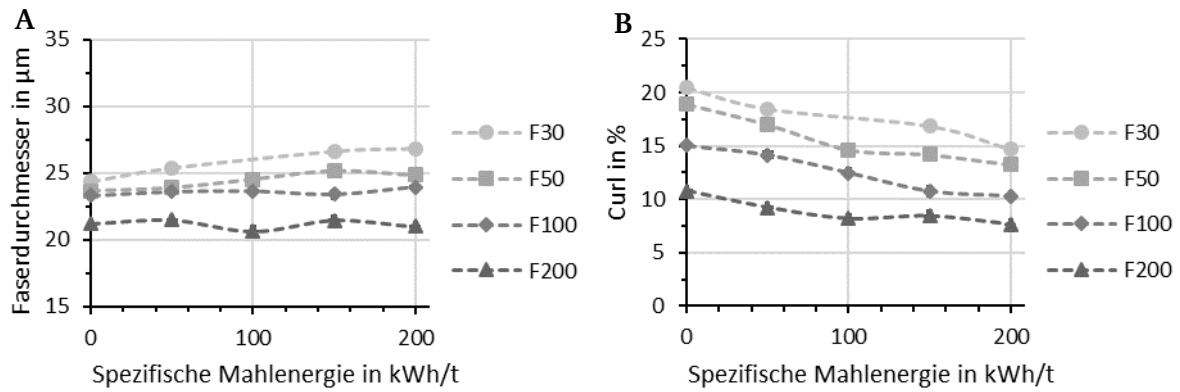


Abbildung E.3: Veränderung **A** des Faserdurchmessers und **B** des Curls über die spezifische Mahlenergie für die unterschiedlichen Linters-Fractionen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

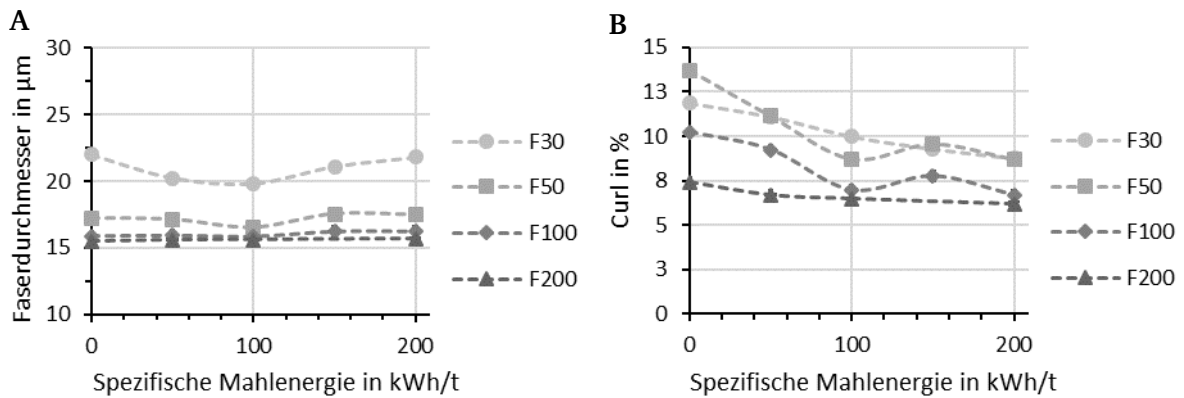


Abbildung E.4: Veränderung **A** des Faserdurchmessers und **B** des Curls über die spezifische Mahlenergie für die unterschiedlichen EuSa-Fractionen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

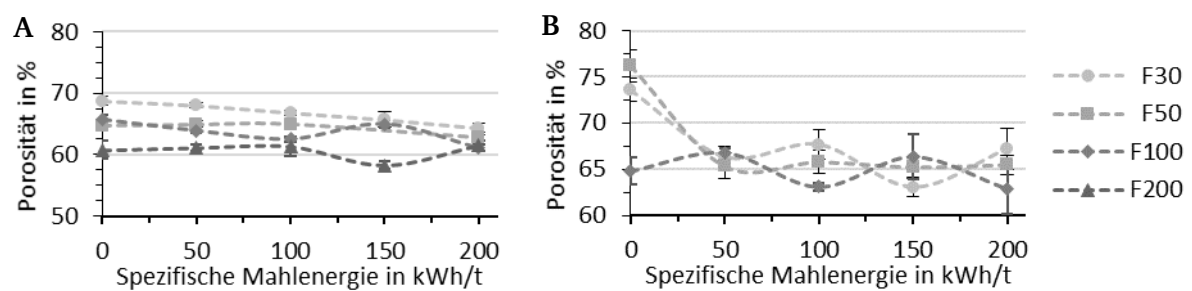



Abbildung E.5: Porosität über die spezifische Mahlenergie von fraktionierten Proben für **A** Birke und **B** NBSK. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Spezifische Mahlenergie in kWh/t

0  200

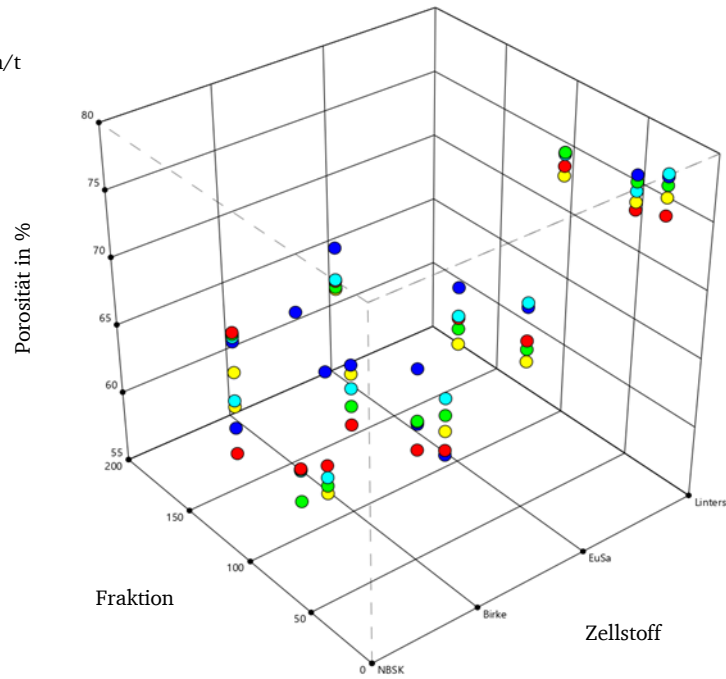


Abbildung E.6: Porosität über der Fraktion und dem Zellstoff. Die Farben geben die spezifische Mahlenergie an. Erstellt mit DesignExpert.

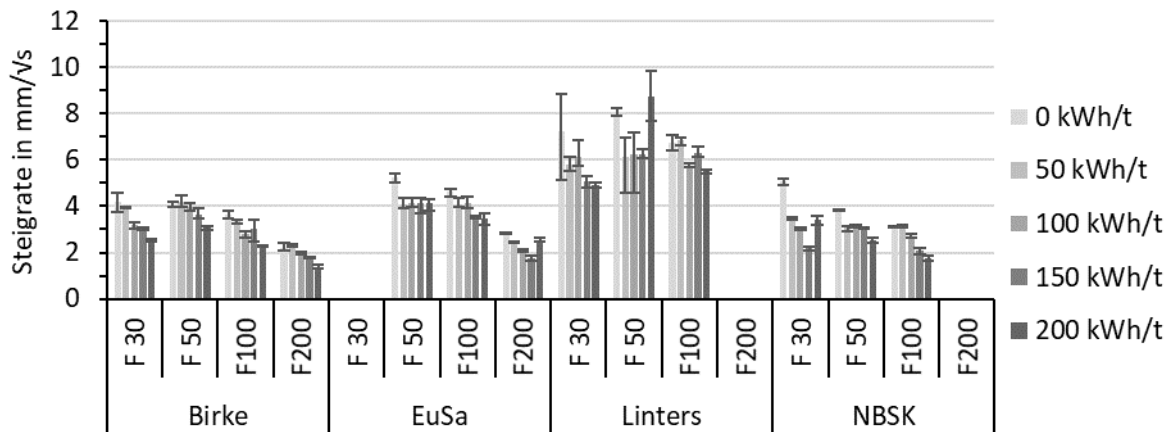


Abbildung E.7: Steigrate der fraktionierten Proben in CD. Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an.

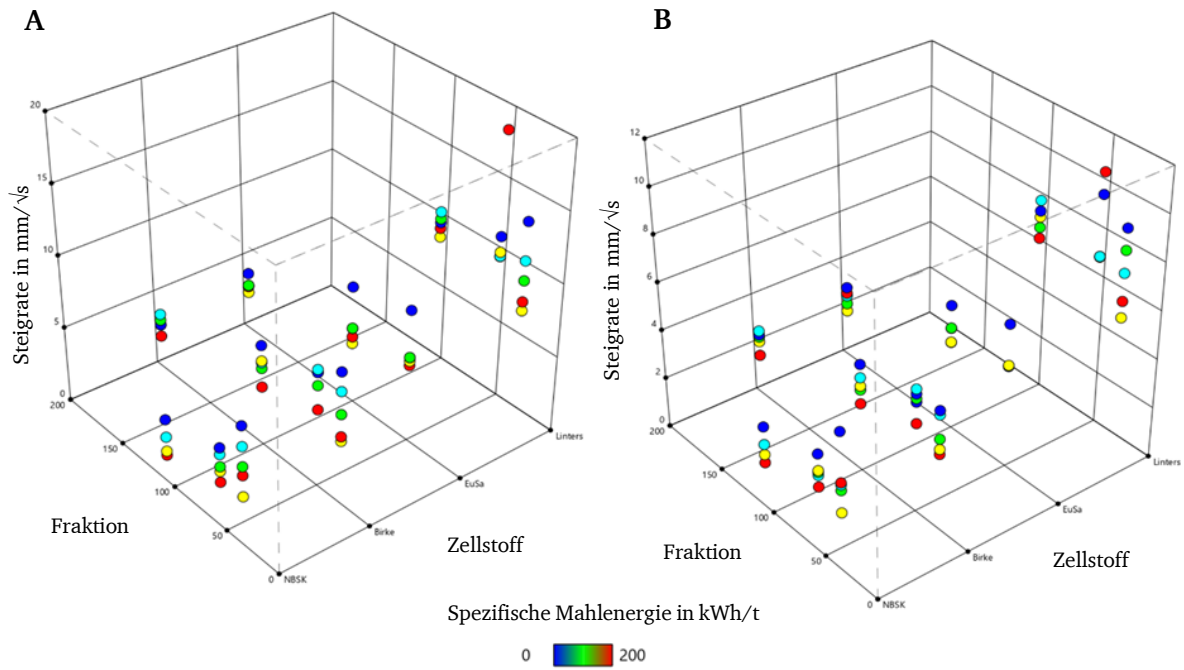


Abbildung E.8: Die Steigrate in A MD und B CD über der Fraktion und dem Zellstoff. Die Farben geben die spezifische Mahlenergie an. Erstellt mit DesignExpert.

Faserorientierung

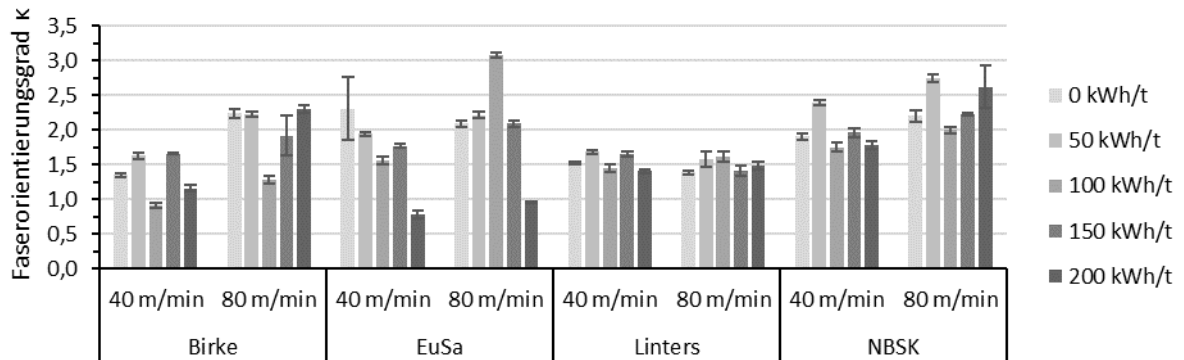


Abbildung E.9: Vergleich des Faserorientierungsgrads κ von der Oberseite von Papierproben mit unterschiedlicher SSD. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

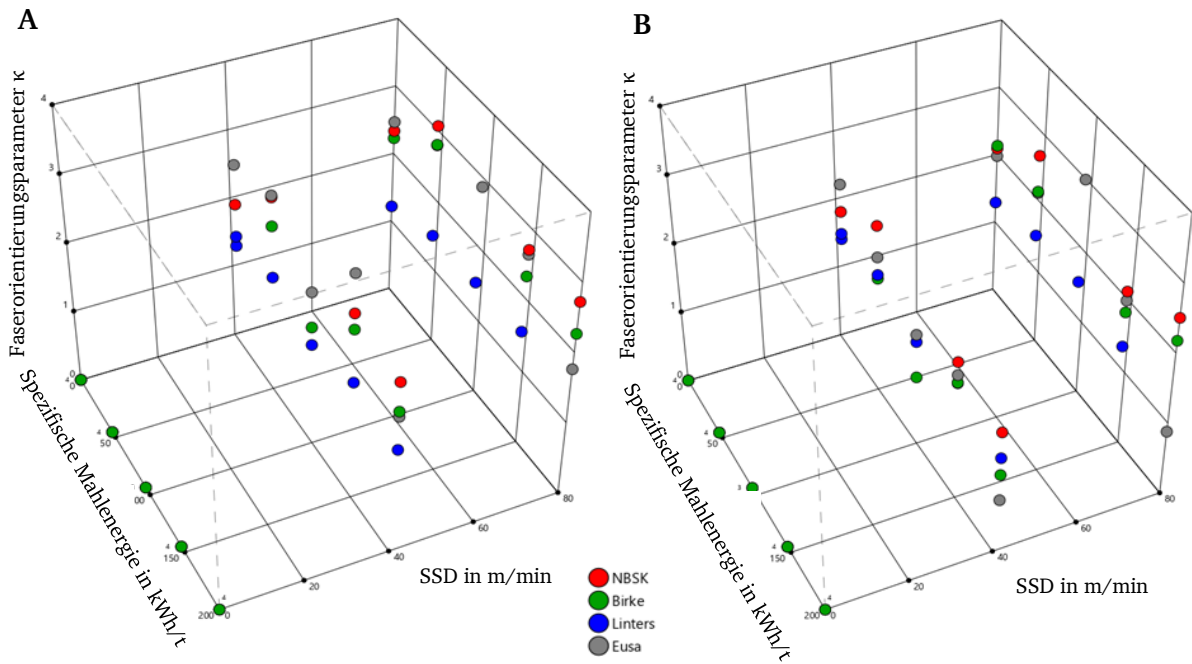


Abbildung E.10: Der Faserorientierungsparameter κ für die **A** Siebseite und **B** Oberseite über die spezifische Mahlergie und SSD. Die Farben geben den Zellstoff-Typ an. Erstellt mit DesignExpert.

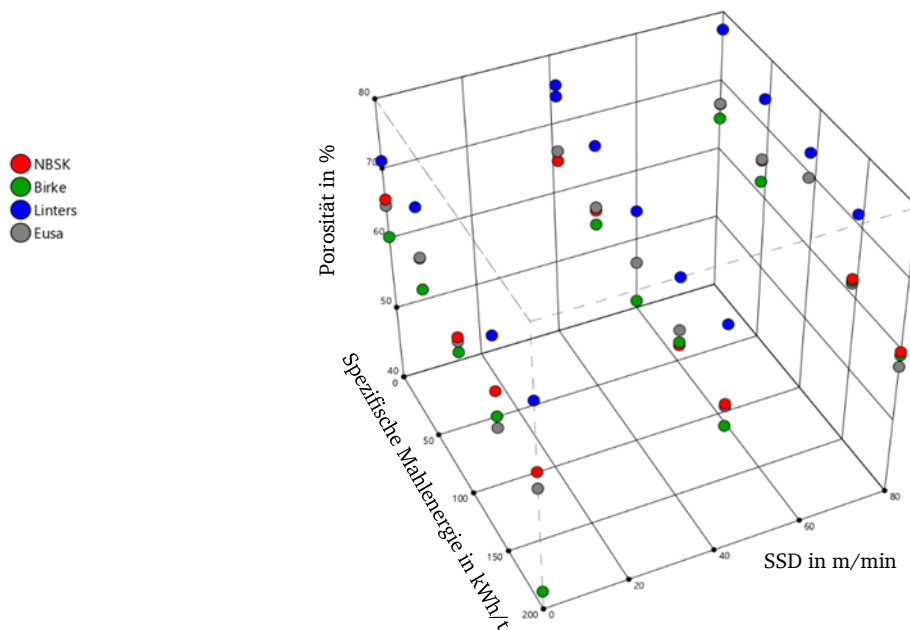


Abbildung E.11: Porosität über die spezifische Mahlergie und SSD. Die Farben geben den Zellstoff-Typ an. Erstellt mit DesignExpert.

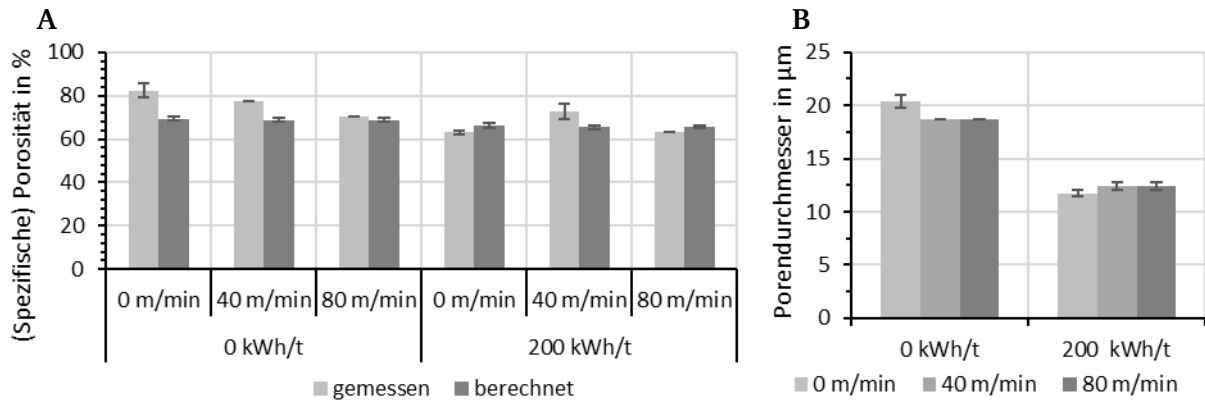


Abbildung E.12: **A** Vergleich der (spezifischen) Porosität von NBSK (F30) zwischen den berechneten Werten aus der flächenbezogenen Masse und der Papierdicke sowie zwischen den gemessenen Werten aus der Quecksilberporosimetrie. Die Fehlerbalken geben bei der berechneten Porosität die Standardabweichung und bei der mit der Quecksilberporosimetrie gemessenen Porosität den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. **B** Der mittlere Porendurchmesser bei 0,5 kumulativer Intrusion für NBSK (F30). Die Fehlerbalken geben den Abstand zum Minimum bzw. Maximum an. „0 m/min“ bezeichnet die isotropen Rapid-Köthen-Blätter.

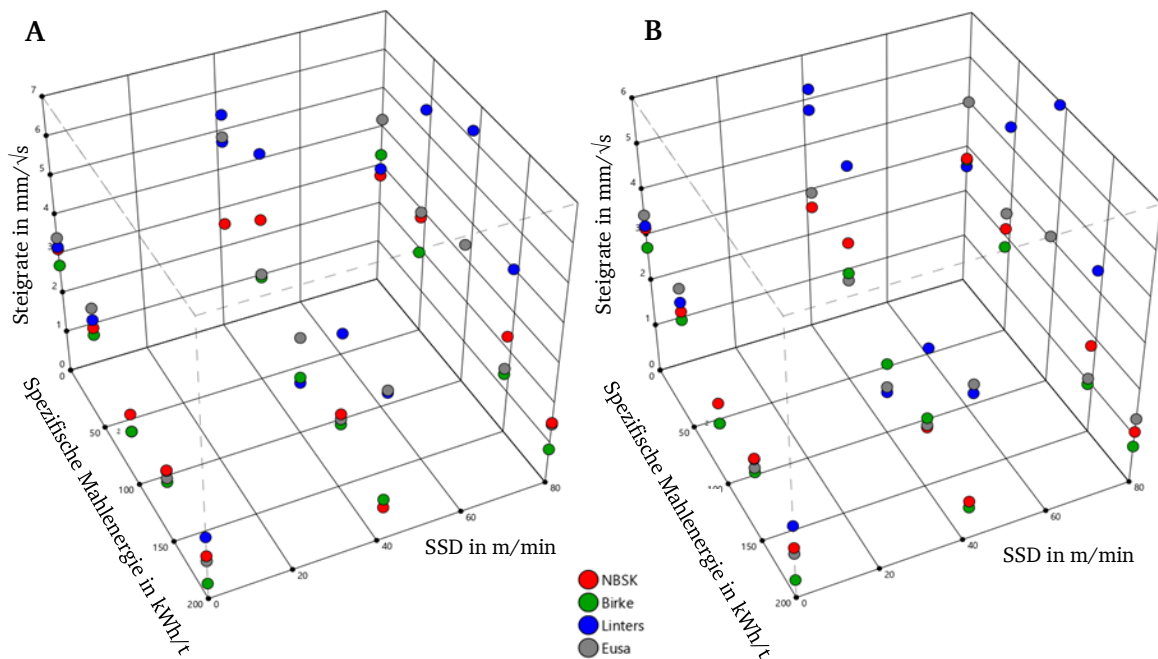


Abbildung E.13: Die Steigrate in **A** MD und **B** CD über die spezifische Mahlenergie und SSD. Die Farben geben den Zellstoff-Typ an. Erstellt mit DesignExpert.

Veränderung des Feinstoffgehalts

Tabelle E.1: Statistische Modelle zur Beschreibung des Feinstoffanteils basierend auf einer Kalibrierkurve. Alle Modelle sind mit einem p-Wert von kleiner als 0,0001 signifikant. „R1“ = Zielgröße (modellierter Feinstoffgehalt), „Anteil A“ = Feinstoffanteil A, „Anteil B“ = Feinstoffanteil B, „MW“ = Mittelwert, „SA“ = Standardabweichung.

Statistisches Modell						Statistische Kennwerte				
	(Konstante)	Anteil A	Anteil B	F1(l)	F2(l)	R ²	\bar{R}^2	R ² _{prog.}	MW	SA
R1 =	-3,305	0,647				0,967	0,965	0,953	13,18	2,16
R1 =	-5,907		6,456			0,773	0,754	0,703	13,18	6,01
R1 =	-3,146			0,659		0,696	0,966	0,958	13,16	2,22
R1 =	-4,254			0,005	1,806	0,975	0,970	0,948	13,18	2,09
$\sqrt{R1}$ =	0,435	0,104				0,968	0,966	0,955	3,1	1,04
$\sqrt{R1}$ =	0,078		1,022			0,742	0,721	0,676	3,1	1,04
$\sqrt{R1}$ =	0,461			0,107		0,969	0,967	0,956	3,1	0,358
$\sqrt{R1}$ =	0,286				0,294	0,972	0,969	0,959	3,1	0,343
$\sqrt{R1}$ =	0,533	0,113	-0,107			0,970	0,964	0,947	3,1	0,370
$\sqrt{R1}$ =	0,333			0,031	0,209	0,972	0,967	0,951	3,1	0,355

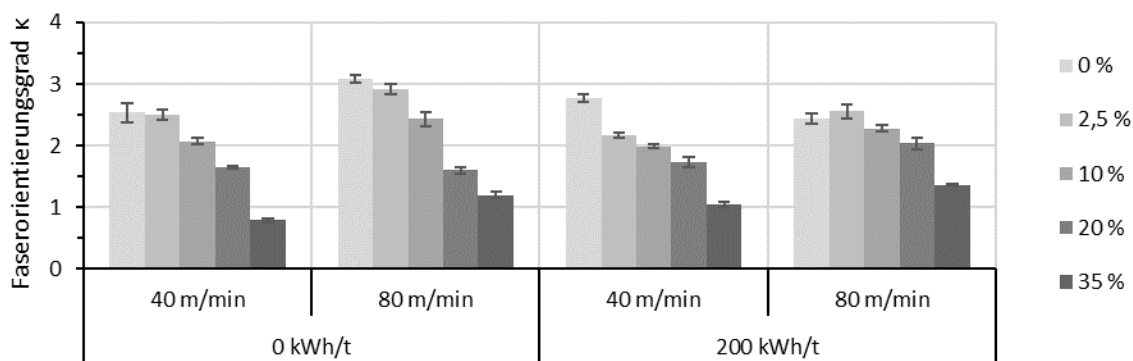


Abbildung E.14: Faserorientierungsgrad κ für die Oberseite von Papieren mit unterschiedlichen Feinstoffgehalten. Die angegebenen Feinstoffgehalte entsprechen dem der Suspension hinzugefügten Feinstoffgehalt, nicht dem im Papier gemessenen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

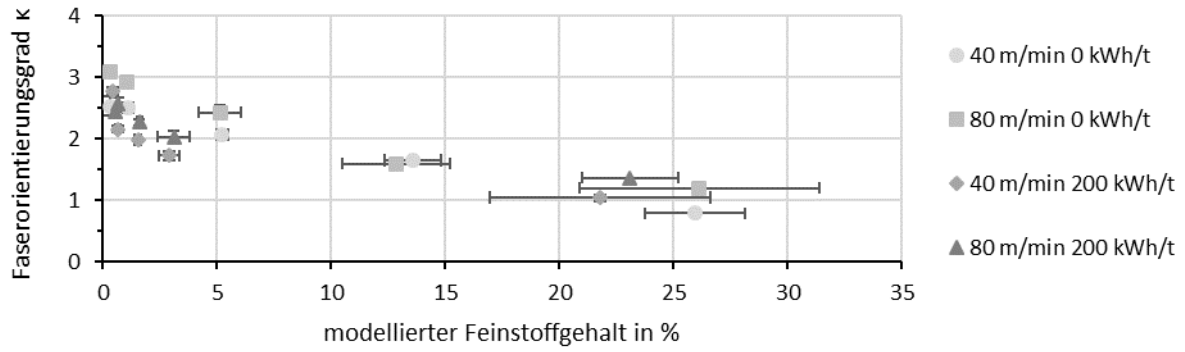


Abbildung E.15: Faserorientierungsgrad κ für die Oberseite von Papieren mit unterschiedlichen Feinstoffgehalten. Die angegebenen Feinstoffgehalte entsprechen dem modellierten Feinstoffgehalt aus der Faseranalyse. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

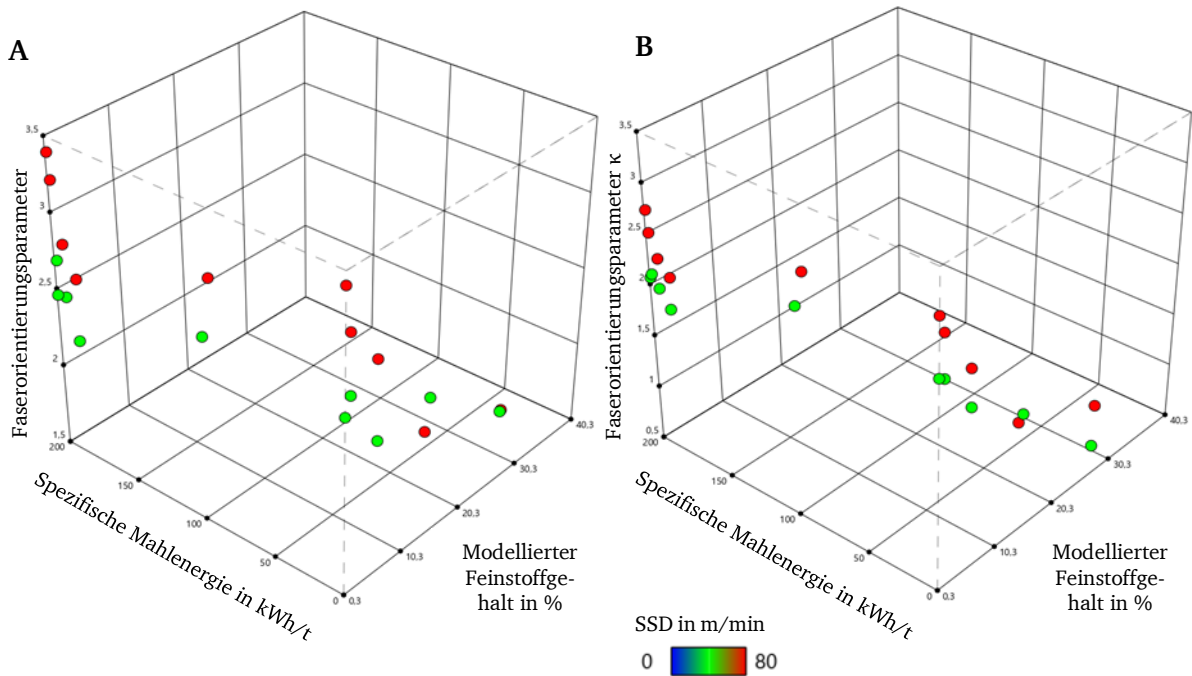


Abbildung E.16: Der Faserorientierungsparameter κ für die **A** Siebseite und **B** Oberseite über die spezifische Mahlergie und den modellierten Feinstoffgehalt. Die Farben geben die SSD an. Erstellt mit DesignExpert.

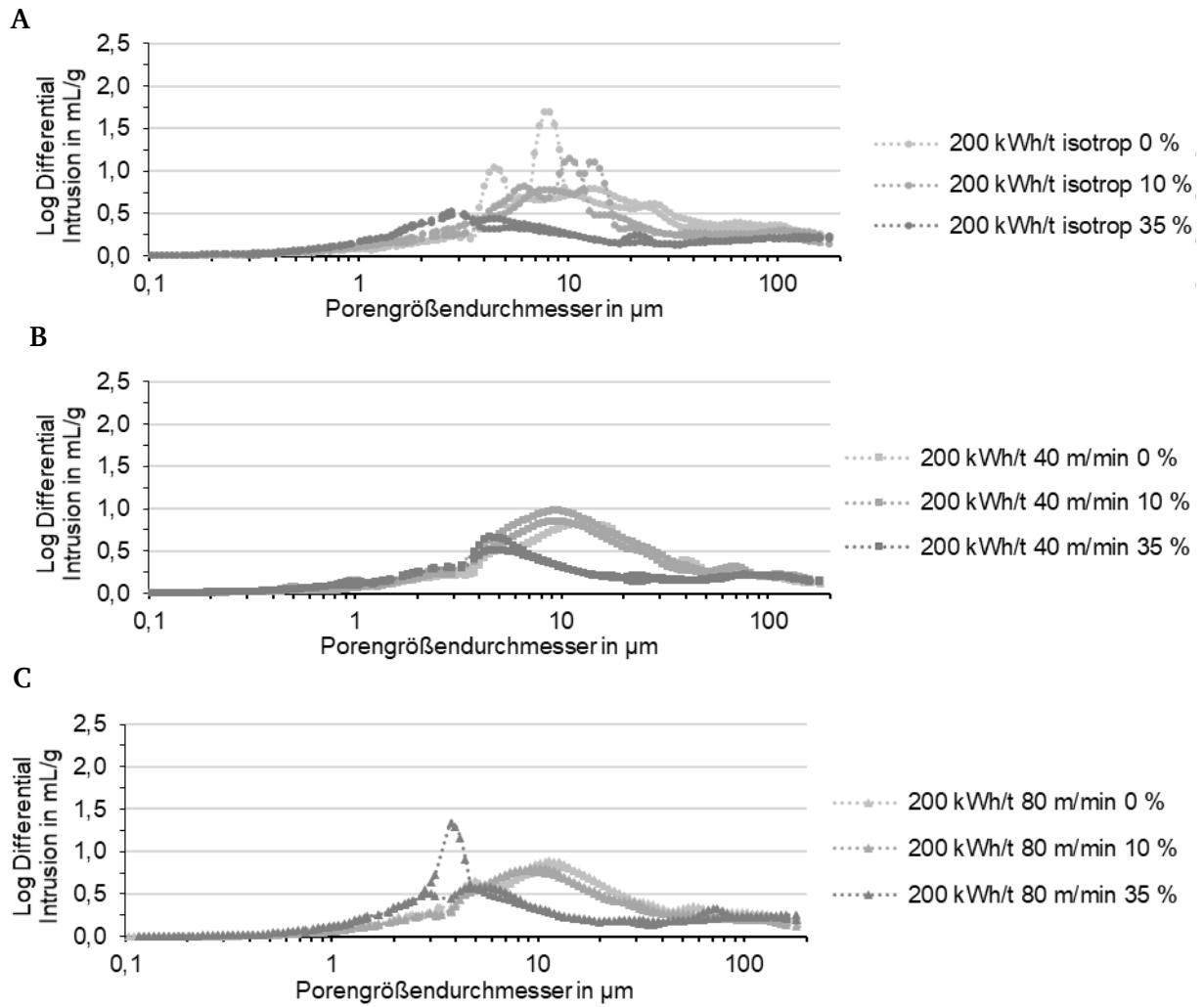


Abbildung E.17: Mit der Quecksilberporosimetrie ermittelte Porengrößenverteilung von NBSK (F30, 200 kWh/t) mit der Angabe des Feinstoffgehalts, welcher der Suspension hinzugefügt wurde. **A** isotrop, **B** 40 m/min, **C** 80 m/min Es wurde jeweils eine Doppel-Bestimmung durchgeführt.

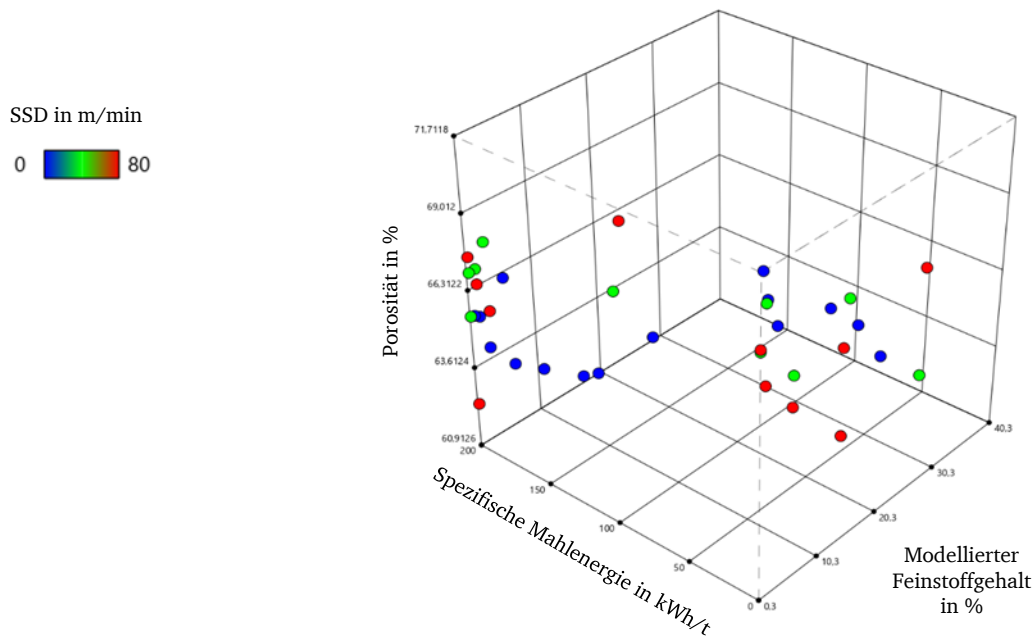


Abbildung E.18: Porosität über die spezifische Mahlenergie und den modellierten Feinstoffgehalt. Die Farben geben die SSD an. Erstellt mit DesignExpert.

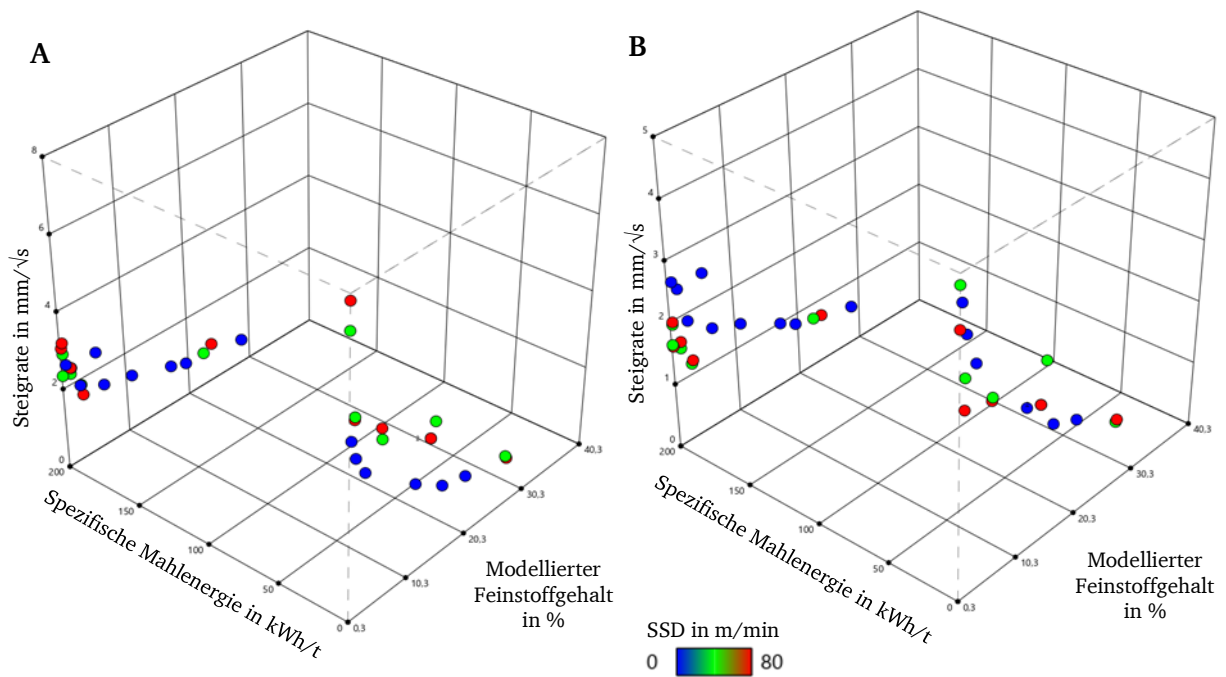


Abbildung E.19: Die Steigrate in A MD und B CD über die spezifische Mahlenergie und den modellierten Feinstoffgehalt. Die Farben geben die SSD an. Erstellt mit DesignExpert.

F. Ergänzung zur Untersuchung von Papieren mit lokal unterschiedlichen Eigenschaften

Zweiseitiges Papier

Bei den vier Proben des sogenannten zweiseitigen Papiers wurden zunächst mit dem ersten Zellstoff mit definierten Herstellungsparametern ein Papiervlies auf der UD-Maschine hergestellt. Anschließend wurde auf dieses Papiervlies ein weiteres aus einem anderen Zellstoff und ggf. anderen Herstellungsparametern gefertigt (siehe Tabelle F.1). Die Zusammensetzung wurde so gewählt, dass ein Unterschied im Wassertransport durch die Papierebene zu erwarten ist. Bei dem zweiseitigen Papier befindet sich die Kombination, bei welchem ein schnellerer Wassertransport erwartet wird, auf der Siebseite.

Tabelle F.1: Probenübersicht der zweiseitigen, orientierten Papiere, welche sich in der Dickenrichtung unterscheiden. Der 1. Durchgang wurde zuerst hergestellt und der zweite Durchgang auf das Papiervlies des ersten Durchgangs. Die eingestellte flächenbezogene Masse für jeden Durchgang beträgt 25 g/m² und die Nutzbreite 70 mm.

Nr.	1. Durchgang		2. Durchgang	
	Zellstoff	SSD	Zellstoff	SSD
1	Linters, 0 kWh/t, F30	80 m/min	Birke, 200 kWh/t, unfraktioniert	0 m/min
2	Linters, 0 kWh/t, F30	80 m/min	Birke, 200 kWh/t, unfraktioniert	80 m/min
3	NBSK, 0 kWh/t, F30	80 m/min	Birke, 200 kWh/t, unfraktioniert	0 m/min
4	NBSK, 0 kWh/t, F30	80 m/min	EuSa, 200 kWh/t, unfraktioniert	0 m/min

Es wird erwartet, dass Wasser im zweiseitigen Papier entlang der Seite mit einem schnellen Wassertransport (in diesem Fall jeweils vom 1. Durchgang) entlangfließt. Dabei wird die andere Seite mit einem langsameren Wassertransport (2. Durchgang) ebenfalls benetzt. Aus diesem Grund sollte die Steiggeschwindigkeit der mehrschichtigen Papiere ähnlich den Papieren mit dem schnellen Wassertransport sein. Jedoch könnte sie aufgrund von Querflüssen auf die andere Seite (2. Durchgang) geringfügig gebremst werden.

Bei den zweiseitigen Papieren wurden Klemm-Steigttests durchgeführt, wobei die ganze Messreihe zweimal durchgeführt wurde, einmal mit der Sieb- und einmal mit der Oberseite in Richtung Kamera, um den Unterschied des Wassertransports der zwei Seiten zu untersuchen. Es ist

jeweils kein signifikanter¹ Unterschied zwischen der Sieb- und Oberseite zu erkennen, wie Abbildung F.1 zeigt.

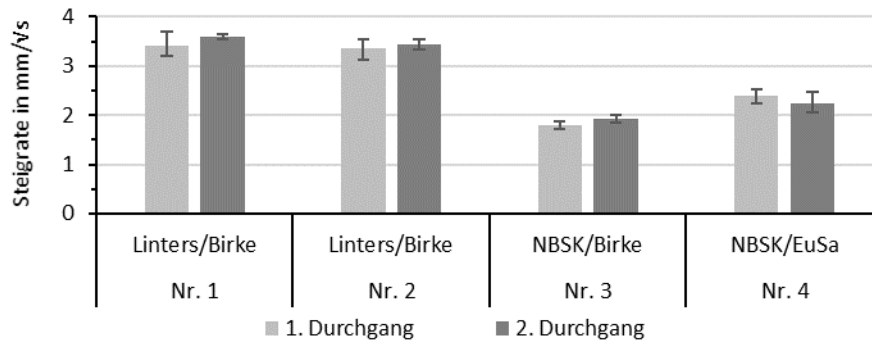


Abbildung F.1: Steigrate für die zweiseitigen Papierproben. Die Fehlerbalken in y-Richtung entsprechen dem maximalen sowie minimalen Wert.

Adapter zur Herstellung von Papieren mit hydrophoben Fasern

Bei der Herstellung von Papieren aus hydrophoben Fasern ist die Menge an vorhandener Fasersuspension mit 50 ml gering. Aus diesem Grund konnte nicht der Niveakasten verwendet werden, sondern es musste eine Alternativmethode entwickelt werden. Für die Verarbeitung wurde die Fasersuspension in eine Spritze (Injekt Luer Solo, 20 ml, B. Braun Medical Inc., PA, USA) aufgezogen. Damit die Spritze über der Düse befestigt werden kann, wurde ein Adapter benötigt. Dieser besteht aus einem kurzen Schlauchstück, welches über das Schlauchstück an der Düse gestülpt wird. Auf der anderen Seite befindet sich der Aufsatz einer Kanüle (Sterican, 0,80 × 50 mm BL/LB, 21G × 2“, B. Braun Melsungen AG, Deutschland), welcher mit einem Kabelbinder befestigt wurde. Die Spritze kann nun an der Kanüle angesetzt werden und die Suspension fließt über den Schlauch in die Düse.

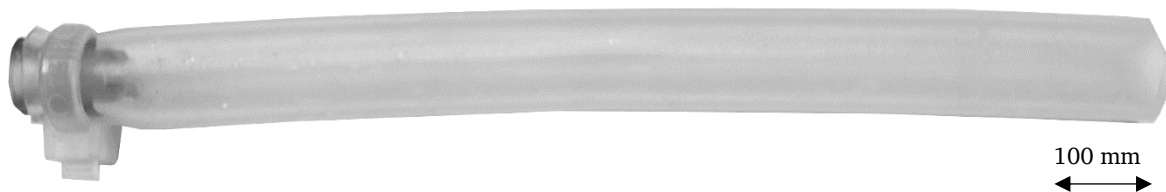


Abbildung F.2: Adapter zur Herstellung von Papieren mit einer geringen Menge an Fasersuspension am Faserdrucker.

¹ Nach einer einfaktoriellen Varianzanalyse mit einem Alphafehler von 0,05.

G. Alternative Faserorientierungsbestimmung

Wie in Kapitel 6 angemerkt, gab es Probleme mit der Ermittlung der Faserorientierung mit der gewählten Methode von Göttinger [4]. Die Methode ist für UD-Papier mit angefärbten NBSK-Fasern entwickelt und optimiert. Jedoch konnte hier gezeigt werden, dass der Algorithmus offenbar von der Faserlänge beeinflusst wird und sich daher nur bedingt der Faserorientierungsgrad κ für unterschiedliche Papiere vergleichen lässt.

Im Rahmen des DFG-Projektes wurden die Bilder der Faseranalyse von Sebastian Wissel verwendet, um einen Fasersegmentierungsalgorithmus zu entwickeln. Er wird in der Veröffentlichung von Wissel *et al.* [235]¹ detailliert erläutert und hier angewendet.

Bei dem Fasersegmentierungsalgorithmus handelt es sich um den vortrainierten Mask-RCNN Algorithmus „mask_rcnn_R_50_FPN_3x.yaml“ aus dem Detectron2 ModelZoo [236], welcher mit zusätzlichem Training für die Fasersegmentierung (in Graustufenbildern) optimiert wurde. Hierfür wurden 20 Bilder von orientierten Papieren (80 m/min) aus angefärbten, ungemahlten NBSK-Fasern händisch segmentiert und im Anschluss als Trainingsdatensatz zur Optimierung verwendet². Bei diesen Bildern sind maximal 50 Fasern zu sehen bzw. markiert. Es wurden anschließend insgesamt 128 Bilder aus der Versuchsreihe mit unterschiedlichem Feinstoffgehalt untersucht (vgl. Kapitel 6.2.2). Aus diesen Bildern wurden jeweils neun Ausschnitte (200×600 Pixel bzw. 9,5 × 28,5 mm) für die Analyse extrahiert, sodass insgesamt 1152 Bilder analysiert wurden. Die Reduktion der Größe ist notwendig, da der Algorithmus nicht auf große Ausschnitte trainiert ist. Die Anzahl der detektierten Fasern schwankt und liegt pro Probe, bestehend aus Bildern für die Siebseite sowie Bildern für die Oberseite, im Mittel bei 1.495 (Minimum 795, Maximum 2.119).

Abbildung G.1A zeigt einen Ausschnitt (200×600 Pixel bzw. 9,5 × 28,5 mm) eines Bildes aus der Faserorientierungsanalyse. Es handelt sich um fraktioniertes NBSK (F30, 200 kWh/t, 80 m/min, 2,5 % Feinstoffe). In Abbildung G.1B sind die Fasern farbig markiert sowie umrahmt, welche vom Segmentierungsalgorithmus erkannt wurden. Daneben ist die Wahrscheinlichkeit angegeben, mit der es sich um eine Faser handelt.

Neben anderen Faserkenngrößen kann ein Anisotropiefaktor basierend auf Flächenträgheitsmomente ermittelt werden. Dafür wird zunächst der Flächenschwerpunkt berechnet. Im Anschluss werden für jede detektierte Faser pixelweise die zwei Flächenträgheitsmomente I_x und

¹ Die Publikation ist noch unveröffentlicht.

² Die Trainingsdaten wurden von Sebastian Wissel angefertigt und übernommen.

I_y relativ zum Flächenschwerpunkt berechnet. Der Anisotropiefaktor ist der Quotient der Flächenträgheitsmomente I_x/I_y der Gesamtfaser. Es können drei Fälle unterschieden werden. Ist der Anisotropiefaktor $A \approx 1$, ist das Objekt isotrop. In dem Fall $A < 1$ ist das Objekt entlang der x-Achse und im Fall $A > 1$ entlang der y-Achse gestreckt. Der Wert des Anisotropiefaktors variiert aufgrund der breitverteilten Fasereigenschaften stark je nach Faser. Für jede Probe wurde der Median des Anisotropiefaktors sowie die mittlere absolute Abweichung vom Median ermittelt. Zudem können der Median und die mittlere absolute Abweichung vom Median für den nach der Fläche gewichteten Anisotropiefaktor ermittelt werden, der sogenannte totale Anisotropiefaktor. Dies hat den Vorteil, dass große Fasern mehr Gewichtung bekommen. Der Hintergrund dafür ist, dass bei diesen die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass es sich um reale Fasern handelt und auch, dass der ermittelte Anisotropiefaktor der realen Fasercharakteristik entspricht.

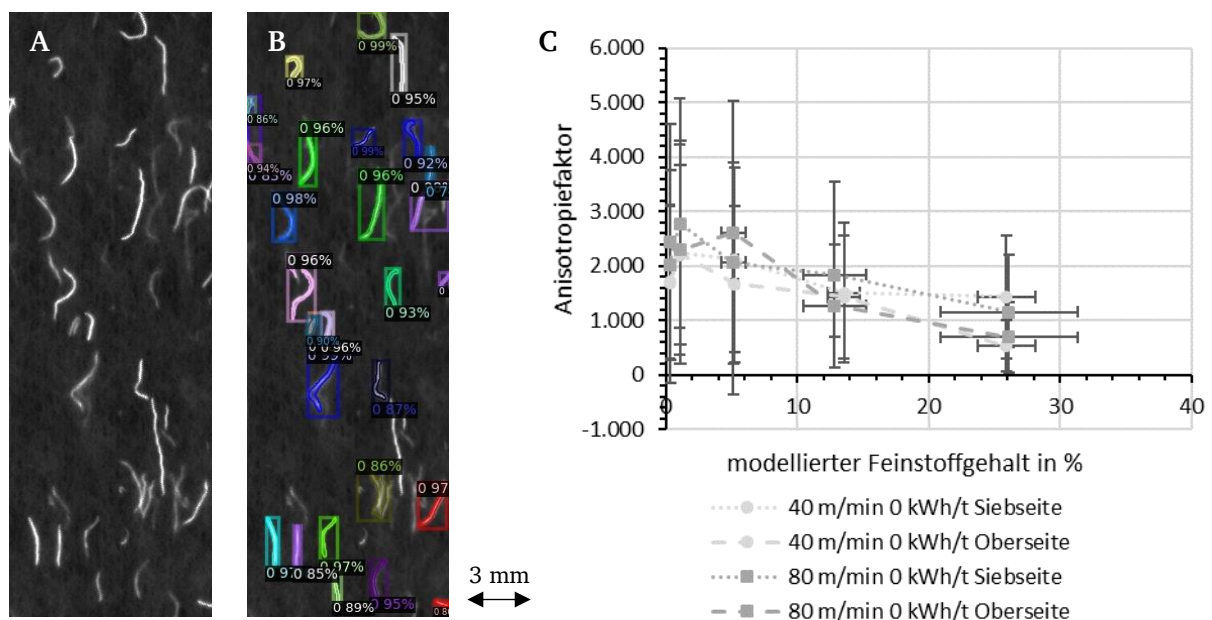


Abbildung G.1: Alternative Faserorientierungsbestimmung mit einem Fasersegmentierungsalgorithmus, **A** ursprünglicher Bildausschnitt, **B** markierter Bildausschnitt mit den detektierten Fasern und Angabe der Wahrscheinlichkeit, dass es sich um eine Faser handelt, **C** totaler Anisotropiefaktor über den modellierten Feinstoffgehalt der Papiere aus ungemahlene Fasern. Angegeben ist der Median. Die Fehlerbalken auf der x-Achse geben die Standardabweichung an und die Fehlerbalken auf der y-Achse zeigen die mittlere absolute Abweichung vom Median.

In Abbildung G.1C ist der totale Anisotropiefaktor über den modellierten Feinstoffgehalt für die Papiere aus ungemahlene NBSK-Fasern aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Varianz innerhalb der totalen Anisotropiefaktoren einer Probe sehr groß ist, wodurch sich die langen Fehlerbalken der mittleren absoluten Abweichung vom Median ergeben. Dadurch gelten die folgenden Vergleiche der Mediane nur eingeschränkt:

- Es ist zu erkennen, dass die totalen Anisotropiefaktoren der Siebseite tendenziell größer sind als auf der Oberseite.

- Ferner haben die orientierten Papiere mit einer SSD von 80 m/min tendenziell größere totale Anisotropiefaktoren als mit 40 m/min.
- Zudem sind die totalen Anisotropiefaktoren der Papiere aus ungemahlenen Fasern meistens größer als aus den gemahlenen Fasern.
- Hinzu kommt, dass mit steigendem Feinstoffgehalt der totale Anisotropiefaktor tendenziell abnimmt.

All dies sind Trends, die ebenfalls durch den Orientierungsalgorithmus von Götzing [4] beobachtet werden können (vgl. Kapitel 6.2.2).

Folglich scheint die Ermittlung des totalen Anisotropiefaktors eine sinnvolle Alternative zu sein, welche in Zukunft noch weiter ausgebaut werden kann. So ist der Algorithmus aktuell auf NBSK-Fasern trainiert und detektiert beispielsweise kurze EuSa-Fasern nicht. Jedoch ist vorstellbar, dass nach einem entsprechenden Training auch andere Fasertypen und -längen zuverlässig erkannt werden können und dadurch die Faserorientierung verglichen werden kann.