

Einfluss des Kapillar- systems auf die Wech- selwirkung komplexer Fluide mit Papieren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Nadia El-Karzazi
aus Darmstadt

Referent:

Prof. Dr. rer. nat. Markus Biesalski

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. Frank Miletzky

Tag der Einreichung:

16. Dezember 2016

Tag der mündlichen Prüfung:

06. Februar 2017

Darmstadt 2017

D17

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich in den letzten Jahren während meiner Promotion begleitet und unterstützt haben.

Ein sehr großer Dank geht an meinen Doktorvater Prof. Dr. Markus Biesalski für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und der Möglichkeit im Gebiet der Papierchemie forschen zu dürfen.

Ein weiterer sehr großer Dank geht an Prof. Dr. Frank Miletzky für sein entgegenkommendes Vertrauen mich in die Papiertechnische Stiftung zu integrieren und für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Dr. Klaus Erhard, Dr. Carsten Schönfeld und Dr. Tiemo Arndt danke ich für die angenehme Betreuung meiner Arbeit an der Papiertechnischen Stiftung in Heidenau im Bereich der Fasertechnologie.

Ich danke Dr. Frank Nießner, Herrn Jörg Hempel und Herrn Stefan Meyer für die tolle Zusammenarbeit bei der Untersuchung meiner Proben mittels DOMAS. Ich möchte mich auch herzlichst bei den Mitarbeitern der Papiertechnischen Stiftung bedanken, dafür, dass Sie mich in Ihren Reihen aufgenommen haben (sowohl beruflich als auch privat). Aus Kollegen wurden Freunde. Ich werde diese Zeit nie vergessen und auch nicht missen wollen. Aus diesem Grund bedanke ich mich besonders bei meinen Bürokollegen der ersten Stunde Herr Jens Kretzschmar und Dr. Tobias Brenner (Danke für das Korrekturlesen!), Susan Kasperek (dein Lachen ist einfach unvergesslich!), Carina Hirschmann und Dr. Nikita Polikarpov.

Beim gesamten Arbeitskreis Biesalski möchte ich mich für die schöne und lustige Zeit bedanken. Einige Kollegen und Freunde möchte ich besonders hervorheben: Martina Ewald, Dr. Alexander Böhm, Dr. Helge Schenderlein, Dr. Sander Klemme, Dr. Florian Loyal, Dr. Melanie Gattermayer, Heike Herbert, Stefanie Richter, Conny Golla und Vanessa Schmidt, die mir immer positive Energie und Motivation gegeben haben.

Meinen Eltern und meinen Geschwistern danke ich für die moralische Unterstützung während der gesamten Studien- und Promotionszeit. Vor allem meinem Vater.

Die vorliegende Arbeit wurde an der Papiertechnischen Stiftung in Heidenau und der TU-Darmstadt im Fachbereich Makromolekulare Chemie und Papierchemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski und Prof. Dr. Frank Miletzky in der Zeit von September 2011 bis Juni 2015 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

N. El-Karzazi, T. Arndt, F. Miletzky; Erzeugung transparenter flächiger Werkstoffe auf Zellulosefaserbasis durch Penetration mit isorefraktiven Fluiden. PTS-Forschungsbericht IK-MF 120090, Juni 2015

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	VIII
Abkürzungsverzeichnis.....	1
1 Einleitung.....	2
1.1 Herstellungsverfahren von Overlaypapieren.....	3
1.1.1 Faserstoffvorbehandlung.....	5
1.1.2 Papierrezeptur / Stoffauflauf / Siebpartie.....	6
1.1.3 Trocknung des Papiers.....	7
1.2 Matrixsysteme.....	8
1.2.1 Klassifizierung.....	9
1.2.2 Melaminformaldehydharze (MF-Harze).....	11
1.3 Papier Polymer Composite / Faserverbundwerkstoffe (FVW).....	12
1.3.1 Fertigungsverfahren.....	12
1.3.2 Verwendung von FVW in der Industrie.....	16
1.4 Wechselwirkung von Papieren mit Fluiden.....	19
1.4.1 Benetzung und Penetration von Papieren mit komplexen Fluiden.....	19
1.4.2 Hohlraumbildung nach der Verpressung.....	22
2 Ziele und Strategie.....	27
2.1 Ziele.....	27
2.2 Strategie.....	29
3 Methoden.....	31
3.1 Quecksilberporosimetrie.....	31
3.2 Oberflächenspannung des Rohpapiers.....	33
3.3 Oberflächenspannung der Harzdispersionen.....	35
3.4 Bristow-Wheel-Methode.....	36
3.5 Saughöhe-Methode zur Ermittlung der Penetrationsgeschwindigkeit.....	37
3.6 Imprägnierung der Rohpapiere.....	38
3.7 Verpressung der Imprägnate im LPL-Verfahren.....	39
3.8 Ermittlung der Defektfläche im Laminat.....	40
4 Verwendete Materialien & Materialvorbereitung.....	42
4.1 Herstellung der Musterpapiere.....	42
4.2 Industriell angefertigte Overlaypapiere.....	45
4.3 Untersuchung des Porenvolumens.....	46
4.4 Untersuchung der Oberflächenspannung.....	51
5 Penetration von MF-Harzdispersion in Modellpapieren.....	57
5.1 Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Bristow-Wheel Methode und deren Einflussfaktoren.....	57
5.2 Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Saughöhe-Methode und deren Einflussfaktoren.....	69
5.3 Analyse des Hohlraumanteils im Imprägnat und dessen Einflussfaktoren.....	76
6 Verpressung & Charakterisierung der Lamine.....	82
6.1 Visuelle Bewertung der Transparenz von verpressten Laminaten.....	83

6.2	Ermittlung des Hohlraumanteils im verpressten Laminat und dessen Einflussfaktoren.....	85
7	Zusammenfassung.....	89
8	Experimentelle Teil.....	94
8.1	Herstellung einer 50 %igen MF-Harzdispersion.....	94
8.2	Herstellung der Imprägnate.....	94
8.3	Verpressung der Imprägnate im LPL-Verfahren	94
8.4	Bestimmung der Porengrößenverteilung bzw. des Porenvolumens der Rohpapiere	95
8.5	Bestimmung der Oberflächenspannung der Rohpapiere.....	95
8.6	Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Bristow-Wheel.....	95
8.7	Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Saughöhe-Methode.....	96
9	Anhang.....	97
9.1	Zu Kapitel 4.2: Chromatogramme der Rohpapiere.....	97
9.2	Zu Kapitel 5.3: Chromatogramme der Imprägnate.....	99
9.3	Zu Kapitel 6.2: Scan der verpressten Lamine.....	102
	Literaturverweis	103

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Papiermaschine zur Herstellung eines Overlaypapiers.....	3
Abbildung 2: Teilschritte bei der Herstellung eines Overlaypapiers.....	4
Abbildung 3: schematischer Aufbau eines Refiners links: gesamte Mühle, rechts: Geometrie der Mahlscheibe ^{14,15}	5
Abbildung 4: schematischer Aufbau einer Papiermaschine (PM) links: PM mit einem Langsieb, rechts: PM mit Schrägsieb ^{22,23}	6
Abbildung 5: schematischer Aufbau eines Kontaktrockners (links) und einer Durchströmtrocknung (rechts) ^{30,31}	7
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Molekülstruktur für Thermo- und Duroplaste.....	9
Abbildung 7: Säurekatalysierte Addition von Formaldehyd an Aminogruppen unter Bildung von N- α -Methylolmelamin bzw. Hexamethylolmelamin.....	11
Abbildung 8: Härtingsreaktionen von Melaminformaldehydharz unter Temperatureinfluss.....	12
Abbildung 9: Schematische Darstellung des manuellen Naßlaminierverfahrens zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen.....	13
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Resin Transfer Moldingverfahrens (RTM) zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen.....	14
Abbildung 11: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozessschritte im Liquid Composite Molding Verfahren.....	15
Abbildung 12: Schematische Darstellung des Taktpress-Verfahrens zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffs.....	16
Abbildung 13: Aufbau Laminatboden. Das Laminat besteht aus mindestens drei Schichten (von oben nach unten): der Nutzschiicht (Overlay- und Dekorpapier), dem Träger (MDF-Platte) und dem Gegenzug.....	17
Abbildung 14: Herstellungsverfahren zur Herstellung von Laminatböden. oben: Im LPL-Verfahren werden Overlaypapier (1), Dekorpapier (2), Trägerplatte (3) und Gegenzug (4) in einem Schritt unter niedrigem Druck und Hitze miteinander zum fertigen Laminat (5) verpresst. unten: Im HPL-Verfahren werden im ersten Schritt Overlaypapier (1), Dekorpapier (2) und mehrere Lagen Kernpapier (3) unter hohem Druck und Temperatur miteinander zum Imprägnat (4) verpresst. Im zweiten Schritt folgt die Verpressung auf die Trägerplatte (5) und dem Gegenzug (6) zum fertigen Laminat (7).....	18

Abbildung 15: Schematische Darstellung des Mechanismus der Benetzung eines Flüssigkeitstropfens an einer Papieroberfläche mit anschließender Penetration ins Papiergefüge.	19
Abbildung 16: Geometrie eines Flüssigkeitstropfens auf einer festen Oberfläche zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens.	19
Abbildung 17: Schematische Darstellung des Steigverhaltens einer benetzenden Flüssigkeit in einer Kapillare.	20
Abbildung 18: Darstellung der Hohlräume in einem gewebten Textil.	23
Abbildung 19: Auftretende Defekte im LCM-Prozess: (a) Trockene Stellen, (b) sphärische Hohlräume zwischen Faserbündeln und (c) zylindrische Hohlräume innerhalb der Faserbündeln ⁶⁵	23
Abbildung 20: Mechanismus der Hohlraumbildung: (a) Harzfluss zwischen Faserbündeln wird begünstigt (Hohlraum in Faserbündeln), (b) Harzfluss in den Faserbündeln wird begünstigt (Hohlraum zwischen Faserbündeln) ⁶⁵	24
Abbildung 21: Graphische Darstellung des volumetrischen Anteils der Hohlräume im Composite gegen die Kapillarzahl Ca^{71}	25
Abbildung 22: Imprägnierung und Verpressung von Papier-Harz-Verbindungen führen im Idealfall zu einem transparenten Produkt. Ist jedoch der Kontakt zwischen Papier und Harz fehlerhaft, kommt es zu Fehlstellen im Papier-Harz-Verbund. Es wird vermutet, dass die Defekte hervorgerufen werden durch Hohlräume zwischen Fasern und / oder Hohlräume in der Faser.	27
Abbildung 23: Ziele der vorliegenden Arbeit.	29
Abbildung 24: Strategien zur Erlangung des Ziels.	30
Abbildung 25: Schematischer Aufbau und Wirkprinzip der Quecksilberporosimetrie zur Bestimmung des Porenvolumens von Papieren.	32
Abbildung 26: Auswertungsdiagramm eines Dekorpapiers mittels Quecksilberporosimetrie.	32
Abbildung 27: Schematischer Messaufbau der DVS Advantage ⁷⁷	33
Abbildung 28: DVS Isotherme: Graphische Auftragung der Masseänderung gegen die relative Feuchte ⁷⁷	34
Abbildung 29: Schematische graphische Auftragung des Terms $(1/V)(x/(1-x))$ gegen x zur Ermittlung der BET-Oberfläche.	34
Abbildung 30: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Bristow-Wheel-Absorbtionstester.	36
Abbildung 31: Messaufbau Ermittlung der Penetrationsgeschwindigkeit eines Fluids ins Papier.	37

Abbildung 32: Schematische Darstellung zur graphischen Auswertung der Saughöhe-Methode zur Ermittlung der Penetrationsgeschwindigkeit.....	38
Abbildung 33: Schematischer Aufbau der Tauchimprägnierung.	38
Abbildung 34: Links: Overlay 2 vor der Imprägnierung, rechts: Overlay 2 nach der Imprägnierung unter schwarzem Untergrund.....	39
Abbildung 35: LaboPress 300 der Fa. Vogt.....	39
Abbildung 36: schematischer Ablauf der Verpressung des Imprägnats über schwarzem Dekorpapier und MDF-Platte zur Herstellung eines verpressten Laminats.....	40
Abbildung 37: Messprinzip des digitalen optischen Messsystems (DOMAS).	41
Abbildung 38: Vorgehensweise zur Ermittlung der Defektfläche im verpressten Material mittels DOMAS Modul Scheuertest ⁹²	41
Abbildung 39: Exemplarische Darstellung der Auswertung von Chromatogrammen dargestellt an der Papierprobe Tech 1.	46
Abbildung 40: Einfluss des Anteils an Nadelholz Zellstoff im Papier auf das Porenvolumen.	47
Abbildung 41: Einfluss des Anteils an NFM im Papier auf das Porenvolumen.	48
Abbildung 42: Einfluss des Entwässerungswiderstandes auf das Porenvolumen des Papiers.	48
Abbildung 43: Einfluss des Schnittwinkels bei der Mahlung auf das Porenvolumen des Papiers.	49
Abbildung 44: Einfluss des Trocknungsverfahrens auf das Porenvolumen des Papiers.....	50
Abbildung 45: Einfluss des Benetzungsmittels nach der Trocknung des Papiers auf das Papiervolumen.	50
Abbildung 46: Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Langfaseranteil im Papier.	52
Abbildung 47: Abhängigkeit die Oberflächenspannung des Rohpapiers vom Nassfestmittelanteil im Papier.....	53
Abbildung 48: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Rohpapiers vom Entwässerungswiderstand.	53
Abbildung 49: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Papiers vom Schnittwinkel (10° entspricht einer schneidenden Mahlung und 60° entspricht einer fibrillierenden Mahlung) bzw. Mahlart.	54
Abbildung 50: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Papiers vom Trocknungstyp.....	55
Abbildung 51: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Papiers vom Einsatz eines Benetzungsmittels.....	55

Abbildung 52: Auswertung vom Bristow-Wheel Absorptionstester.....	58
Abbildung 53: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Nadelholz Zellstoffanteil im Papier.	60
Abbildung 54: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit von NFM-Anteil im Papier.	61
Abbildung 55: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Mahlprozess.....	63
Abbildung 56: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit von der Trocknungsart.....	65
Abbildung 57: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Einsatz des Benetzungsmittels PEG im Papier.....	67
Abbildung 58: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Langfaseranteil im Papier über die Saughöhe-Methode.....	70
Abbildung 59: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Anteil des Nassfestmittels im Papier über die Saughöhe-Methode.	71
Abbildung 60: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Mahlprozess nach der Saughöhe-Methode.....	72
Abbildung 61: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Trocknungsprozess nach der Saughöhe-Methode.....	72
Abbildung 62: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Einsatz eines Benetzungsmittels nach der Saughöhe-Methode.....	73
Abbildung 63: Graphische Auftragung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Saughöhe-Methode gegen das Porenvolumen.....	75
Abbildung 64: Graphische Auftragung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Saughöhe-Methode gegen die Blattdichte.	75
Abbildung 65: Einfluss der Trocknung auf den Hohlraum im Imprägnat. oben: Chromatogramm von Overlaypapieren 2 vor und nach der Imprägnierung. unten: Chromatogramm von Overlaypapieren 1 vor und nach der Imprägnierung.....	77
Abbildung 66: Graphische Auftragung des Hohlraumanteils im Imprägnat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit.	78
Abbildung 67: Möglicher Mechanismus der Hohlraumbildung bei der Imprägnierung von Overlaypapieren mit MF-Harzdispersion.	80
Abbildung 68: Visuelle Beurteilung der verpressten Lamine über schwarzem Dekorpapier und MDF- Platte. Links: Aufbau, oben zwei in MF-Harz getränkte Overlaypapieren, mitte schwarzes	

Dekorpapier, unten MDF-Platte. Rechts: verpresstes Laminat mit teil-transparenten Overlaypapieren.....	83
Abbildung 69: Messverfahren des DOMAS-Moduls "Scheuertest" zur Beurteilung der Abräsionsresistenz von Druckfarbe auf Papier.	85
Abbildung 70: Graphische Auftragung der Defektfläche im verpressten Laminat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit.	87
Abbildung 71: Chromatogramm von Tech 1 (100% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).	97
Abbildung 72: Chromatogramm von Tech 3 (100% LF, 6% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).	97
Abbildung 73: Chromatogramm von Tech 4 (70% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).	98
Abbildung 74: Chromatogramm von Tech 7 (60% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).	98
Abbildung 75: Chromatogramm von Tech 10 (100% LF, 2% NFM, SR 23, Schnittwinkel 10°).	98
Abbildung 76: Chromatogramm von Tech 19 (100% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 60°).	99
Abbildung 77: Chromatogramm von Tech 28 (100% LF, 2% NFM, SR 23, Schnittwinkel 60°).	99
Abbildung 78: Chromatogramm von Tech 1 Imprägnat (100% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).	99
Abbildung 79: Chromatogramm von Tech 10 Imprägnat (100% LF, 2% NFM, SR 23, Schnittwinkel 10°).	100
Abbildung 80: Chromatogramm von Tech 19 Imprägnat (100% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 60°).	100
Abbildung 81: Chromatogramm von Overlay 1 Imprägnat (100% LF, 4% NFM, Kontaktrocknung)...	101
Abbildung 82: Chromatogramm von Overlay 2 Imprägnat (100% LF, 4% NFM, Durchströmtrocknung).	101
Abbildung 83: Chromatogramm von Overlay 4 Imprägnat (100% LF, 4% NFM, Durchströmtrocknung, mit PEG).....	102
Abbildung 84: Scan der verpressten Probe Overlay 1 über schwarzem Dekorpapier.	102

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einstellungsparameter der VPM-Versuche.	42
Tabelle 2: Zusammenstellung der VPM-Papiermuster Tech 1-9.....	44
Tabelle 3: Zusammenstellung der VPM-Papiermuster Tech 10-18.	44
Tabelle 4:Zusammenstellung der VPM-Papiermuster Tech 19-27.	44
Tabelle 5:Zusammenstellung der VPM-Papiermuster Tech 28-36.	44
Tabelle 6: Verwendetet industriell angefertigte Overlaypapiere.	45
Tabelle 7: Porenvolumen und Blattdicke der VPM-Papiere.....	49
Tabelle 8: Porenvolumen und Dichte der industriell hergestellten Papiere.....	51
Tabelle 9: Ergebnis der visuellen Transparenzbewertung der verpressten Lamine.....	84
Tabelle 10: Porenvolumen I, Porenradius R von Tech 1 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.	99
Tabelle 11: Porenvolumen I, Porenradius R von Tech 10 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.	100
Tabelle 12: Porenvolumen I, Porenradius R von Tech 19 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.	100
Tabelle 13: Porenvolumen I, Porenradius R von Overlay 1 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.	101
Tabelle 14: Porenvolumen I, Porenradius R von Overlay 2 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.	101
Tabelle 15: Porenvolumen I, Porenradius R von Overlay 4 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.	102

Abkürzungsverzeichnis

ASTM	American Society for Testing and Materials
<i>Ca</i>	Capillary Number (Kapillarzahl)
CPL	Continuous Pressure Laminate
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOMAS	Digitale Optische Mess- und Analyse System
dpi	dots per inch
DPL	Direct Pressure Laminate
DVS	Dynamic Vapour Sorption
FVV	Faserverbundwerkstoff
HDF	Hochdichte Faserplatte
HPL	High Pressure Laminate
ISO	International Organization for Standardization
LCM	Liquid Composite Molding
LPL	Low Pressure Laminate
MD	machine direction (Maschinenrichtung)
MDF	Mitteldichte Faserplatte
MF	Melaminformaldehyd
NFM	Nassfestmittel
PA	Polyamid
p_c	Kapillardruck
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PES	Polyester
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
RIM	Reaction Injection Molding
RTM	Resin Transfer Molding
SR	Schopper-Riegler
VPM	Versuchspapiermaschine
WRV	Wasserrückhaltevermögen

1 Einleitung

Das Streben von Industrie und Wissenschaft Materialien mit hoher mechanischer Stabilität und gleichzeitig eine Reduzierung des Eigengewichtes zwecks Kostenersparnis zu entwickeln, ist in den vergangenen Jahrzehnten immer stärker in den Fokus gerückt. Durch die Verknappung fossiler Rohstoffe ist es wichtig Materialien nachhaltig zu gestalten. Diese Aspekte greift das Gebiet der Faser-verbundwerkstoffe (FVW) auf. Unter dem Begriff Faserverbundwerkstoff werden Materialien verstanden, bei denen ein Fasernetzwerk in einer polymerbasierten Matrix eingebettet ist¹. Als Einbettungsmaterial für die Verstärkungsfasern können Duroplaste (Harze), Elastomere und Thermoplaste dienen. Sie sollen das Bauteil formen und die Faser vor äußerer chemischer oder mechanischer Beanspruchung schützen. Eine weitere Aufgabe der Matrix besteht darin Druckkräfte aufzunehmen und die erzeugten Spannungen zwischen den Fasern zu verteilen¹. Das Fasernetzwerk erhöht in dem Verbundwerkstoff die Festigkeit und reduziert gleichzeitig das Gesamtgewicht des Materials. Um das Fasergeflecht zu verstärken, werden heute überwiegend Glasfasern, Kohlenstofffasern oder Aramidfasern eingesetzt¹⁻³. Faserverbundwerkstoffe werden sehr vielseitig eingesetzt. So finden Leichtbauprodukte in Luftfahrt- und Automobilindustrie, in der Möbelindustrie und in Form von robusten Laminatfußböden Anwendung. Laminat (lat. *lamina* „Schicht“) ist ein mehrlagig flächiges Produkt (siehe Kapitel 1.3.2), das aus einem Verbund von Fasern und Harz besteht, unabhängig von seiner Form und dem Fertigungszustand. Das Produkt besteht in der Regel aus einer mitteldichten Faserplatte (MDF-Platte) oder mehreren Kernpapieren, ein harzgetränktes Dekorpapier und ein harzgetränktes Overlaypapier. Durch das Verpressen und Verkleben werden die Schichten unter Druck- und Temperatureinfluss miteinander zu einem Werkstoff verbunden. Laminatoberflächen besitzen viele positive Eigenschaften, die attraktiv für Anwendungen im Werkstoffbereich sind. So werden Oberflächen durch gezielte Modifikation dichter, schlagfester und vor allem abriebresistenter. Sie sind leicht zu reinigen und besitzen zudem eine höhere Hitze- und Lichtbeständigkeit. Abgeleitet aus diesen Eigenschaften finden Lamine ihre Anwendung hauptsächlich im Furnierbereich als Arbeitsplatte (z.B. Küchenarbeitsplatte, Bürotische, Labortische, etc.), als Bodenbelag und als Treppenstufe. Die Qualität der Lamine hängt in erster Linie von dessen mechanischen und optischen Eigenschaften ab. Je nach Verarbeitungsprozess können bei dem Endprodukt Hohlräume auf der Oberfläche entstehen, die sowohl die mechanischen als auch die optischen Eigenschaften des Materials negativ beeinflussen und bei dem Hersteller die Reklamationsquote erhöhen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Thematik der Hohlraumbildung im Composite. Sie geht von der Hypothese aus, dass die Interaktion zwischen dem Overlaypapier und dem Harz sowohl im Imprägnier- als auch im Verpressungsschritt bei der Bildung von Hohlräumen an der Oberfläche des FVW eine entscheidende Rolle einnimmt. Das

primäre Ziel der Arbeit ist es, Einflussfaktoren zu ermitteln, die die Hohlraumbildung im FVW signifikant beeinflussen. Untersucht werden physikalische Einflussfaktoren von den Ausgangsstoffen (Spezialpapier und Harz) und Papiermaschinenparameter, die die Qualität und somit die Wechselwirkungseigenschaften des Spezialpapiers definieren.

1.1 Herstellungsverfahren von Overlaypapieren

Overlaypapiere sind Zellstoffpapiere mit einer flächenbezogenen Masse im Bereich von 18 – 40 g/m². Bestandteile des Overlaypapiers sind Zellstoff, Nassfestmittel und gegebenenfalls Füllmittel wie Korund, um die Abriebfestigkeit zusätzlich zu steigern. Die Herstellung von Overlaypapieren ist in Abbildung 1 vereinfacht und schematisch dargestellt.

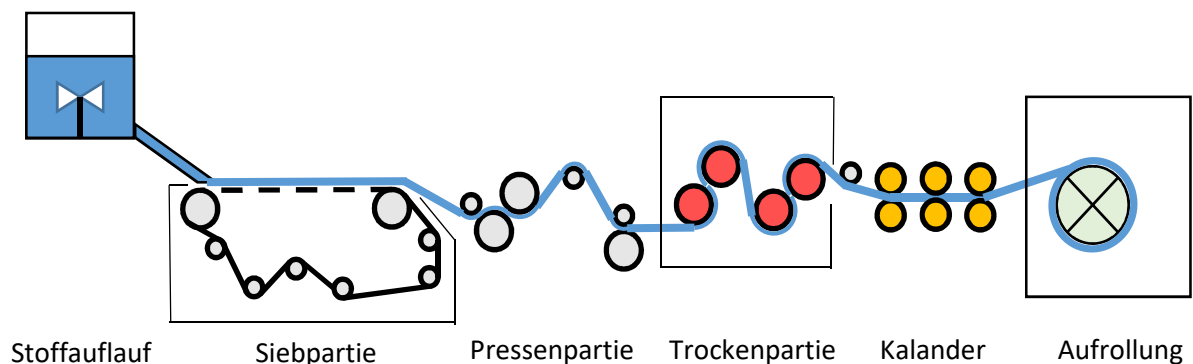


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Papiermaschine zur Herstellung eines Overlaypapiers.

Die Aufgabe des Overlaypapiers ist eine geschlossene Oberfläche mit dem Imprägnierharz zu bilden und gleichzeitig als Schutzschicht für das Dekor vor Abrasion und Kratzer an der Oberfläche des Faserverbundwerkstoffes zu fungieren. Aus den Aufgaben abgeleitet muss das Overlaypapier folgende Eigenschaften besitzen⁴⁻⁷:

- eine geeignete Nassfestigkeit zur Handhabung des Overlaypapiers bei der Tränkung mit dem Imprägniermittel,
- eine hohe Porosität und eine hohe Penetrationsgeschwindigkeit zur schnellen Harzaufnahme,

- eine homogene Verteilung des eingedrunghenen Harzes im Faservlies,
- eine hohe Temperaturstabilität bei der Verpressung, und
- eine hohe Transparenz nach dem Verpressen.

In Abbildung 2 sind die Prozessschritte zur Erzeugung von Overlaypapieren als Flussdiagramm dargestellt.

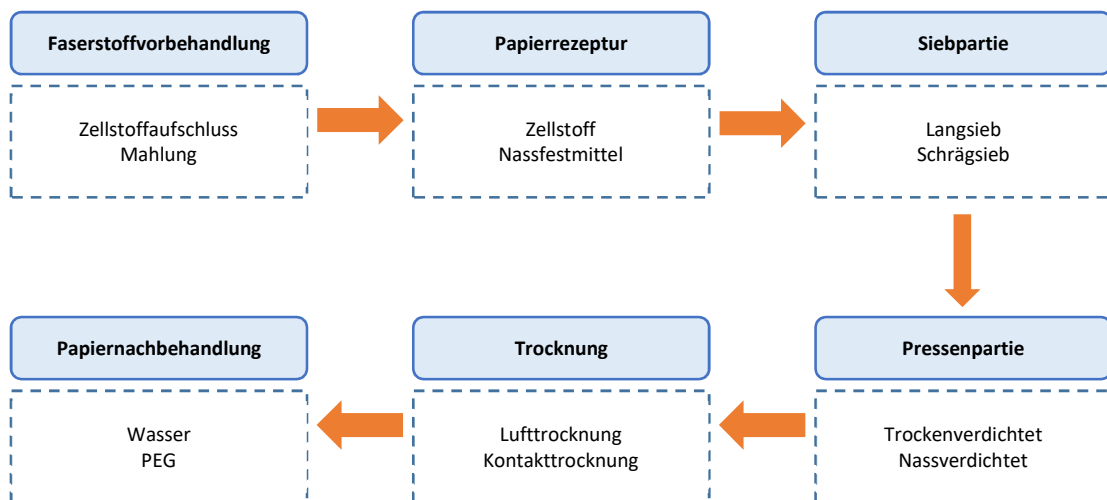


Abbildung 2: Teilschritte bei der Herstellung eines Overlaypapiers.

Jeder einzelne Teilschritt im Papierherstellungsprozess beeinflusst die physikalischen Eigenschaften der Cellulosefasern wie die Morphologie und die Oberflächencharakteristik. Im Folgenden wird auf den Einfluss des Papierherstellungsprozesses auf die Faser- bzw. Papiereigenschaften eingegangen, beginnend mit der Faserstoffvorbehandlung bis zur Nachbehandlung des Overlaypapiers.

1.1.1 Faserstoffvorbehandlung

Die Chemie spielt bei der Faserstoffvorbehandlung für die Erzeugung von Overlaypapieren eine entscheidende Rolle. Der chemische Faseraufschluss führt zur Steigerung der Oberflächenenergie des Zellstoffs durch Abtrennung von hydrophoben Komponenten wie Lignin und natürlichen Harzen⁸⁻¹². Dieser Vorgang wirkt sich positiv auf die Wechselwirkung zwischen den Fasern aus.

Der chemisch aufgeschlossene Zellstoff wird anschließend gemahlen, um die Papierfestigkeit des Overlaypapiers zu steigern. Der Zellstoff wird bei dem Mahlprozess in einem Scheibenrefiner (Abbildung 3) unter Zugabe von Wasser zwischen zwei messerbesetzte Scheiben (Rotor und Stator) komprimiert und durch Rotation entstehende Scherkräfte gemahlen. In diesem Prozess wird der Zellstoff nicht nur zerkleinert sondern es bilden sich zudem auch Fibrillen an der Faseroberfläche. Die Fibrillierung und Delaminierung der Faser verstärkt die Faser-Faser-Bindung zur Bildung eines kompakten Papiers an der Papiermaschine^{12,13}. Wie hoch der Fibrillierungsgrad des Zellstoffs ist, kann über den Schnittwinkel (Winkel zwischen Rotor- und Statormesser) geregelt werden. In der vorliegenden Arbeit werden die beiden Schnittwinkel 10° und 60° für den Langfaserzellstoff gewählt. Der Schnittwinkel von 10° begünstigt eine schneidende Mahlung wohingegen ein Schnittwinkel von 60° die Bildung von Fibrillen an der Faseroberfläche fördert.

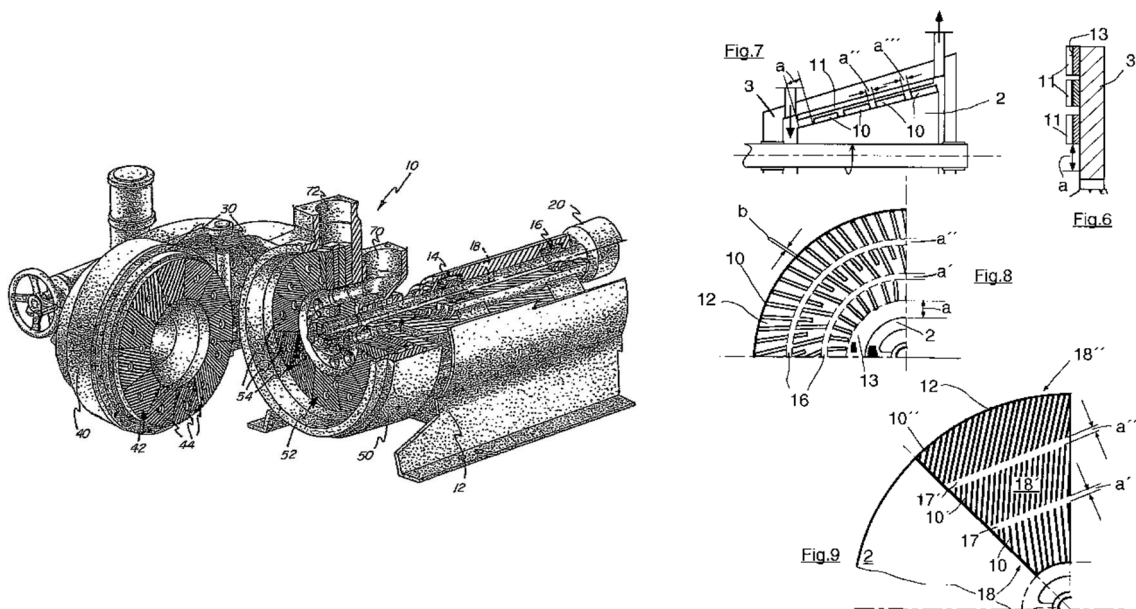


Abbildung 3: schematischer Aufbau eines Refiners links: gesamte Mühle, rechts: Geometrie der Mahl-scheibe^{14,15}.

1.1.2 Papierrezeptur / Stoffauflauf / Siebpartie

Overlaypapiere bestehen i.d.R. aus Fasern, Korund und Nassfestmittel (NFM). Sie besitzen eine flächenbezogene Masse von 20 – 40 g/m².¹⁷ Korund wird eingesetzt um die Abriebfestigkeit im Faser-verbundwerkstoff zu erhöhen^{18,19}. Als Nassfestmittel werden in der Regel Melaminformaldehydharze verwendet um eine ausreichende Nassfestigkeit während dem Imprägnier- und Trocknungsprozess zu gewährleisten. Der Stoffauflauf wird über ein Pumpsystem an die Siebpartie weitergeleitet. Die Siebpartie dient bei der Papierherstellung der mechanischen Entfernung von Wasser zur Bildung eines feuchten Faservlieses^{14,20,21}. Es werden technologisch heute zwei Bauelemente verwendet (Abbildung 4):

- das Langsieb und
- das Schrägsieb.

Die Verwendung der Siebe hängt von der Auswahl der Zellstoffe ab. Für die Herstellung von Overlaypapieren mit einem hohen Anteil an Nadelholz Zellstoff eignet sich das Schrägsieb. Durch die Schräglage ist die Verweilzeit des Faservlieses auf dem Sieb länger. Dadurch wird eine bessere Entwässerung erzielt und der Nadelzellstoff kann sich einheitlich im Vlies ordnen. Das Langsieb wird eingesetzt in Anwesenheit von Laubholz Zellstoffen. Diese werden dem Overlaypapier hinzugefügt um die Blattformation zu steigern.

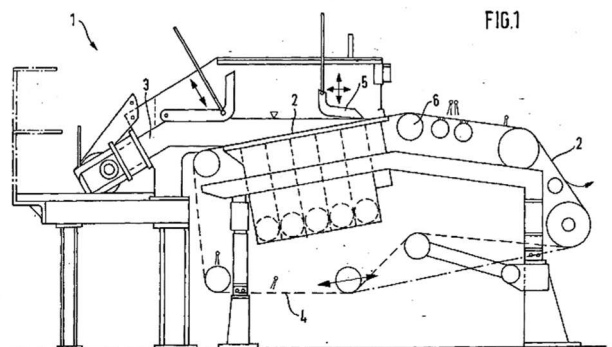
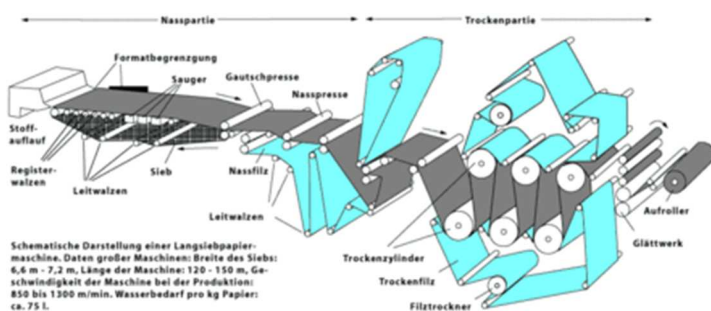


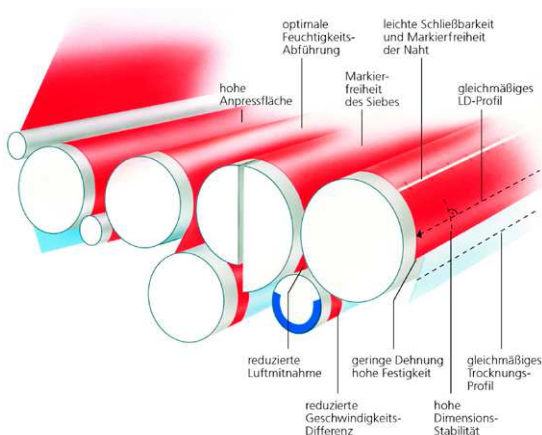
Abbildung 4: schematischer Aufbau einer Papiermaschine (PM) links: PM mit einem Langsieb, rechts: PM mit Schrägsieb^{22,23}.

1.1.3 Trocknung des Papiers

Nach der Siebpartie und der Pressenpartie wird das noch vorhandene Wasser zwischen und in den Fasern, welches nicht mechanisch entfernt werden konnte, im nächsten Schritt der Trockenpartie thermisch abgeführt. Zur Herstellung eines Overlaypapiers werden zwei Trocknungsarten in der Industrie praktiziert (Abbildung 5):

- Kontakttrocknung und
- Lufttrocknung.

Bei der Kontakttrocknung wird das feuchte Vlies über dampfbeheizte Zylinderwalzen geführt. Wie in Kapitel 1.1.1 beschrieben, ist die Faserwand aufgrund der Mahlung delaminiert. Das Innere der Faser besteht aus mehreren Lamellen an der Faserwand. Die Lamellen besitzen eine Dicke von etwa 100 Å. In den Zwischenräumen, die einen Abstand von ca. 35 Å aufweisen, befindet sich das Wasser, welches entlang der Faser entfernt werden soll¹³. Somit ist der Diffusionsweg, zur Entfernung des Wassers im Vlies höher als die Dicke der feuchten Papierbahn, was die Entwässerung erschwert. Die Trocknungsleistung bei einer Kontakttrocknung beträgt 15 – 20 kg/m²h^{13,24}. Eine effizientere Methode zur Trocknung von feuchten Vliesen bietet die Lufttrocknung. Bei der Lufttrocknung wird das feuchte Vlies in ein Hohlzylinder transportiert. Heiße Luft durchströmt das feuchte Vlies und transportiert den dabei entstandenen Wasserdampf im Faservlies ab. Die Trocknungsleistung in diesem Verfahren beträgt 70 – 90 kg/m² ^{13,24}. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die Trocknung des nassen bzw. feuchten Faservlieses zu einer teilweisen irreversiblen Kollabierung der Faserwandporen führt^{12,25–27}. Dies wird als Verhornung bezeichnet. Die Verhornung ist definiert als die Reduktion der Fähigkeit von Fasern Wasser in ihrer Zellwand zu binden^{25–29}. Somit führt die Verhornung zur Verringerung des Wasserrückhaltevermögens (WRV) der Faser.



Kontakttrocknung

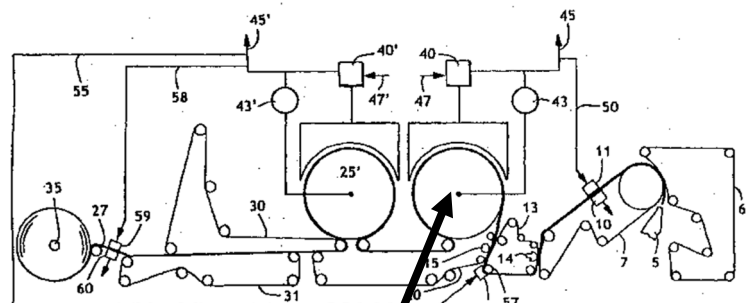


FIG. 3

Durchströmtrocknung

Abbildung 5: schematischer Aufbau eines Kontaktrockners (links) und einer Durchströmtrocknung (rechts)^{30,31}.

1.2 Matrixsysteme

Im Faserverbundwerkstoff spielt neben dem Fasermaterial das Matrixsystem eine entscheidende Rolle für die resultierenden mechanischen und thermischen Eigenschaften des Endprodukts. Polymere Matrixsysteme bestehen aus niedermolekularen Bausteinen, den sogenannten Monomeren. Sie werden über unterschiedliche chemische Reaktionen aneinander gereiht und kovalent gebunden^{2,17,32-34}. Die dabei erzeugten Kunststoffe werden in drei Gruppen eingeteilt^{1,35}:

- Polymerisate,
- Polykondensate und
- Polyaddukte

Zur Gruppe der Polymerisate gehören beispielsweise Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC). Diese entstehen über Polymerisation. In der Additionsreaktion reagieren gleichartige Moleküle, z. B. über radikalische oder ionische Mechanismen, miteinander und bilden unter Auflösung einer Doppelbindung ein langkettiges Molekülgerüst mit Erhalt des initialen Grundbausteins.

Zur Gruppe der Polykondensate gehören Polyamide (PA), Polyester (PES) und Formaldehydharze. Diese entstehen durch eine Polykondensation. Bei diesem Reaktionstyp verbinden sich Monomere mit reaktiven Substituenten durch Abspaltung niedermolekulare Nebenprodukte, i.d.R. Wasser, miteinander.

Zur Gruppe der Polyaddukte gehören Epoxidharze, Polyurethane und Polyharnstoffe. Diese entstehen durch eine Polyaddition. Wie bei der Polykondensation reagieren Monomere miteinander, die funktionelle Gruppen an beiden Enden besitzen. Jedoch verläuft eine Polyaddition ohne Abspaltung von niedermolekularen Nebenprodukten. Hierbei werden Elektronenpaare und Atome zum entsprechenden Polymer verschoben.

Im folgenden Kapiteln wird auf die Klassifizierung und den damit einhergehenden Materialeigenschaften der Matrices eingegangen. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Melaminformaldehydharze gelegt.

1.2.1 Klassifizierung

Zuvor wurden die klassischen drei Polymergruppen beschrieben: Polymerisate, Polykondensate und Polyaddukte¹. Hierbei wird zwischen zwei übergeordneten Klassen unterschieden: Thermoplast und Duroplast. In Abbildung 6 wird schematisch die Molekülstruktur von Thermo- und Duroplasten dargestellt.

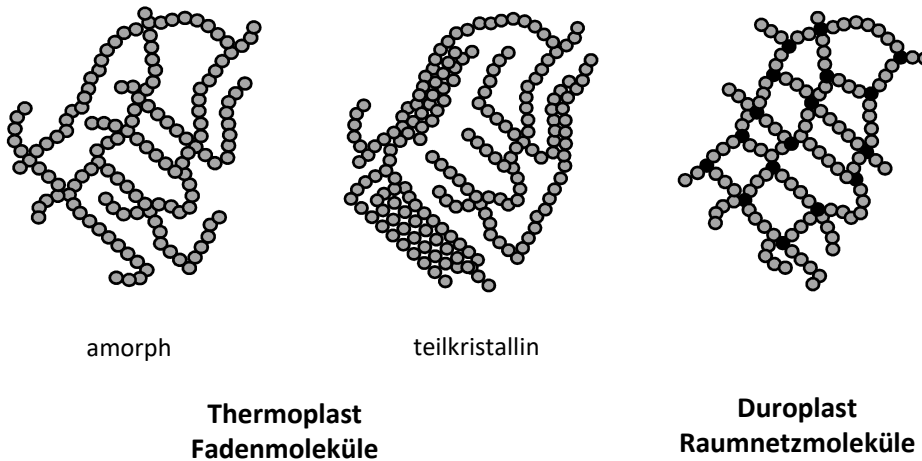


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Molekülstruktur für Thermo- und Duroplaste.

Thermoplaste werden als Fadenmoleküle bezeichnet. Sie bestehen aus linearen / schwach verzweigten Polymerketten und treten in zwei Formen auf: amorph und teilkristallin. Ob ein Thermoplast teilkristalline Bereiche aufweist hängt von der räumlichen Lage der Molekülketten ab. Die Kräfte, die zwischen den einzelnen Molekülketten herrschen, wird bezeichnet als die sogenannten Sekundärkraft (zwischenmolekulare Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte). Bei einer hohen Sekundärkraft ist die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülketten hoch. Diese bilden durch die Annäherung einen geordneten Zustand, den man als kristallinen Bereich bezeichnet. Bei einer geringen Sekundärkraft ist die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülketten niedrig und es bilden sich amorphe Bereiche. Bei kristallinen Polymeren liegt die Gebrauchstemperatur unterhalb der Schmelztemperatur und bei amorphen Polymeren unterhalb der Glasstemperatur. Thermoplaste besitzen aufgrund ihrer Molekülstruktur eine hohe Zugfestigkeit. Ein weiterer Vorteil liegt in der Weiterverarbeitung. Beim Erwärmen erweichen sie und gehen in einen plastischen Zustand über. Dabei lassen sich leicht verformen. In diesem Zustand ist die Ordnung der Moleküle als Fluid zu bezeichnen, aus rheologi-

schen Gesichtspunkten als viskoelastisch. Beim Erkalten erstarrt die verformte Struktur ohne morphologischer Änderung. Die Beweglichkeit der einzelnen Kettenstruktur führt jedoch zu einer verringerten Reissdehnung^{1,3,36}. Zur Klasse der Thermoplaste gehören die Polymerisate¹.

Duroplaste besitzen im Gegensatz zu Thermoplasten eine Raumnetzstruktur. Die Vernetzung (oft als Härtung bezeichnet) zwischen einzelnen Oligomeren und Kettenmolekülen erfolgt unter Bildung einer kovalenten Bindung. Duroplaste werden ebenfalls als Reaktivharze bezeichnet, da sie eine chemisch vernetzte Raumstruktur mit chemisch reaktiven Gruppen an den Enden besitzen. Zwischen den Vernetzungspunkten (in Abbildung 6 als schwarze Kugeln dargestellt) befinden sich nur kurze teilweise starre Kettensegmente. Somit ist die Reissdehnung der Duroplaste im Gegensatz zu den Thermoplasten geringer. Die Reissfestigkeit ist hingegen vergleichbar. Die stark vernetzte Struktur der Duroplaste verhindert die Bildung von kristallinen Bereichen, wodurch Duroplaste entweder eine sehr hohe oder keine Glasübergangstemperatur besitzen. Duroplaste werden als Präpolymere geliefert. Die Vernetzung bei erhöhter Temperatur erfolgt mit Addition eines Vernetzers. Beim Erkalten entsteht eine harte und formstabile Masse. Die chemisch irreversible Vernetzung verhindert eine erneutes Aufschmelzen bei Erhöhung der Temperatur^{1,3,34,36}. Zur Klasse der Duroplaste gehören die Polykondensate und Polyaddukte¹.

In der vorliegenden Arbeit werden Melaminformaldehydharze verwendet, die der Klasse der Duroplaste (Reaktivharze) zugeordnet werden. Diese werden im folgenden Kapitel näher betrachtet.

1.2.2 Melaminformaldehydharze (MF-Harze)

Melaminformaldehyd gehört zu der Gruppe der Aminoplasten³⁶. Aminoharze sind in vorkondensierter Form mit Molmassen von 500 – 1500 g/mol, i.d.R. in Wasser gelöst, im Handel erhältlich. Die Herstellung von Melaminformaldehydharzen sind in zwei Reaktionstypen aufgeteilt: die Bildung von Methylolamin und die Polykondensation³⁷⁻⁴². Die Synthese von Melaminformaldehyd aus Melamin und Formaldehyd ist in Abbildung 7 dargestellt. Im ersten Schritt lagert sich Formaldehyd, in der säurekatalytischen Reaktion, an den Aminogruppen unter Bildung von N-Methylolgruppen an.

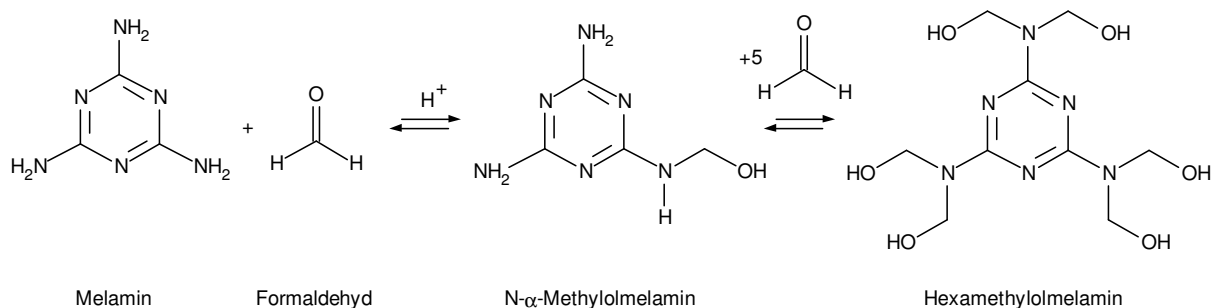
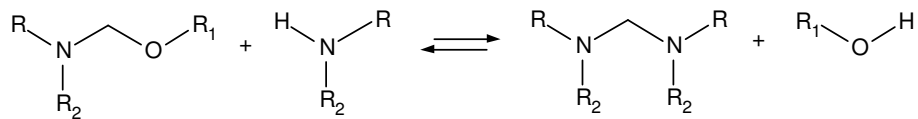


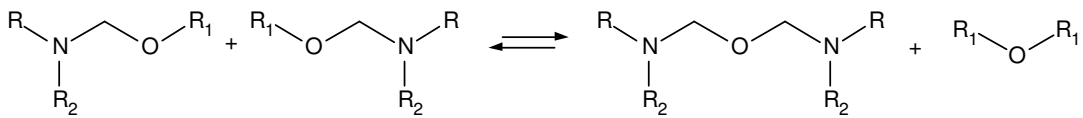
Abbildung 7: Säurekatalysierte Addition von Formaldehyd an Aminogruppen unter Bildung von N- α -Methylolmelamin bzw. Hexamethylolmelamin.

Wie im vorherigen Kapitel geschildert, wird bei der Härtungsreaktion das Aminoharz durch Polykondensation säurekatalytisch (mit p-Toluolsulfonsäure) vernetzt (Abbildung 8)^{39,40}. Die Härtungsreaktion findet über die Kondensationsreaktion zwischen einer Methylolgruppe und einer Aminogruppe statt (Reaktion 1). Dabei entsteht Wasser als Abspaltungsprodukt und eine Methylenbrücke zwischen zwei Melaminformaldehydeinheiten. Eine weitere Kondensationsreaktion während der Härtung des Melaminformaldehydharzes findet zwischen zwei Methylolaminen statt (Reaktion 2). Hierbei bildet sich eine Etherbrücke zwischen den Melaminformaldehydeinheiten aus und es wird Wasser abgespalten. Ob bevorzugt Oligomere eine Methylen- oder eine Etherbrücke besitzen, ist von pH abhängig. Bei einem pH-Wert von 7-8 bilden sich Methylenbrücken aus. Bei einem pH-Wert von über 9 bilden sich bevorzugt Etherbrücken aus.

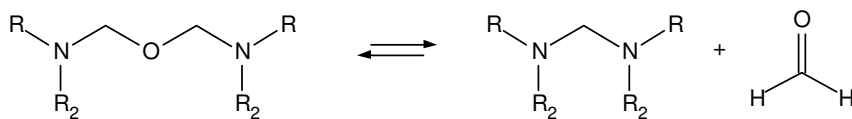
(1) Kondensation zwischen einer Methylol- und einer Aminogruppe zur Methylenbrücke:



(2) Kondensation zwischen zwei Methylolgruppen unter Bildung einer Etherbrücke:



(3) Abbau der Etherbrücke zur Methylenbrücke unter Abspaltung von Formaldehyd:



R Melaminrest

R₁ Proton

R₂ Methylolgruppe

Abbildung 8: Härtingsreaktionen von Melaminformaldehydharz unter Temperatureinfluss.

1.3 Papier Polymer Composite / Faserverbundwerkstoffe (FVW)

Nach der Einführung von Overlappapieren und Matrixsysteme, wird im folgenden Kapitel auf die technologische Herstellung und die industrielle Anwendung von Faserverbundwerkstoffe eingegangen.

1.3.1 Fertigungsverfahren

In der Fertigstellung von Faserverbundwerkstoffen werden überwiegend vier Naßlaminiervverfahren verwendet¹⁻³:

- manuelle Naßlaminiervverfahren,
- Resin Transfer Moldingverfahren (RTM),

- Liquid Composite Molding (LCM) –Verfahren und das
- Taktpressverfahren.

Das älteste Verfahren ist das manuelle Naßlaminierverfahren¹⁻³. In Abbildung 9 wird die Verfahrensweise schematisch dargestellt. In einer Positiv- oder Negativform befindet sich das duromere Reaktionsharz und Härter. Das zu imprägnierende Fasergewebe wird über eine Rolle manuell ins Harzreservoir eingebracht. Über eine Rollbewegung wird in diesem Verfahren das Harz ins Fasergewebe eingearbeitet. Die Härtung des Harzes verläuft drucklos bei Raumtemperatur oder bei Erhöhung der Temperatur. Über diese simple Methode können mehrere Schichten aufs Fasergewebe aufgebracht werden. Über die Jahre wurde diese Methode zu einem teil- und vollautomatischen Verfahren weiterentwickelt. Das manuelle Naßlaminierverfahren ist wegen seiner einfachen Handhabung und bei der Fertigung von geometrisch schwierigen Teilen ein beliebtes Verfahren zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen. Durch die manuelle Bedienung und der einfachen Verfahrensweise, können mit diesem Fertigungsverfahren nur eine geringe Stückzahl an Faserverbundwerkzeugen produziert werden. Die schwierige Reproduzierbarkeit, die das Verfahren bietet, führt zur Streuung der Materialeigenschaften. Zusammenfassend ist das manuelle Naßlaminierverfahren eine einfache und kostengünstige Methode zur Herstellung von kleinen Faserverbundbauteilen in geringen Stückzahlen¹⁻³.

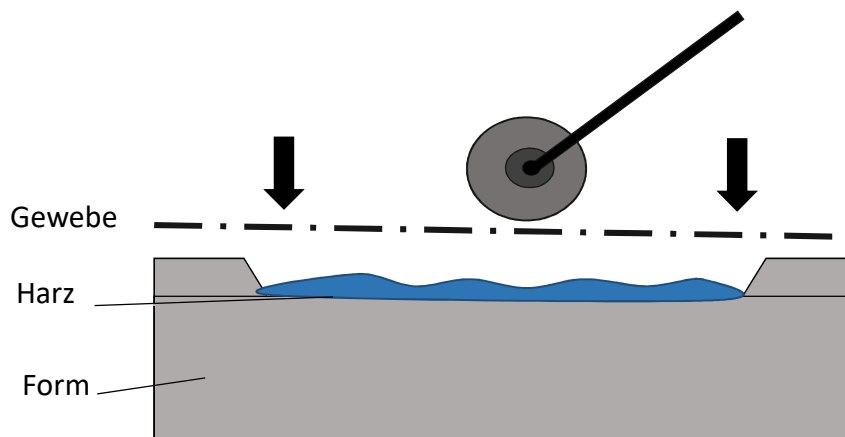


Abbildung 9: Schematische Darstellung des manuellen Naßlaminierverfahrens zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen.

Eine weitere Methode zur Fertigung von Faserverbundwerkstoffe ist das Resin Transfer Moldingverfahren (RTM)^{1-3,43,44}. In Abbildung 10 wird das Verfahren schematisch dargestellt. In separaten Druckgefäßen befinden sich zum einen das Reaktionsharz und zum anderen der dazugehörige Härter. Die beiden Komponenten werden im Druckreaktionsgefäß miteinander vermischt. Das Harz/Härter-Gemisch wird im Autoklaven unter geringem Druck injiziert. Im Autoklaven befindet sich das Fasergewebe. Dort wird das Harz/Härter-Gemisch von der Fasermatte aufgesaugt. So schreitet das Imprägnierharz auf Grund des Kapillareffekts entlang des Fasergewebes fort. Die dabei entstandenen Hohlräume bzw. Kavitäten werden über einer Vakuumpumpe evakuiert und entgast. Über diese Methode lassen sich nahezu defektfreie Faserverbundwerkstoffe herstellen. Um das Eindringen des Harz/Härter-Gemischs zu beschleunigen wurde das Verfahren durch die Erhöhung des Drucks (5 bis 20 bar) modifiziert¹⁻³. Auf Grund des hydrodynamischen Effekts besteht durch den Einsatz von hohen Drücken die Gefahr des sogenannten „fiber washing“. Dabei beginnen die Fasern des Fasergewebes bei hohen Drücken sich zu separieren. Das RTM-Verfahren erlaubt es momentan nur eine geringe Stückzahl an Bauteilen unter relativ langen Zykluszeiten zu produzieren.

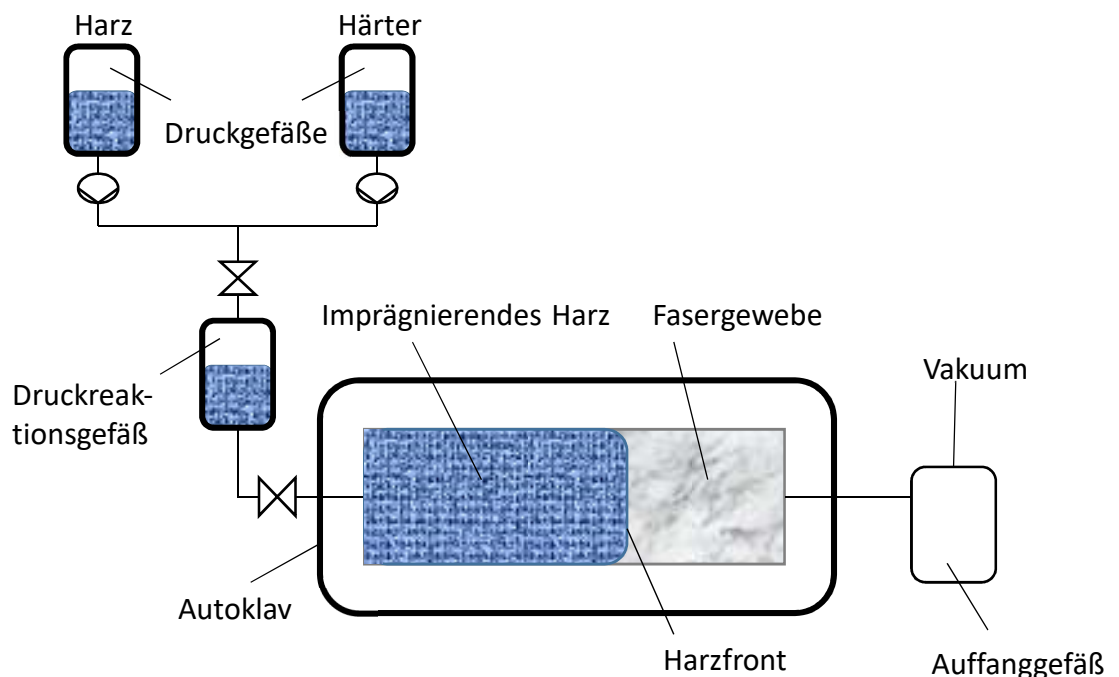


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Resin Transfer Moldingverfahrens (RTM) zur Herstellung von Faserverbundwerkstoffen.

Eine Weiterentwicklung des RTM-Verfahrens ist das Liquid Composite Molding (LCM)-Verfahren (Abbildung 11)^{1,2}. Das LCM-Verfahren gehört zum Verfahren des Reaction Injection Molding (RIM). Im Gegensatz zum RTM-Verfahren werden im RIM-Verfahren Harz und Härter getrennt voneinander in die Form hinzugegeben und reagieren miteinander³. Im LCM-Verfahren wird das Fasertextil zwischen zwei Formen, die in einem definierten Abstand zueinanderstehen, positioniert. Das Harz und der Härter werden getrennt voneinander mit hohem Druck injiziert. Nach der Dosierung des Imprägniermittels schließt das System. Unter Druck und Temperaturerhöhung beginnt die Fertigstellung des FVW bzw. das Aushärten des Harz/Härter-Systems^{45,46}. Das LCM-Verfahren bietet durch das Injizieren von niederviskosen Imprägnierharzen und dem hohen Druckniveau kurze Zykluszeiten. Dadurch ist es möglich Bauteile in einer hohen Stückzahl zu produzieren. Wie beim RTM-Verfahren besteht auch hier die Gefahr des „fiber washings“ auf Grund des Arbeitens bei hohem Druck.

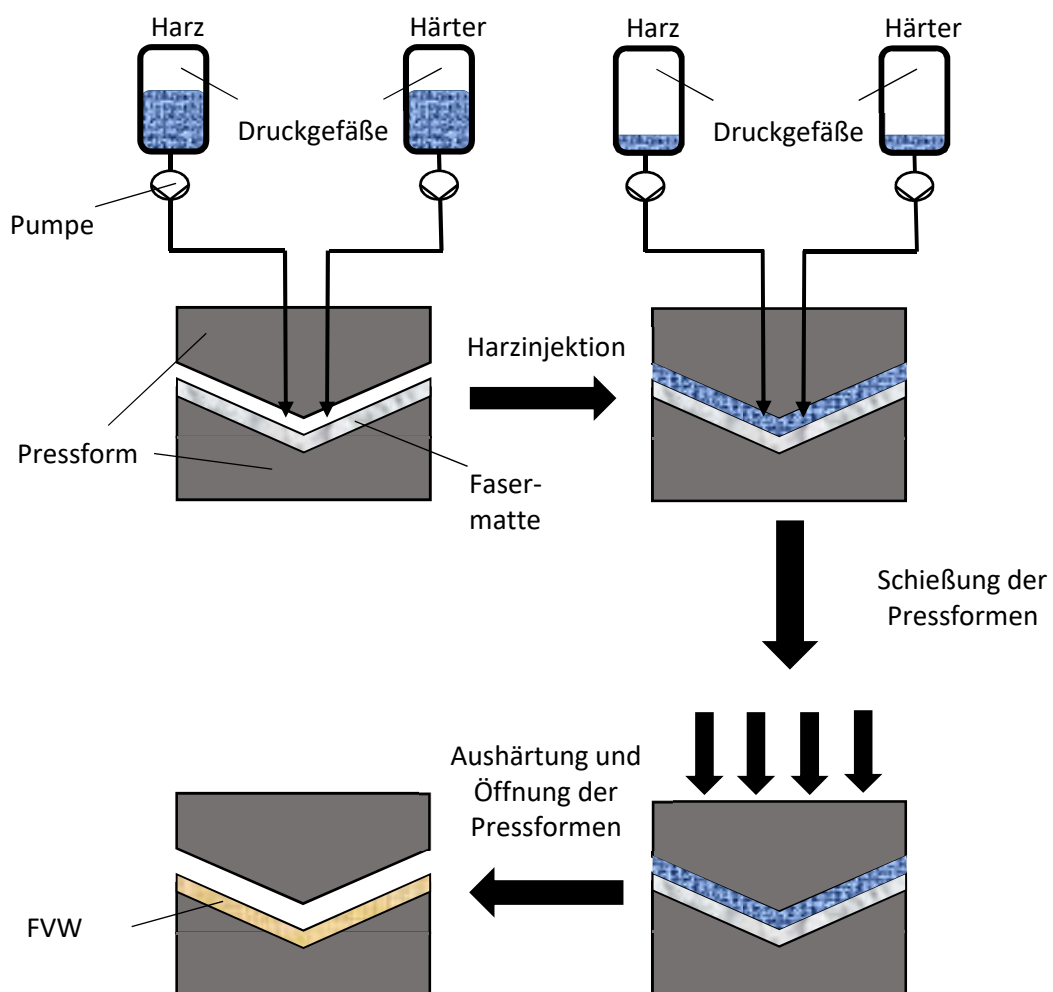


Abbildung 11: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozessschritte im Liquid Composite Molding Verfahren.

Ein weiteres Fertigungsverfahren zur Herstellung von Faserverbundwerkstoff ist das Taktpressverfahren (Abbildung 12). Das Verfahren besteht aus zwei Verfahrensschritten. Im ersten Schritt wird ein thermoplastisches Imprägnierharz auf die Fasermatte gegossen und erwärmt. Im zweiten Schritt wird das Imprägnat zwischen zwei Pressbleche gelegt und über eine hydraulische Presse unter Druck und Wärmezufuhr final ausgehärtet bzw. geformt¹⁻³.

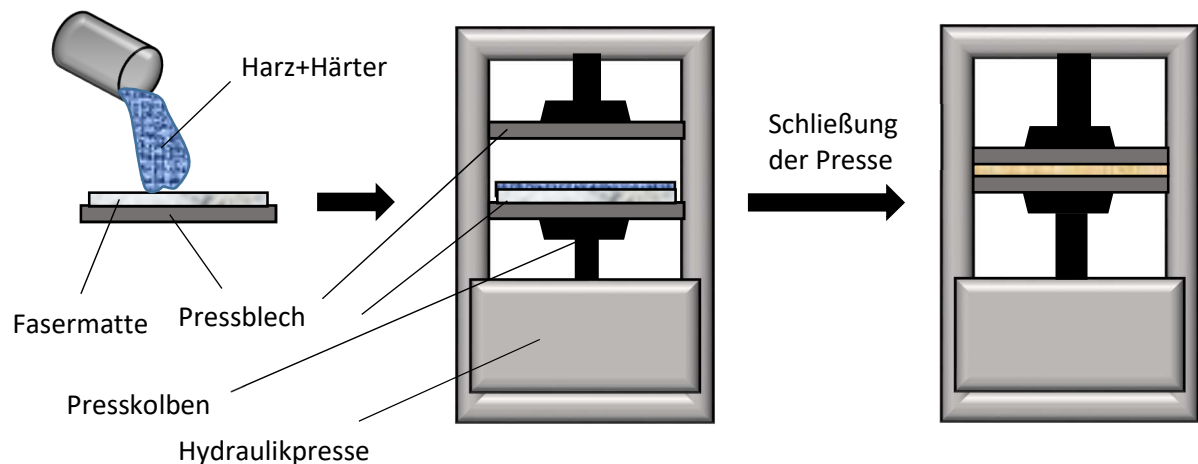


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Taktpress-Verfahrens zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffs.

Das Taktpressverfahren wird zur Herstellung von zum Beispiel Fußbodenlaminat verwendet. Einen genaueren Einblick in die Herstellung von Fußbodenlaminat und die Verwendung von Faserverbundwerkstoff in der Industrie wird im folgenden Kapitel erörtert.

1.3.2 Verwendung von FVW in der Industrie

Faserverbundwerkstoffe werden in der Industrie aufgrund ihrer positiven mechanischen Eigenschaften und ihrem geringen Gewicht vielseitig eingesetzt. Ein Haupteinsatzgebiet von FVW ist der Leichtbau. Hier finden FVW Einsatz in der Luftfahrt- und Automobilindustrie. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist in der Möbelindustrie. FVW werden als Arbeitsplatte im Küchensegment eingesetzt und als Laminatboden im Flooringbereich. Laminatböden bestehen im Allgemeinen aus drei Schichten (Abbildung 13)⁴⁷⁻⁵²:

- der Nutz- bzw. Deckschicht,
- dem Träger (Mittellage aus Holzwerkstoff) und
- dem Gegenzug

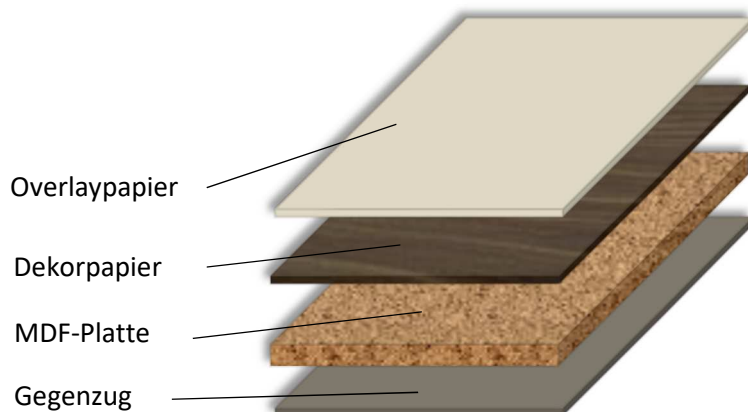


Abbildung 13: Aufbau Laminatboden. Das Laminat besteht aus mindestens drei Schichten (von oben nach unten): der Nutzschiicht (Overlay- und Dekorpapier), dem Träger (MDF-Platte) und dem Gegenzug.

Die Nutzschiicht besteht mindestens aus zwei Lagen: dem abriebfesten Overlaypapier und dem harzgetränkten Dekorpapier. Je nach Herstellungsprozess und Anforderung werden weitere Lagen Kernpapiere in die Nutzschiicht eingebaut. Das Overlaypapier dient zum einen als Schutzschicht für das darunterliegende Dekorpapier, zum anderen als Abriebschutz der Laminatoberfläche. Als Träger werden MDF-Platten verwendet. Die letzte Schicht, der Gegenzug, dient der Dimensionsstabilität und dem Spannungsausgleich des fertigen Laminats. Bei der Herstellung von Laminat wird zwischen zwei Prozessen unterschieden: dem einstufigen und dem zweistufigen Prozess (Abbildung 14)^{37,49,53}. Im zweistufigen Herstellungsprozess werden im ersten Schritt das abriebfeste harzgetränkte Overlaypapiere mit dem harzgetränkten Dekorpapier und mehreren Lagen von Kraftpapieren bei einer Temperatur von 130 °C und bei einem Druck von 70 bar verpresst. Dabei dient das Kunstharz als Bindemittel. Im zweiten Schritt wird die Deckschiicht auf die HDF-Trägerplatte verpresst. Da dieser Prozess unter hohem Druck stattfindet, wird er als High Pressure Laminat (HPL)-Verfahren bezeichnet⁴⁹. Im einstufigen Prozess werden die drei Schichten direkt miteinander bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 20 – 25 bar verpresst. Als Nutzschiicht dienen ein abriebfestes Overlaypapier und ein melaminharzgetränktes Dekorpapier. Diese werden über eine Hochdichte Faserplatte (HDF) verpresst. Zur Stabilisierung der Planlage des erzeugten Laminats wird ein Gegenzug im Verpressungsschritt verwendet. Dieser Prozess wird als Direct Pressure Laminate (DPL) bezeichnet⁴⁹. Da diese Art von Herstellungsprozess meist unter geringerem Druck in der Industrie stattfindet, wird er auch als Low Pressure Laminate (LPL)-Verfahren bezeichnet^{37,53}. Die Oberflächenoptik des fertigen Laminatbodens wird unter anderem durch das harzgetränkte Overlaypapier bestimmt. Bei der Verpressung im Kurzkontaktverfahren fließt das Kunstharz ins Overlaypapier und bildet mit diesem einen

Verbund. Da das Harz und das Overlaypapier den gleichen Brechungsindex besitzen, ist der entstandene Verbund transparent und das darunterliegende Dekor ist zu erkennen. Jedoch kommt es bei der Produktion von Laminatböden zu optischen Defekten wie beispielsweise eine trübe Oberfläche oder zu Bildung von weißen Punkten an der Oberfläche. Dies führt dazu, dass das Dekor nicht fehlerfrei zu erkennen ist. Der Grund hierfür ist, dass das Harz und das Overlaypapier nach der Verpressung nicht vollständig in Kontakt stehen.

Die Ursachen sind in vielen Fällen nicht vollständig verstanden und Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit.

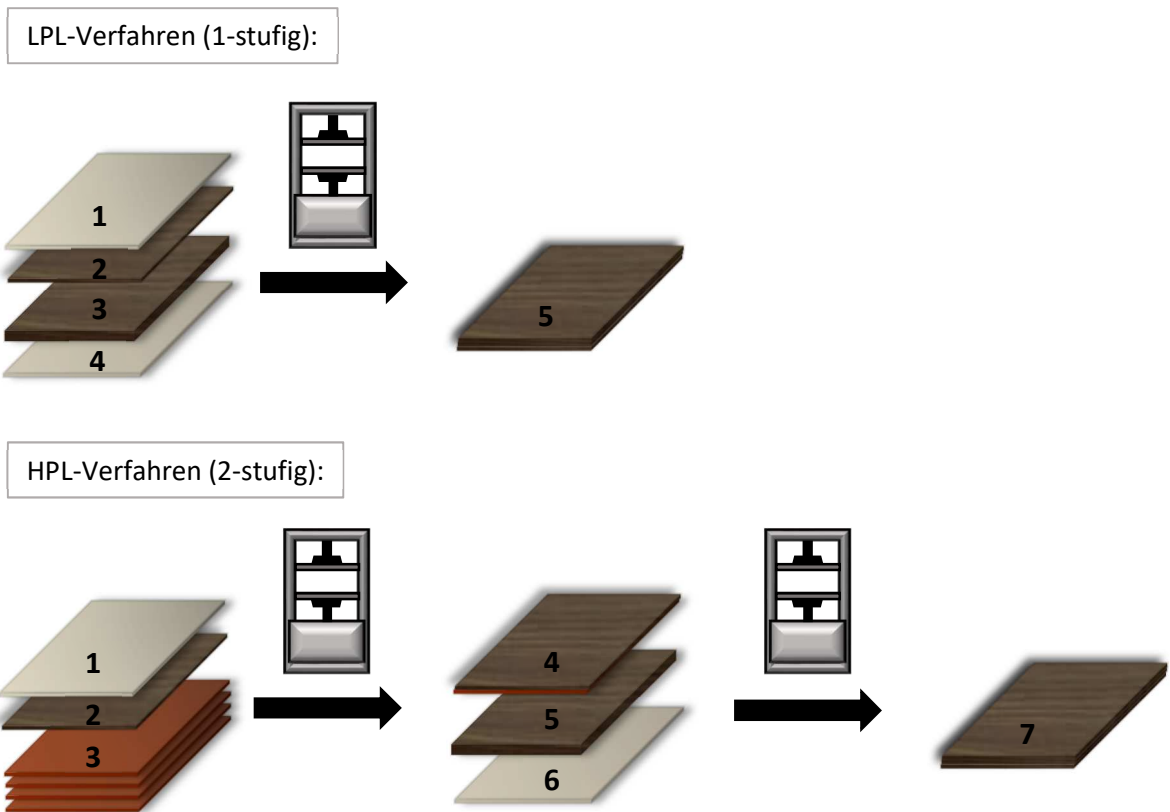


Abbildung 14: Herstellungsverfahren zur Herstellung von Laminatböden. oben: Im LPL-Verfahren werden Overlaypapier (1), Dekorpapier (2), Trägerplatte (3) und Gegenzug (4) in einem Schritt unter niedrigem Druck und Hitze miteinander zum fertigen Laminat (5) verpresst. unten: Im HPL-Verfahren werden im ersten Schritt Overlaypapier (1), Dekorpapier (2) und mehrere Lagen Kernpapier (3) unter hohem Druck und Temperatur miteinander zum Imprägnat (4) verpresst. Im zweiten Schritt folgt die Verpressung auf die Trägerplatte (5) und dem Gegenzug (6) zum fertigen Laminat (7).

1.4 Wechselwirkung von Papieren mit Fluiden

1.4.1 Benetzung und Penetration von Papieren mit komplexen Fluiden

Der erste Kontakt zwischen einem Fluid und einem Papier findet an der Paperoberfläche statt. In Abbildung 15 wird der Ablauf schematisch dargestellt. Sobald ein Fluidtropfen auf einer Oberfläche auftritt, beginnt er sich auf der Oberfläche zu verteilen bis zu einem gewissen Punkt. In diesem Schritt der Benetzung befinden sich im Allgemeinen drei Grenzflächenspannungen in Wechselwirkung: die des Gases g (Luft), der Flüssigkeit l (Harzdispersion) und des Feststoffs s (Papier). Im letzten Schritt beginnt die Flüssigkeit ins Papiergefüge zu penetrieren⁵⁴⁻⁵⁶.

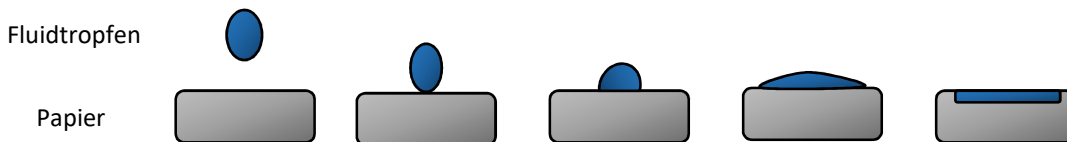


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Mechanismus der Benetzung eines Flüssigkeitstropfens an einer Paperoberfläche mit anschließender Penetration ins Papiergefüge.

Eine ideale Wechselwirkung zwischen Fluid und Papier an der Grenzfläche wird über das Benetzungsverhalten des Fluids an der Paperoberfläche beeinflusst. Ob die Benetzung des Flüssigkeitstropfens an der Paperoberfläche vollständig, teilweise oder ungenügend verläuft, spiegelt sich am statischen Kontaktwinkel θ wieder (Abbildung 16). Als statischen Kontaktwinkel wird der Winkel zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Grenzfläche Flüssigkeit/Feststoff im Gleichgewichtszustand bezeichnet. Breitet sich der Flüssigkeitstropfen komplett aus, beträgt der Kontaktwinkel $\theta = 0^\circ$ und es handelt sich um eine vollständige Benetzung. Bei einem Kontaktwinkel zwischen 0° und 90° wird die Oberfläche des Feststoffs von der Flüssigkeit benetzt. Beträgt jedoch der Kontaktwinkel mehr als 90° , findet keine Benetzung statt.

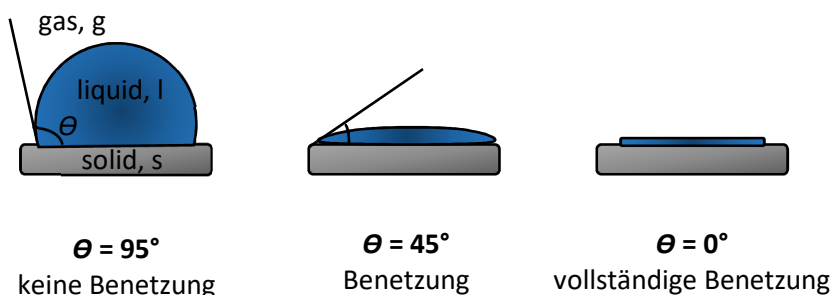


Abbildung 16: Geometrie eines Flüssigkeitstropfens auf einer festen Oberfläche zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens.

Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels θ von der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Fest/Flüssig σ_{sl} , der Oberflächenspannung des Fluids σ_l und der Oberflächenenergie des Feststoffs σ_s , beschreibt die Young'sche Gleichung²¹ (Gleichung 1):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sl} - \sigma_l}{\sigma_s} \quad (1)$$

Nach der Benetzung der Paperoberfläche folgt das Eindringen des Fluids in das Papiergefüge. Das Penetrationsverhalten von Harzdispersionen in das Papiergefüge ist ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit zur Beschreibung der Interaktion zwischen Papier und MF-Harzdispersion. Diese wird im Folgenden näher betrachtet. Die Penetration eines Fluids in ein poröses Medium wie Papier ist sehr komplex. Zur Vereinfachung werden die Poren im Papier als zylindrische Kapillaren angesehen. Die Penetration eines Fluids in eine Kapillare wird in Abbildung 17 schematisch dargestellt.

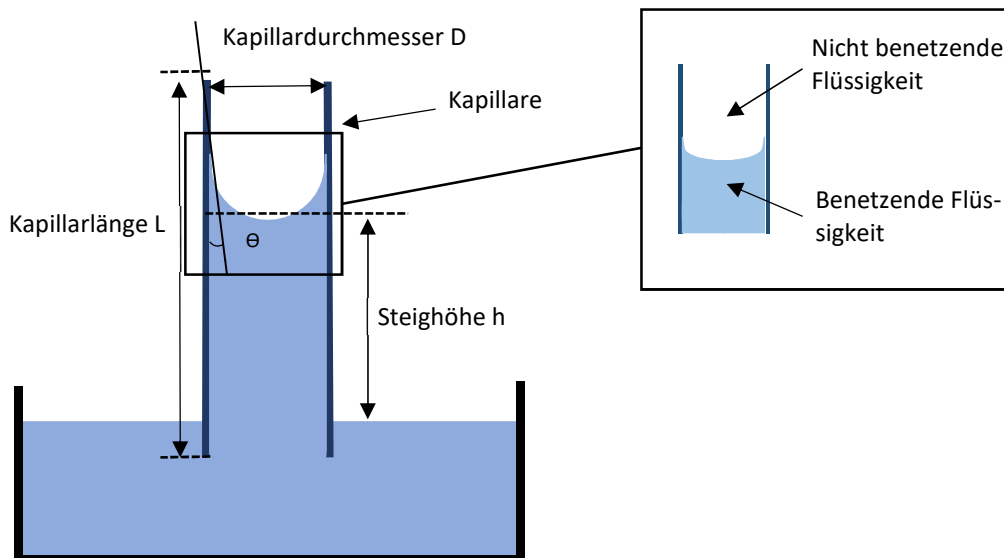


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Steigverhaltens einer benetzenden Flüssigkeit in einer Kapillare.

Das Eindringen einer Flüssigkeit in die Pore geschieht spontan auf Grund eines Kapillardruckunterschieds zwischen einer benetzenden Flüssigkeit und einer nicht benetzenden Flüssigkeit (Luft in Kapillare). Beim ersten Kontakt einer Flüssigkeitsfront auf die Kapillare entsteht ein partielles Vakuum

- dies induziert einen Kapillardruck. Der Kapillardruck p_c in einer Kapillare wird über die Young-Laplace Gleichung beschrieben (Gleichung 2):

$$p_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \quad (2)$$

Sowohl der Kapillardruck als auch der Unterschied zwischen der Oberflächenspannung des Fluids und der Oberflächenenergie der Kapillare bilden die Kapillarkraft. Dies ist die Triebkraft der Penetration einer Flüssigkeit in eine Kapillare⁵⁶. Die zeitabhängige Penetration einer Flüssigkeit in ein poröses Medium wurde von den Forschern Lucas und Washburn 1918 und 1920 analysiert^{57,58}. Die entsprechende Lucas-Washburn Gleichung kombiniert die Young-Laplace Gleichung mit der Hagen-Poiseuille Gleichung (Gleichung 3), die den Volumenstrom V einer Flüssigkeit bei einer laminaren stationären Strömung in einem Rohr beschreibt. Der Volumenstrom \dot{V} ist proportional zu der Druckdifferenz als auch zu dem Rohrradius R und umgekehrt proportional zur Viskosität η des Fluids und der Rohrlänge h .

$$\dot{V} = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta h} \quad (3)$$

Der Volumenstrom kann ebenso über die differenzielle Steiggeschwindigkeit dh/dt pro durchströmter Fläche πR^2 einer Kapillare ausgedrückt werden (Gleichung 4).

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \pi R^2 \frac{dh}{dt} \quad (4)$$

Durch das Einsetzen der Gleichung 4 in Gleichung 3 ergibt sich Gleichung 5:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R^2 \Delta p}{8\eta h(t)} \quad (5)$$

Aus der Gleichung 5 folgt, dass die differenzielle Steiggeschwindigkeit dh/dt durch die Druckdifferenz Δp bzw. der oben beschriebenen Kapillarkraft p_c begünstigt wird, jedoch von der Viskosität η und der

zurückgelegten Strecke $h(t)$ der Flüssigkeit in der Kapillare gehemmt wird. Das Integral der Young-Laplace Gleichung in Gleichung 5 ergibt die Steiggeschwindigkeit in einer Kapillare (Gleichung 6):

$$\frac{dh}{dt} = \frac{R\sigma \cos \theta}{4\eta h(t)} \quad (6)$$

Die Lösung des Integrals der Gleichung 6 folgt zur entsprechenden Lucas-Washburn Gleichung^{57,58} (Gleichung 7):

$$\frac{h(t)^2}{t} = \frac{R\sigma \cos \theta}{2\eta} \quad \text{bzw.} \quad h(t) = \sqrt{\frac{R\sigma \cos \theta t}{2\eta}} \quad (7)$$

Der graphische Verlauf der Penetrationstiefe $h(t)$ gegen \sqrt{t} verläuft linear. Über die Steigung der Geraden kann die Geschwindigkeit der Penetration eines Fluids in ein Papiergefüge ermittelt werden. Die Rolle der Penetrationsgeschwindigkeit im Mechanismus der Hohlraumbildung im Imprägnier- und Verpressungsprozess wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

1.4.2 Hohlraumbildung nach der Verpressung

Die Bildung von Hohlräumen nach der Verpressung von imprägnierten Composite Materialien wurde in der Vergangenheit detailliert im Bereich des Liquid Composite Molding untersucht. In Abschnitt 1.3.1 wurden die einzelnen Prozessschritte (Abbildung 11) anschaulich dargestellt. Im LCM-Verfahren werden überwiegend glasfaserverstärkte gewebte Textilien verwendet. Diese besitzen i.d.R. zwei Arten von Hohlräumen: Hohlraum an den Kreuzungspunkten zwischen vier Faserbündeln und Poren innerhalb eines Faserbündels (Abbildung 18). Gewebte Faserbündel zeichnen sich durch eine heterogene Struktur aus. Aus diesem Grund ist während der Harzinfiltration die Verteilung des Harzes im und am Material inhomogen. An der Harzfront wird Luft entweder stationär und / oder mobil eingeschlossen. Diese entstandenen Luftblasen können nach dem LCM-Verfahren nur teilweise reduziert werden.

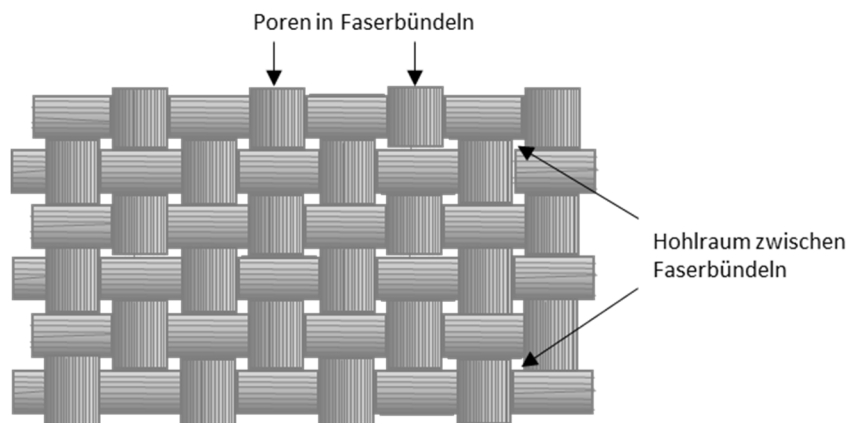


Abbildung 18: Darstellung der Hohlräume in einem gewebten Textil.

Die hierbei entstehenden Defekte führen zur Senkung der mechanischen Eigenschaften wie beispielsweise die Biegesteifigkeit, die Druckfestigkeit und die interlaminare Scherfestigkeit des Composites⁵⁹⁻⁶⁴. Aus diesem Grund ist es von fundamentaler Bedeutung den Mechanismus der Hohlraumbildung beim Imprägnier- und Verpressungsprozess zu verstehen, um sowohl mechanische als auch optische Eigenschaften eines faserverstärkten Composites zu verbessern.

In Abbildung 19 sind die drei häufigsten Defekte im fertigen Composite dargestellt: Trockene Stellen (oben), sphärische Luftblasen zwischen Faserbündeln (unten links) und zylinderförmige Hohlräume in den Faserbündeln (unten rechts).

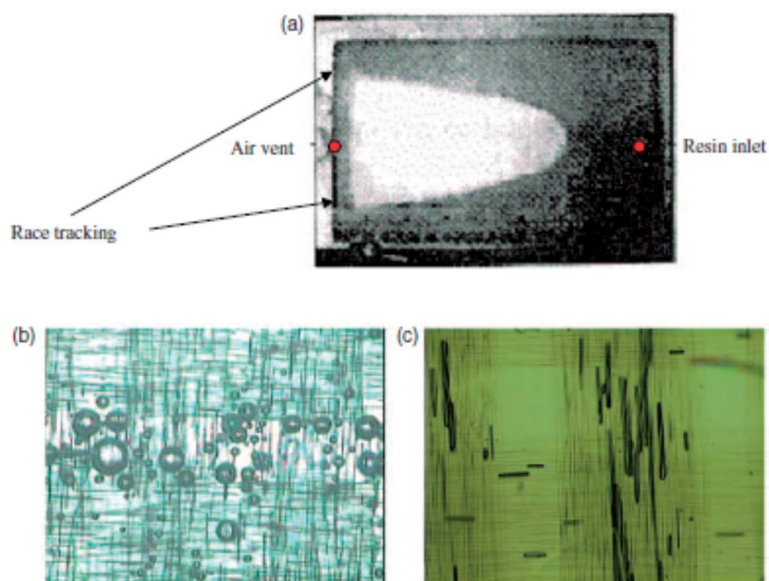


Abbildung 19: Auftretende Defekte im LCM-Prozess: (a) Trockene Stellen, (b) sphärische Hohlräume zwischen Faserbündeln und (c) zylindrische Hohlräume innerhalb der Faserbündeln⁶⁵.

Als „trockene Stellen“ werden Bereiche bezeichnet in denen das Harz in keinen Kontakt mit dem Textil getreten ist. Diese nicht imprägnierten Bereiche können z. B. durch eine vorzeitige Gelbildung von Seiten des Harzes entstehen, durch eine Überlappung von multiplen Fließfronten, die folglich zu einem Lufteinschluss führen oder durch eine heterogene Permeabilität im Textil. Die beiden weiteren Defekte entstehen auf Grund der Mikrostruktur des Textils. Wie in Abbildung 18 dargestellt, besitzt das glasfaserverstärkte gewebte Material in seiner Mikrostruktur zwei Arten von Hohlräumen, zum einem aus Hohlräumen zwischen Faserbündeln (diese werden in der Literatur als Makrohohlräume bezeichnet) zum anderen aus Hohlräumen in den Faserbündeln (Mikrohohlräume)⁶⁶⁻⁶⁸. In den Faserbündeln, die aus einzelnen Faserfilamenten bestehen, ist der Transport des Harzes in die Mikroporen abhängig von dem Kapillardruck. Der Harzfluß zwischen den Faserbündeln wird hingegen von der hydrodynamischen Kraft gesteuert. Ist die hydrodynamische Kraft größer als die Kapillarkraft, entstehen Mikrohohlräume in den Faserbündeln. Dominiert hingegen die Kapillarkraft über der hydrodynamischen Kraft bilden sich Makrohohlräume (Abbildung 20).

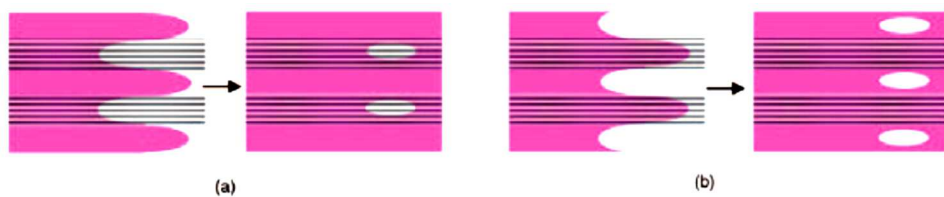


Abbildung 20: Mechanismus der Hohlräumbildung: (a) Harzfluss zwischen Faserbündeln wird begünstigt (Hohlraum in Faserbündeln), (b) Harzfluss in den Faserbündeln wird begünstigt (Hohlraum zwischen Faserbündeln)⁶⁵.

Die wechselseitige Beziehung zwischen dem Harzfluss in die Faserbündel und zwischen den Faserbündeln bestimmt die Art der Hohlräumbildung im Composite. In der Literatur wird dies über die dimensionslose Kapillarzahl Ca beschrieben⁶⁹⁻⁷¹. Die Kapillarzahl ist das Verhältnis zwischen dem viskosen Fluss und der Kapillarkraft (Gleichung 8).

$$Ca = \frac{\eta v}{\sigma \cos(\theta)} = \frac{\text{viskoser Fluss}}{\text{kapillarer Fluss}} \quad (8)$$

Die Kapillarzahl Ca ist sowohl abhängig von der Viskosität η , der Oberflächenspannung σ und der Penetrationsgeschwindigkeit v des Fluids, als auch vom Kontaktwinkel θ , welcher – ebenso wie die Penetrationsgeschwindigkeit - die wechselseitige Beziehung zwischen Fluid und Festkörper darstellt. In der Arbeit von N. Rohatgi et al. wird über das LCM-Verfahren eine glasfaserverstärkte Matte mit unterschiedlichen Fluiden imprägniert und verpresst⁷¹. Sie fanden einen Zusammenhang zwischen

dem volumetrischen Gehalt an Hohlräumen im fertigen Composite und der Kapillarzahl (Abbildung 21)⁷¹.

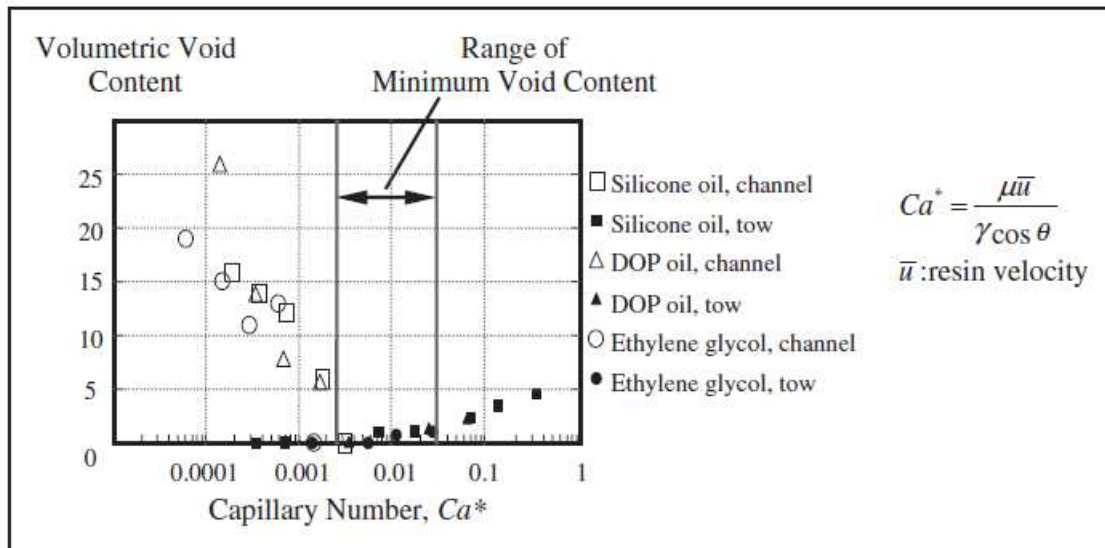


Abbildung 21: Graphische Darstellung des volumetrischen Anteils der Hohlräume im Composite gegen die Kapillarzahl Ca^* .

Der graphische Verlauf ist in Abbildung 21 in drei Bereiche gegliedert. Im ersten Bereich nimmt der Hohlraumanteil im Composite mit steigender Kapillarzahl rasant ab. Die negative Steigung resultiert daraus, dass bei geringer Kapillarzahl die Penetrationsgeschwindigkeit niedrig ist. Durch die geringe Fließgeschwindigkeit ist die Kontaktzeit des Harzes an den Faserbündeln ausreichend, so dass die Kapillarkraft begünstigt wird und somit die Poren innerhalb der Faserbündel gefüllt werden. Es entstehen Makrohohlräume zwischen Faserbündeln, die mit steigender Fließgeschwindigkeit herabgesetzt werden. Im zweiten Bereich wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, indem der viskose Fluss gleich dem Kapillarfluss ist. In diesem Zustand werden die Hohlräume in der glasfaserverstärkten Matte gleichermaßen befüllt und es wird ein Minimum im Hohlraumanteil im fertigen Composite erreicht. Im dritten Bereich steigt der Hohlraumanteil im fertigen Composite mit steigender Kapillarzahl an. Hierbei kommt es zur Bildung von Mikrohohlräumen auf Grund der hohen Fließgeschwindigkeit des Harzes im Textil. Bei hoher Penetrationsgeschwindigkeit wird der Fluss zwischen den Faserbündeln begünstigt und es kommt zum Einschluss von Luftblasen zwischen einzelnen Faserfilamenten im Faserbündel. Aus den Forschungsergebnissen lässt sich vermuten, dass es im System Harz und Textilien eine „optimale Kapillarzahl“ existiert, die zu einem minimalen Hohlraumgehalt im fertigen

Composite führt. Diese optimale Kapillarzahl ist kontrollierbar über die „optimale Penetrationsgeschwindigkeit“ des Harzes ins Textil^{65-67,69-72}.

Während für textile Werkstoffe empirisch der zuvor diskutierte Zusammenhang bereits in ersten Arbeiten gefunden wurde, ist dies für Papiermaterialien bisher nicht untersucht worden. Das heißt, bis heute ist nicht verstanden, ob man über das „Kapillarzahlmmodell“ auch für das Imprägnieren von Papieren, wie zum Beispiel die zuvor ausgeführten Overlay- und Dekorpapiere bei Laminaten, analog verwenden kann, um „optimale Befüllungen“ und „optimale Penetrationsgeschwindigkeiten“ zu verstehen und im Idealfall vorausszusagen.

2 Ziele und Strategie

Bei der Herstellung von Laminaten über das Low Pressure Laminate (LPL) Verfahren kann die Oberfläche des Materials trüb wirken, so dass die Optik des darunterliegenden Dekors an der Oberfläche des Laminats ebenfalls als trüb wahrgenommen wird. Dies hat zur Folge, dass die Qualität dieser Laminats herabgesetzt wird und damit beispielsweise die Reklamationsquote steigt, was heute für viele Laminathersteller ein signifikantes Problem darstellt. Ein möglicher Schlüssel zur Reduzierung des Problems ist ein besseres Verständnis der Abläufe bei der Imprägnierung von Overlaypapieren mit Imprägnierharzen und das Verpressen solcher Imprägnate. Mit der Wechselwirkung zwischen MF-Harzen und Overlaypapieren beschäftigt sich die vorliegende Arbeit. Im Folgenden werden die Ziele (Kapitel 2.1) und die Strategie (Kapitel 2.2) zur Erreichung des Ziels dargestellt.

2.1 Ziele

In der vorliegenden Arbeit soll aus diesem Grund die Wechselwirkung zwischen einer Harzdispersion und einem Papier bei der Imprägnierung und der nachgeschalteten Verpressung zur Bildung von Faserbundwerkstoffe (FVW) untersucht werden, um die Hintergründe der optischen Defekte zu ermitteln (Abbildung 22).

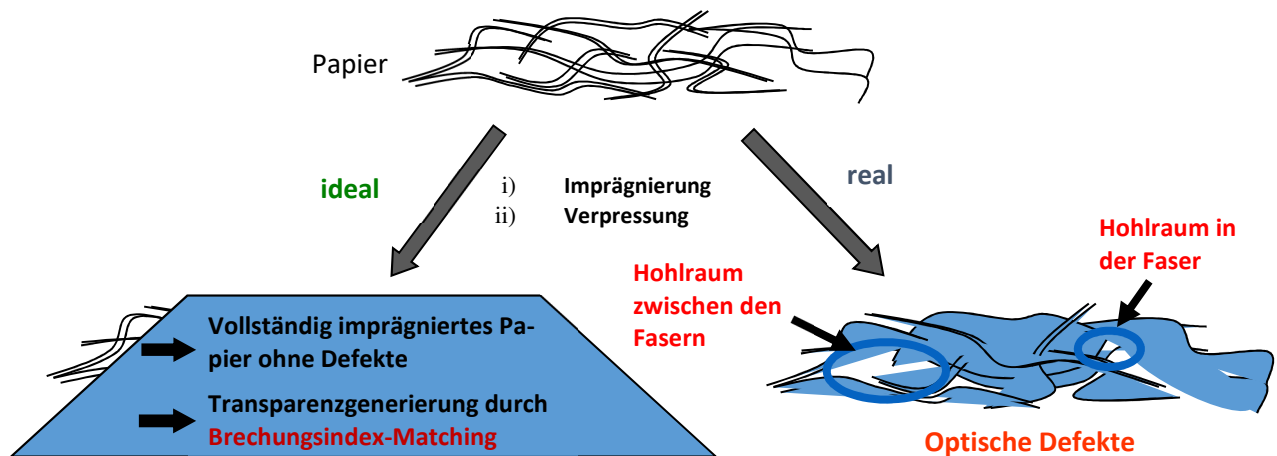


Abbildung 22: Imprägnierung und Verpressung von Papier-Harz-Verbindungen führen im Idealfall zu einem transparenten Produkt. Ist jedoch der Kontakt zwischen Papier und Harz fehlerhaft, kommt es zu Fehlstellen im Papier-Harz-Verbund. Es wird vermutet, dass die Defekte hervorgerufen werden durch Hohlräume zwischen Fasern und / oder Hohlräume in der Faser.

Wie in Kapitel 1.4.2 beschrieben, resultieren die optischen Defekte in Faserverbundwerkstoffen (FVW) aus der Bildung von Hohlräumen im Faser-Matrix-Composite. Die Resultate und Ableitungen der Hohlraumbildung im Liquid Composite Molding Verfahren, die für die Wechselwirkung zwischen gewebten Faserbündeln und Harzen gelten, werden für vorliegenden Arbeit als Grundlage dienen und geschaut ob diese Ergebnisse auf ein Faservlies/Harz-System ebenfalls anwendbar sind. Es soll ermittelt werden, ob die Wechselwirkungseigenschaften zwischen Fasern und Harzen ein ähnliches Verhalten vorliegt, wie zwischen einem gewebten Faserbündel und einem Harz.

Ziel der Arbeit ist es über ein besseres Verständnis der Wechselwirkungseigenschaften zwischen einem Papier und einer Harzdispersion die signifikanten Einflussfaktoren zur Minimierung der optischen Defekte zu ermitteln. Dies beinhaltet die Untersuchung:

- (i) des Penetrationsverhaltens von Harzen in das Papiergefüge,
- (ii) des Mechanismus der Hohlraumbildung in den einzelnen Prozessschritten, und
- (iii) der Signifikanz der Papier- und Papiermaschinenparameter auf die Hohlraumbildung des Endprodukts

Durch die wissenschaftliche Untersuchung der einzelnen Teilschritte (i) – (iii) können im Idealfall Ansätze gefunden werden, um die Zahl von Hohlräume im Laminat zu minimieren. Dies kann sowohl zur Senkung von Reklamationen als auch zur Optimierung der Papierrezeptur - beispielsweise durch Einsatz preiswerterer Faserrohstoffe - führen. In Abbildung 23 werden die einzelnen Einflussfaktoren für die Untersuchung des Penetrationsverhaltens und des LPL-Verfahrens, die in der vorliegenden Arbeit näher geprüft werden, aufgezeigt. Zur Untersuchung des Penetrationsverhaltens von Harzdispersionen ins Overlaypapier soll der Einfluss der Papierzusammensetzung bzw. der Faserstoffvorbehandlung, der Einfluss der Papierherstellung und die Penetrationsgeschwindigkeit auf die Wechselwirkung (WW) zwischen Faser und Harz ermittelt werden. In Bezug auf die Papierrezeptur sollen die Faktoren Fasertyp, flächenbezogene Masse des Papiers, Anteil an Nassfestmittel (NFM), Mahlgrad des Faserstoffs, Schnittwinkel im Refiner und zusätzliche Additive näher untersucht werden. Im Papierherstellungsprozess soll der Einfluss der Trocknung, der Satinage und der Pressenpartie auf die Interaktion zwischen Papier und Fluid bei der Imprägnierung gleichermaßen analysiert werden. Aus der Zusammensetzung des Papiers und dessen Herstellungsprozess resultieren definierte Papiereigenschaften wie Oberflächenenergie, Porosität, Dichte und Porenvolumen, die ebenfalls als Parameter zur Einflussnahme des Hohlraumanteils im Imprägnat als auch im fertigen Endprodukt Laminat in Betracht gezogen werden sollen. Zur Untersuchung des Hohlraumanteils im verpressten Laminat sollen als Einflussfaktoren neben den Papiereigenschaften die Penetrationsgeschwindigkeit berücksichtigt werden.

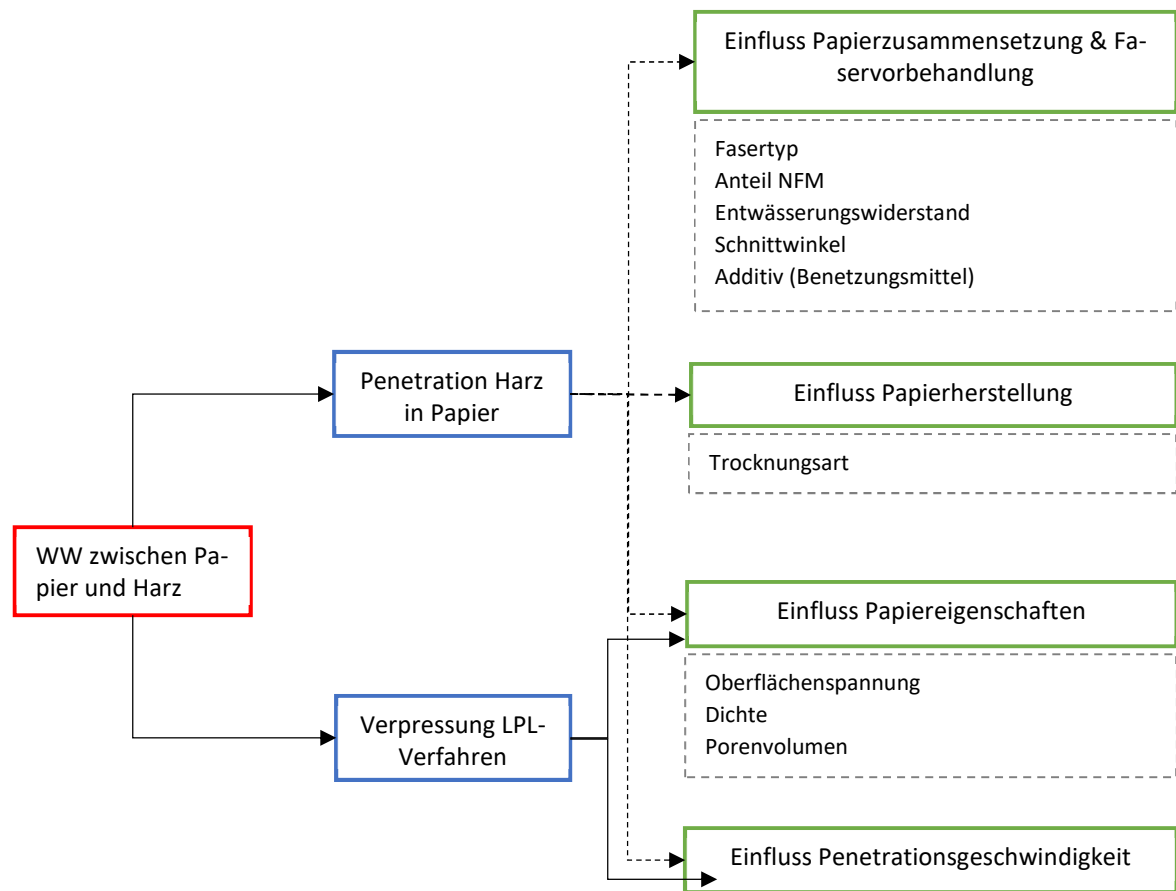


Abbildung 23: Ziele der vorliegenden Arbeit.

2.2 Strategie

Die Strategie zur Erreichung des Ziels wird in Abbildung 24 dargestellt. Zur Charakterisierung des Penetrationsverhaltens soll die Penetrationsgeschwindigkeit des Harzes ins Papiergefüge ermittelt werden. Dieser hängt nach der Lucas-Washburn-Gleichung (Gleichung 7) unter anderem vom Porenradius bzw. Porenvolumen des Papiers, der Viskosität des Fluids und der Oberflächenspannung von Papier und Fluid ab. Die Papiereigenschaften werden durch die Papierzusammensetzung und dem Herstellungsprozess bestimmt. Aus diesem Grund sollen in der vorliegenden Arbeit an einer Versuchspapiermaschine Papiere mit variierender Papierzusammensetzung produziert werden. Hierbei sollen Papiere mit einem Langfaseranteil von 100, 70 und 60 % hergestellt werden. Im Allgemeinen werden Kurzfasern hinzugefügt, um die Blattformation zu verbessern. Das Overlaypapier besteht neben der Hauptkomponente Zellstoff aus geringen Teilen an Nassfestmittel (NFM). Dieses stärkt die

Festigkeitseigenschaften des Papiers im nassen Zustand und könnte die Oberflächenenergie des Papiers beeinflussen. In der Arbeit soll ein NFM-Anteil (ein Melaminformaldehyd Nassfestmittel) von zwei, vier und sechs Prozent untersucht werden. Die Dichte und das Porenvolumen des Papiers werden durch den Mahlgrad, den verwendeten Schnittwinkel bei der Mahlung des Zellstoffs und der flächenbezogenen Masse des Papiers beeinflusst. Der Zellstoff soll vor der Papierherstellung auf einen Entwässerungswiderstand von 16 bzw. 23 Schopper-Riegler gemahlen werden, sowohl schneidend (Schnittwinkel von 10°) als auch fibrillierend (Schnittwinkel von 60°). Nach der Zusammensetzung des Papiers soll die Trocknung im Herstellungsprozess des Overlaypapiers untersucht werden. Die Trocknung des feuchten Faservlieses soll über eine Kontakt- oder einer Durchströmtrocknung erfolgen.

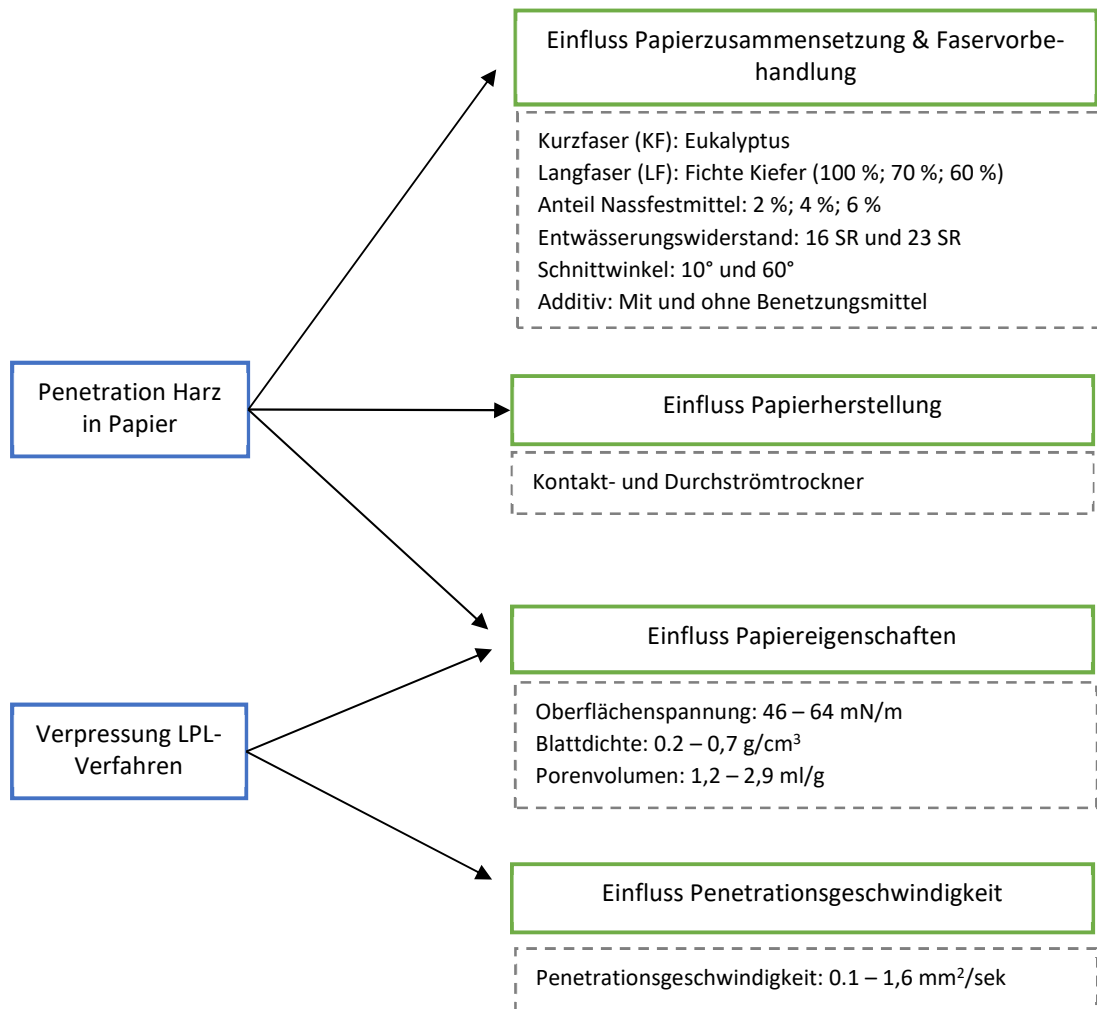


Abbildung 24: Strategien zur Erlangung des Ziels.

3 Methoden

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Analysemethoden, die in der Arbeit angewendet wurden, vorgestellt. In Kapitel 3.1 werden Prüfmethode, die unter standardisierter Norm durchgeführt wurden, tabellarisch aufgelistet. Die Kapiteln 3.1 – 3.3 beschäftigen sich mit der Charakterisierung der Papier- und Harzeigenschaften, wie die Oberflächenspannung und das Porenvolumen. Die Ermittlung der Penetrationsgeschwindigkeit erfolgt über zwei Methoden: der Bristow-Wheel-Methode (Kapitel 3.4) und der modifizierten Saughöhemethode nach Klemm (Kapitel 3.5). Nach der Herstellung der Papiere (Kapitel 4.1) werden diese imprägniert (Kapitel 3.6) und über das LPL-Verfahren verpresst (Kapitel 3.7). Am Ende dieses Kapitels wird das Verfahren zur quantitativen Analyse der Hohlräume im Laminat mit dem Digitalen Optischen Mess- und Analyse System (DOMAS) Modul „Scheuertest“ erläutert (Kapitel 3.8).

3.1 Quecksilberporosimetrie

Die Analysemethode Quecksilberporosimetrie wird zur Bestimmung der Porengrößenverteilung von Papieren verwendet. Das Grundprinzip ist, dass Quecksilber, als nicht benetzende Flüssigkeit, mit den meisten Papieren einen Kontaktwinkel von circa 140° bildet. Somit gelangt Quecksilber nur in die Papierporen über einen externen Zwang (Druck). Den Zusammenhang zwischen einem angelegten Druck p , der Oberflächenspannung von Quecksilber σ , dem Kontaktwinkel θ und dem Porendurchmesser d_p erkannte Washburn 1921 (Gleichung 9) und fasste ihn in folgender Gleichung zusammen:

$$d_p = - \frac{4\sigma \cos \theta}{p} \quad (9)$$

Der schematische Aufbau und das Wirkprinzip dieser Methode werden in Abbildung 25 dargestellt. Bei der Quecksilberporosimetrie wird unter definierten veränderten Druckverhältnissen Quecksilber in die Poren der Papiere intrudiert. Abhängig von dem angelegten Druck wurden Poren mit unterschiedlichen Radien gefüllt. Das dabei verbrauchte Quecksilber spiegelt das Volumen der Pore wider. Durch diese Messungen war es demzufolge möglich, sowohl die verschiedenen Radien der Poren als auch deren Volumen zu analysieren⁷³⁻⁷⁵. In Abbildung 26 ist ein Chromatogramm einer Quecksilberporosimetrie Messung für ein Dekorpapier dargestellt. Für die Auswertung wird der Porenradius R gegen die Menge an eingedrungenen Quecksilber pro Masse des Papiers aufgetragen. Die schwarze Linie ist die durchgeführte Messung. Die rote Linie entspricht dem Integral des Kurvenverlaufs. In der Abbildung sind vier Signale erkennbar, wobei jedes dieser Signale eine Art von Pore im Dekorpapier entspricht. Das erste Signal bei einem Porenradius $< 0,5 \mu\text{m}$ ist ein Füllmittel des Dekorpapiers.

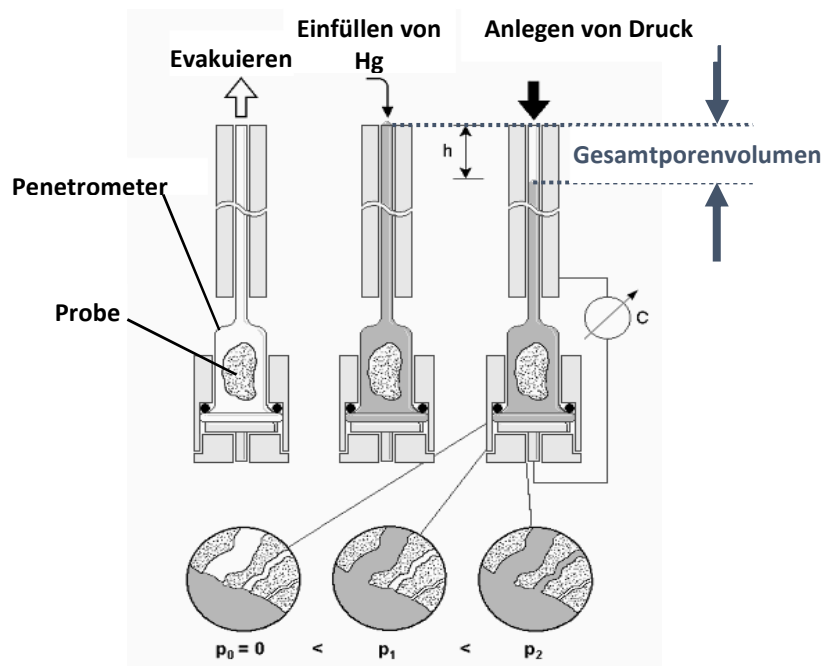


Abbildung 25: Schematischer Aufbau und Wirkprinzip der Quecksilberporosimetrie zur Bestimmung des Porenvolumens von Papieren.

Das zweite Signal bei einem Porenradius von 1 - 5 μm ist das Lumen einer Faser. Das Eindringen von Quecksilber in Poren, die einen Porenradius von $>10 \mu\text{m}$ besitzen, entsprechen Zwischenfaserporen. Das vierte Signal resultiert aus dem Befüllen von Hohlräumen zwischen einzelnen Dekorpapierproben im Probenraum. Zur Bestimmung des Porenvolumens wird das Integral der einzelnen Signale separat ermittelt.

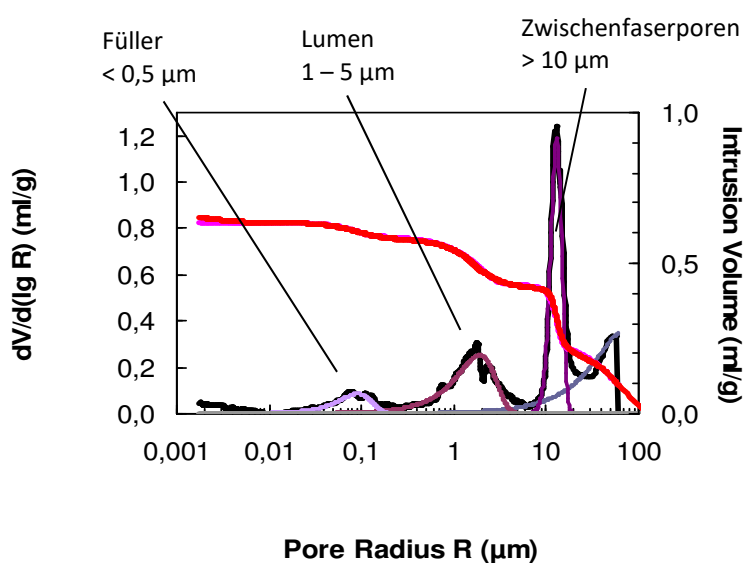


Abbildung 26: Auswertungsdiagramm eines Dekorpapiers mittels Quecksilberporosimetrie.

3.2 Oberflächenspannung des Rohpapiers

Die Oberflächenspannung kann als Maß für das Benetzungsverhalten herangezogen werden. Sie wurde über die dynamische Dampfsorption mit Oktandampf (Molmasse von 114,23 g/mol, Oberflächenspannung von 21,3 mN/m) an einem Dynamic Vapor Sorption (DVS) Advantage der Fa. Surface Measurement Systems Ltd. bestimmt. Der Messaufbau ist in Abbildung 27 schematisch dargestellt⁷⁶. Der Aufbau steht aus einem Stickstoffreservoir, einem Feuchtgenerator, einer Waage und einem Computer.

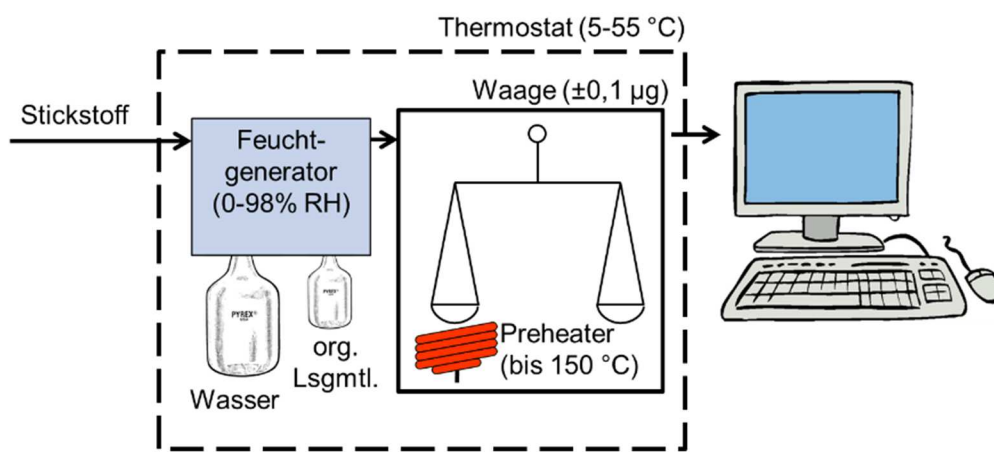


Abbildung 27: Schematischer Messaufbau der DVS Advantage⁷⁷.

Die Ermittlung der Oberflächenspannung mittels DVS erfolgte in drei Schritten:

1. die Ermittlung der BET-Oberfläche des Overlaypapiers [m^2/g],
2. die Ermittlung des sogenannten equilibrium spreading pressure π_e [mN/m] und
3. die Ermittlung der Oberflächenspannung des Overlaypapiers [mN/m].

Eine Papierprobe mit einem Gewicht von 100 mg wurde auf eine Waage positioniert und mit Oktandampf versetzt. Während der Messung wurde die Masseänderung der Probe während der Ad- und Desorption bei unterschiedlichen relativen Feuchten gemessen. Über die erhaltene Adsorption- und Desorptionsisothermen (Abbildung 28) wurde zunächst die BET-Oberfläche ermittelt⁷⁶.

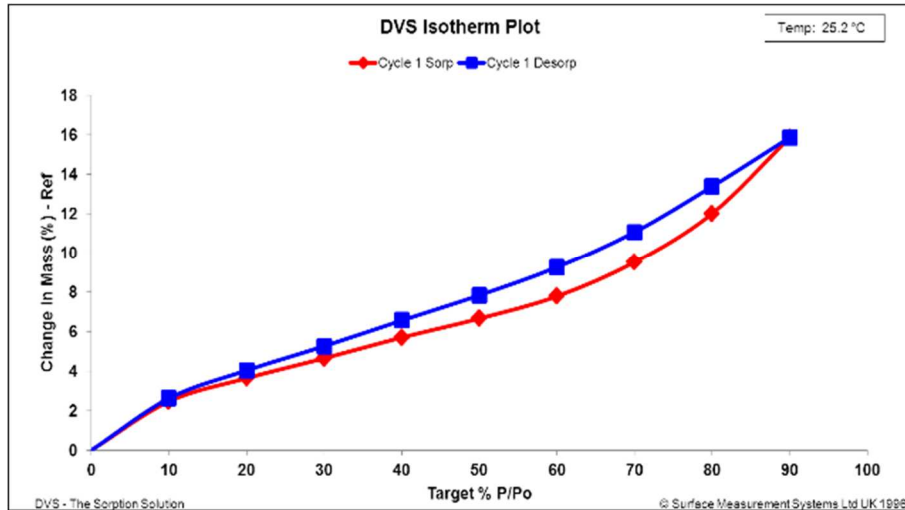


Abbildung 28: DVS Isotherme: Graphische Auftragung der Masseänderung gegen die relative Feuchte⁷⁷.

Als Grundlage zur Ermittlung der BET-Oberfläche wurde Gleichung 10 herangezogen⁷⁶⁻⁷⁹.

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{x}{1-x} = \frac{c-1}{cV_m} \cdot x + \frac{1}{cV_m} \quad (10)$$

V ist der Anteil an adsorbierten Oktan, V_m ist der Anteil an adsorbierten Oktan an der Oberfläche im Fall einer Monolage, x ist der Partialdampfdruck des Oktans an der Oberfläche und c ist eine Konstante. Die graphische Auftragung des Terms $(1/V) \cdot (x/(1-x))$ gegen x ergibt einen linearen Verlauf (Abbildung 29). Aus dem Achsenabschnitt b lässt sich das absorbierte Volumen an Oktan im Fall einer Monoschicht an der Papieroberfläche V_m und die Konstante c ermitteln.

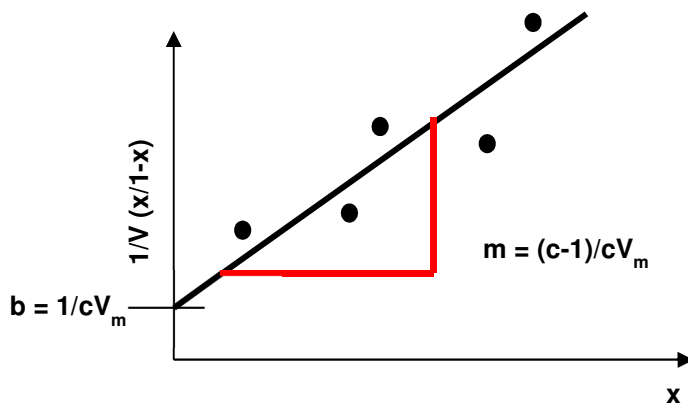


Abbildung 29: Schematische graphische Auftragung des Terms $(1/V) \cdot (x/(1-x))$ gegen x zur Ermittlung der BET-Oberfläche.

Im zweiten Schritt wurde der sogenannte equilibrium spreading pressure π_e berechnet. Der equilibrium spreading pressure beschreibt die Änderung der Oberflächenenergie eines Feststoffs während der Anlagerung von Oktandampf an der Oberfläche des Feststoffs. Dieser Faktor wird anhand Gleichung 11 errechnet und ist eine Funktion der Gesamtmenge an adsorbierten Oktanmolekülen an der Festkörperoberfläche Θ , der spezifischen Oberfläche σ und dem Partialdruck p ⁷⁶⁻⁷⁹.

$$\pi_e = \frac{RT}{\sigma} \int \Theta d \ln p \quad (11)$$

Anschließend wurde mittels mathematischer Anpassung die spezifische Oberflächenspannung der Probe berechnet.

3.3 Oberflächenspannung der Harzdispersionen

Die Oberflächenspannung kann als Maß für das Benetzungsverhalten herangezogen werden. Sie wurde über die Blasendruckmethode mit dem Tensiometer-SITA Messtechnik science line t60 bestimmt. Dabei werden aus einer Kapillare, mit definiertem Durchmesser, Luftbläschen in der Harzdispersion erzeugt. Der maximale Innendruck der Bläschen p_{\max} stellt sich ein, wenn er den Kapillardurchmesser erreicht und eine halbkugelförmige Gestalt besitzt. Diese hängt mit der Oberflächenspannung σ über die Gleichung 12 zusammen. Die Oberflächenspannung berechnet sich wie folgt:

$$\sigma = \frac{(p_{\max} - p_0) \cdot r}{2} \quad (12)$$

Dabei ist p_0 der hydrostatische Druck in der Kapillare und r der Kapillardurchmesser.

3.4 Bristow-Wheel-Methode

Mit Hilfe des Bristow-Absorptionstestes kann der zeitliche Verlauf der Absorption von Flüssigkeit in Papier bestimmt werden. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 30 dargestellt.

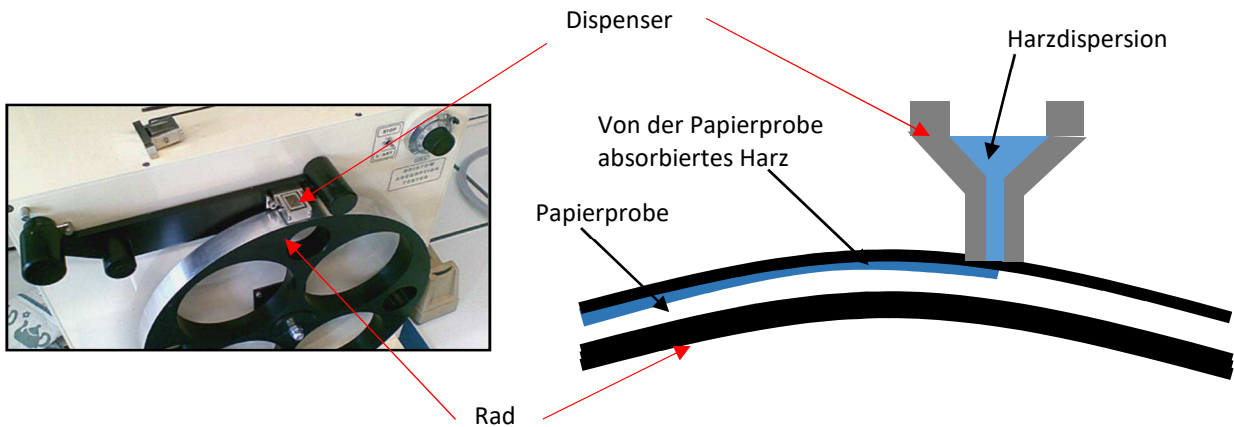


Abbildung 30: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Bristow-Wheel-Absorptionstester.

Die Papierprobe wurde auf einem rotierenden Rad fixiert. Eine definierte Flüssigkeitsmenge wurde in den Dispenser gefüllt und anschließend zur Flüssigkeitsabgabe über die Probe positioniert. Während der Messung dringt die Flüssigkeit durch einen Spalt im Boden des Behälters in das Papier ein. Abhängig von der Drehgeschwindigkeit des Zylinders werden unterschiedlich große Flächen benetzt. Zur Spezifizierung der allgemeinen Lucas-Washburn Gleichung (Gleichung 7) für die Penetration von Fluiden in ein Ensemble aus zylindrischen Kapillaren, wird das Volumen V von N zylindrischen Poren pro Fläche A (Gleichung 13)

$$V(t) = \pi \cdot \frac{N}{A} \cdot \sqrt{\frac{\sigma \cdot t \cdot \cos\theta \cdot R^5}{2\eta}} \quad (13)$$

verwendet, wobei der Term N/A über das Porenvolumen V_{pore} beschrieben werden kann (Gleichung 14).

$$\frac{N}{V} = \frac{V_{pore} \cdot m_A}{\pi \cdot R^2 \cdot l} \quad (14)$$

Durch das Einsetzen von Gleichung 14 in Gleichung 13 wird die Lucas-Washburn Gleichung für ein Ensemble aus Kapillaren, welches die Struktur eines Papiergefüges idealisiert beschreibt, gewonnen (Gleichung 15):

$$V(t) = \frac{V_{Pore} \cdot m_A}{l} \cdot \sqrt{\frac{\sigma \cdot \cos\theta \cdot R}{2\eta}} \cdot \sqrt{t} \quad \text{oder} \quad V(t) = C_B \cdot \sqrt{t} \quad (15)$$

Bei der graphischen Auftragung des aufgenommenen Flüssigkeitsvolumens $V(t)$ gegen die Wurzel der Zeit \sqrt{t} , wird über die Steigung der Regressionsgeraden die Penetrationsgeschwindigkeit [ml/Vs] (der sogenannte Bristow-Koeffizienten C_B) ermittelt.

3.5 Saughöhe-Methode zur Ermittlung der Penetrationsgeschwindigkeit

Die Saughöhe-Methode dient zur Ermittlung der Penetrationsgeschwindigkeit über den zeitlichen Verlauf einer Flüssigkeitsfront in Längsrichtung des Papiers. Der Messaufbau ist in Abbildung 31 dargestellt. Hierbei wird in einem geschlossenen System, um Verdampfungseffekte des Lösungsmittels auszuschließen, ein Papierstreifen in ein Flüssigkeitsreservoir getaucht. Mit dem Einsatz einer Kamera wurde das Fortschreiten der Flüssigkeit entlang des Papiers in definierten Zeitabständen aufgenommen. In einem Graph wurde die Saughöhe zum Quadrat gegen die Zeit aufgetragen. Nach Lucas-Washburn folgt dies einem linearen Verlauf. Aus der Steigung der Geraden wird die Penetrationsgeschwindigkeit [mm²/s] ermittelt (Abbildung 32).

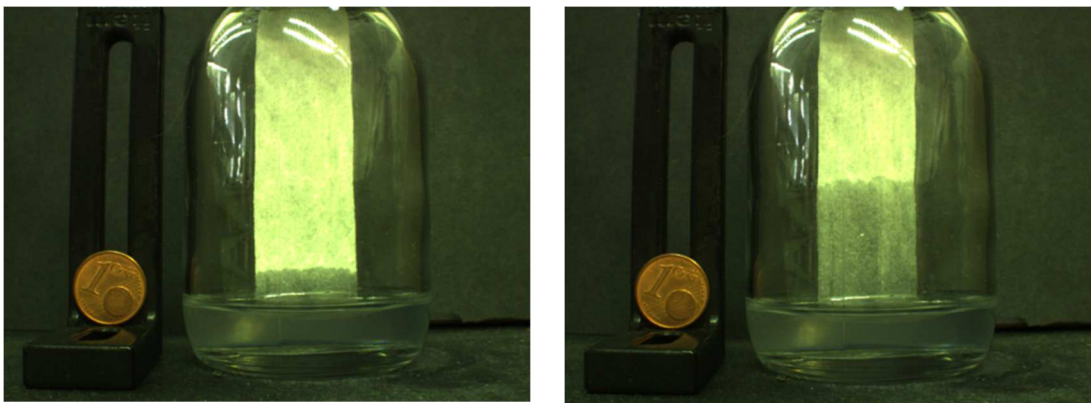


Abbildung 31: Messaufbau Ermittlung der Penetrationsgeschwindigkeit eines Fluids ins Papier.

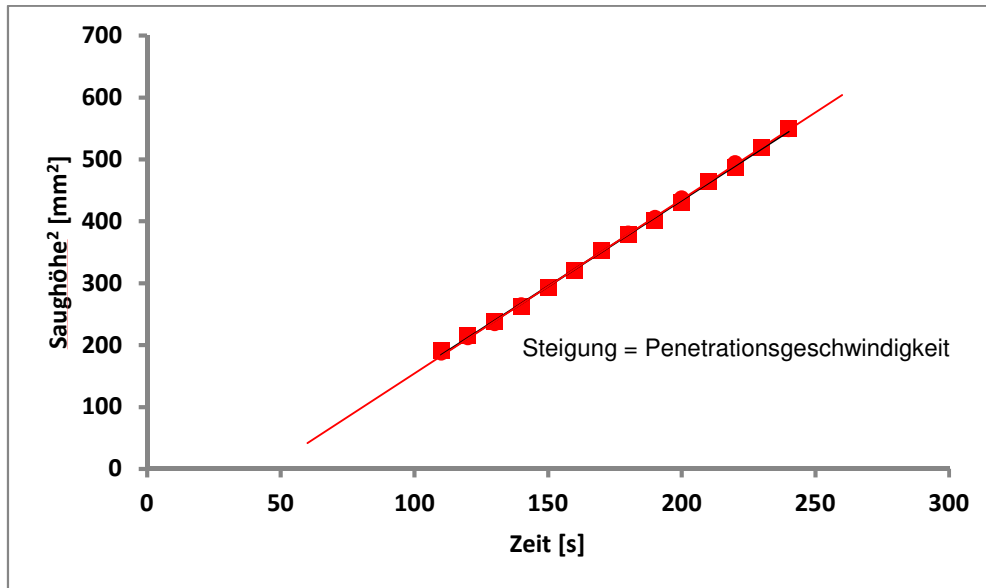


Abbildung 32: Schematische Darstellung zur graphischen Auswertung der Saughöhe-Methode zur Ermittlung der Penetrationsgeschwindigkeit.

3.6 Imprägnierung der Rohpapiere

Alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten Papiermuster wurden über das Verfahren der Tauchimprägnierung mit Harz versetzt. Zur Imprägnierung wird ein Rakelgerät, ein Heizofen, eine Aufhängung für die Papiere, Labor- und Thermohandschuhe sowie einen Timer benötigt. Das Rakelgerät der Firma CHM wird hierfür verwendet. Das Gerät besteht aus einem Motor zum Antrieb der Walzen über ein Fußpedal, eine Rakelwalzenaufnahme, den Rakelwalzen und einer Wanne (Abbildung 33). Hierbei wurden die Papiermuster beidseitig in eine Flüssigkeit eingetaucht. Die überschüssige Flüssigkeit am Papier wurde über zwei Rakelwalzen abgestreift. Das feuchte Imprägnat wurde im Trockenschrank bei 120 °C für 4 min getrocknet.

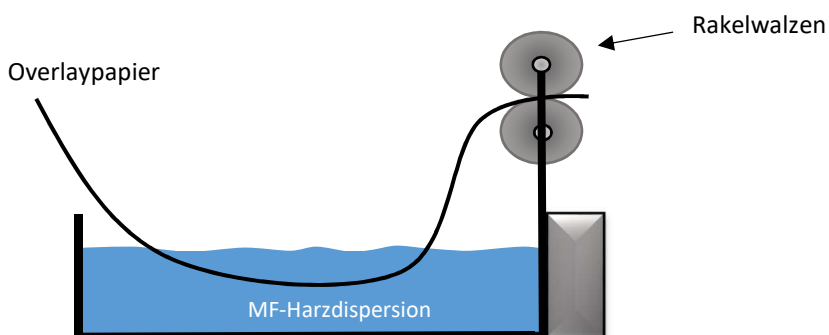


Abbildung 33: Schematischer Aufbau der Tauchimprägnierung.

In Abbildung 34 ist auf der linken Seite die Papierprobe Overlay 2 vor der Imprägnierung auf schwarzem Untergrund abgebildet und auf der rechten Seite nach der Imprägnierung. Die Imprägnierung führt zu einer Steigerung der Transparenz.

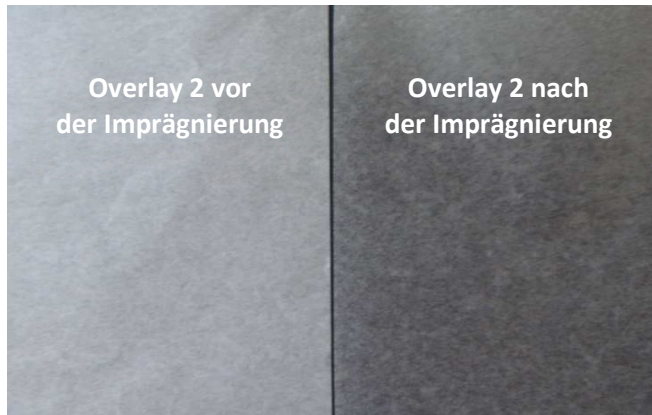


Abbildung 34: Links: Overlay 2 vor der Imprägnierung, rechts: Overlay 2 nach der Imprägnierung unter schwarzem Untergrund.

3.7 Verpressung der Imprägnate im LPL-Verfahren

Die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Imprägnate über das LPL (Low Pressure Laminat) Verfahren wurden in einer Laborpresse LaboPress 300 der Fa. Vogt verpresst (Abbildung 35).

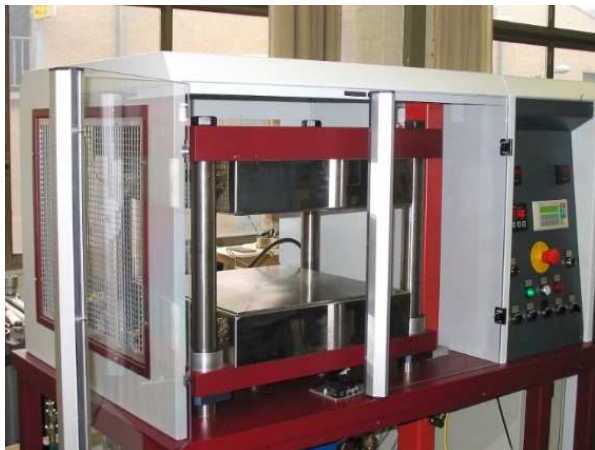


Abbildung 35: LaboPress 300 der Fa. Vogt.

Die Vorgehensweise der Verpressung ist in Abbildung 36 schematisch dargestellt. Die Imprägnate wurden über einer MDF-Platte, einem schwarz imprägnierten Dekorpapier und einem weißen imprägnierten Dekorpapier geschichtet. Das schwarze in harz imprägnierte Dekorpapier dient zur besseren Visualisierung der Defektstellen im Laminat nach dem verpressen. Das weiße harz imprägnierte Dekorpapier wurde als Gegenzug verwendet, damit das Laminat plan ist. Die Schichten wurden bei

einem spezifischen Flächendruck von 250 N/cm^2 , einer Temperatur von 190 °C und einer Presszeit von 35 Sekunden zu einem Faserverbundwerkstoff verpresst.

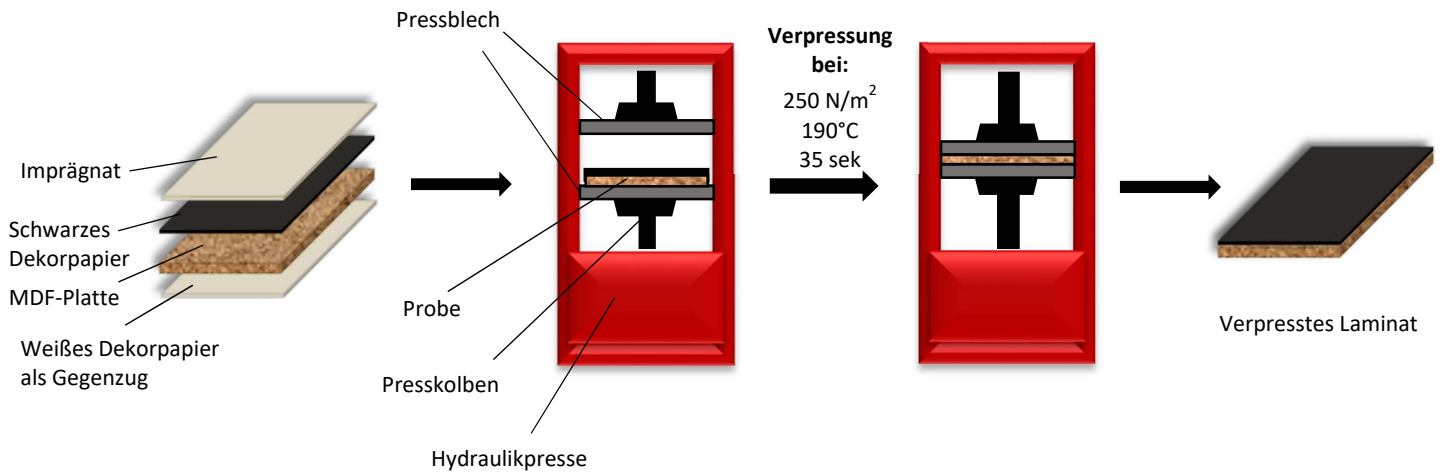


Abbildung 36: schematischer Ablauf der Verpressung des Imprägnats über schwarzem Dekorpapier und MDF-Platte zur Herstellung eines verpressten Laminats.

3.8 Ermittlung der Defektfläche im Laminat

Zur quantitativen Ermittlung der Hohlräume im verpressten Laminat wurde das DOMAS-Modul „Scheuertest“ verwendet. Das Messprinzip des digitalen optischen Mess- und Analyse System (DOMAS) wird in Abbildung 37 schematisch dargestellt. Das Laminat wird auf der Oberfläche eines Scanners gelegt. Der Scanner besteht aus einer Lichtquelle und einer Photodiode. Der Scanvorgang erfolgt im Auflichtmodus bei einer Auflösung von 600 dpi (dots per inch). An jedem Punkt der Probe wird die Reflektion des Lichtes gemessen. Die Intensität der Reflektion wird einem Grauwert zugeordnet. Je höher der Grauwert ist, desto heller ist die analysierte Fläche. Die Häufigkeitsverteilung der Grauwerte in einer Probe wird im Histogramm dargestellt. Für das Modul „Scheuertest“ wurde das Imprägnat über schwarzem Untergrund verpresst. Die Arbeitsschritte werden in Abbildung 38 dargestellt. Nach dem die Probe erfolgreich eingescannt wurde, wird durch Eingabe des Schwellenwertes das Graustufenbild in ein Binärbild transformiert. Der Schwellwert dient zur Unterscheidung zwischen einer Fehlstelle (Anteil an weißen Pixel im Bild) und einer transparenten (dunkler Hintergrund) Fläche. Ist der Grauwert in einem Pixel unterhalb des Schwellwertes, wird dieser Pixel als 0 definiert. Bei Grauwerten oberhalb des Schwellwertes wird der Pixel als 1 definiert. Die Summe aller Punkte im Bild entspricht somit die Fläche der Fehlstellen.

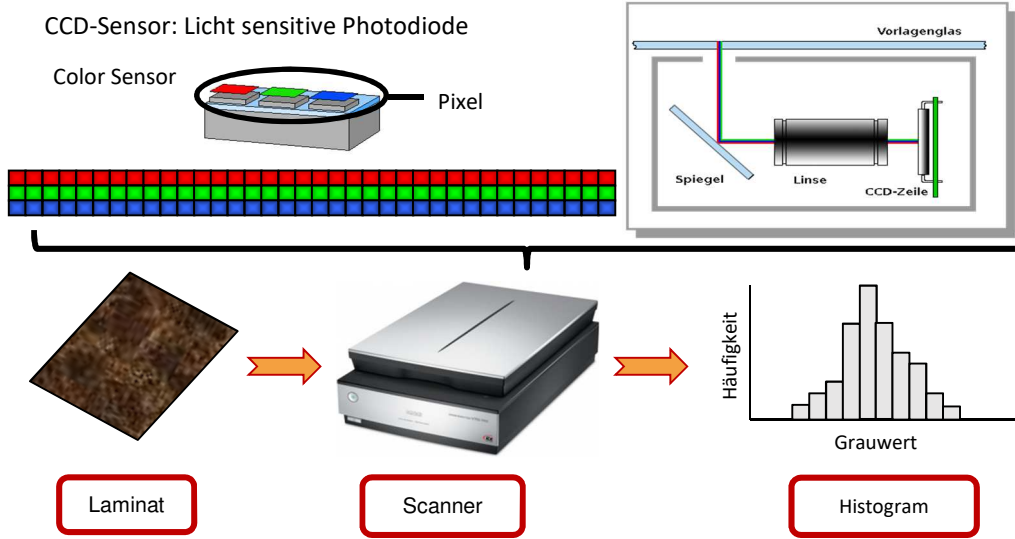
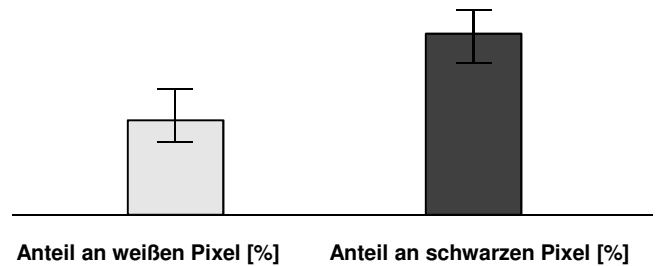


Abbildung 37: Messprinzip des digitalen optischen Messsystems (DOMAS).

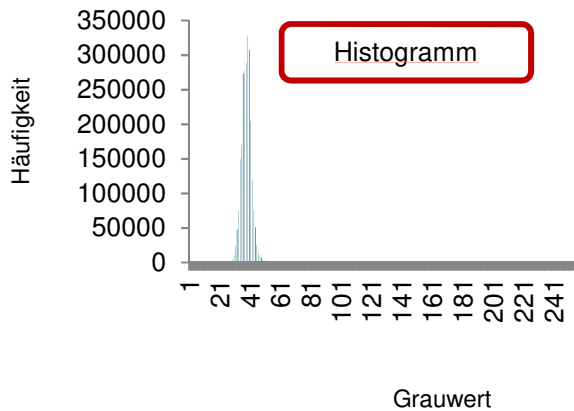
Schritt 1: Scannen des verpressten Laminats



Schritt 3: Auswertung der Defektfläche im verpressten Laminat



Schritt 2: Grauwertverteilung des analysierten Bereichs zur Ermittlung des Schwellwerts



Grauwert > Schwellwert → Defekt (weißer Pixel)
Grauwert < Schwellwert → kein Defekt (schwarzer Pixel)

Abbildung 38: Vorgehensweise zur Ermittlung der Defektfläche im verpressten Material mittels DOMAS Modul Scheuertest⁹².

4 Verwendete Materialien & Materialvorbereitung

Die Fähigkeit eines Papiers, Flüssigkeit zu absorbieren, ist vom Aufbau und der Zusammensetzung des Papiers abhängig. Diese werden im Herstellungsprozess des Blattes festgelegt. Im folgenden Kapitel wird die Herstellung und Charakterisierung der verwendeten Musterpapiere dargestellt und diskutiert. Zur Untersuchung des Einflusses der Papierrezeptur auf die Hohlräumbildung im fertigen Laminat wurden Muster an der Versuchspapiermaschine (VPM) der PTS Heidenau hergestellt (Kapitel 4.1). Diese Musterpapiere besitzen im Folgenden den Präfix „Tech“. Welchen Einfluss Papiermaschinenparameter, wie beispielsweise die Trocknung, auf die Hohlräumbildung haben, wurde an industriell gefertigten Papieren (Kapitel 4.2) untersucht. Diese Musterpapiere besitzen im Folgenden den Präfix „Overlay“. Wie in Kapitel 1.4.1 beschrieben, üben Papiereigenschaften wie die Oberflächenspannung und das Porenvolumen bzw. der Porenradius einen Einfluss auf das Penetrationsverhalten eines Fluids ins Papier aus. Kapitel 4.3 behandelt die Bestimmung des Porenvolumens der Papierproben mittels der Quecksilberporosimetrie. In Kapitel 4.4 wird der Einfluss der Oberflächenspannung auf das Penetrationsverhalten eines Fluids ins Papier diskutiert.

4.1 Herstellung der Musterpapiere

Industriell angefertigte Overlaypapiere besitzen i.d.R. eine flächenbezogene Masse von circa 25 g/m^2 . Aus diesem Grund sollen die herzustellenden Papiere an der Versuchspapiermaschine (VPM) ebenfalls eine flächenbezogene Masse von 25 g/m^2 besitzen. Ein so geringes Flächengewicht konnte über die Laborblattbildung nicht reproduzierbar hergestellt werden. Daher wurden die Musterpapiere an der Versuchspapiermaschine der Papiertechnischen Stiftung über eine Schrägsiebanlage hergestellt. Dadurch wurde eine Verbesserung der Blattformation und des Entwässerungsverhaltens im Stoffauflauf bei Nadelholzzellstoff und Kontakttrocknung erzielt. Es wurden folgende Parameter variiert:

Tabelle 1: Einstellungsparameter der VPM-Versuche.

Einflussfaktor	Wert
Langfaseranteil im Blatt [%]	60; 70; 100
Nassfestmittelanteil im Blatt [% HW]	2; 4; 6
Entwässerungswiderstand [SR]	16 und 23
Schnittwinkel bei der Mahlung [°]	10 und 60

Der Anteil an Nadelholz- und Laubholz Zellstoff wurde aus zwei Gründen variiert: Zum einen um die Formation des Blattes zu verbessern und zum anderen die Dichte des Papiers zu erhöhen. Das Nassfestmittel (NFM) könnte durch das Einbringen von hydrophoben Gruppen die Oberflächenspannung des Papiers senken. Somit könnte das Nassfestmittel möglicherweise einen Einfluss auf die Transparenzgenerierung im fertigen Laminat besitzen. Hierbei wurde eine Range von 2 – 6 % HW (Handelsware) eingesetzt. Das fertige Blatt muss mindestens 2 % NFM enthalten um bei einer flächenbezogenen Masse von 25 g/m² ein verarbeitbares Blatt herzustellen. Liegt der NFM-Anteil bei über 6 %, würde die Zugfestigkeiten eines handelsüblichen Overlaypapiers nicht erreicht werden. In der Zellstoffaufbereitung wurde im Mahlprozess Einfluss auf die Dichte und der Oberflächenspannung des Papiers genommen, indem einerseits der Mahlgrad des Faserstoffs mittels des spezifischen Mahlenergie variiert wurde und zum anderen der Schnittwinkel bei der Mahlung des Zellstoffs im Refiner verändert wurde. Der Zellstoff besitzt von der Mahlung einen Entwässerungswiderstand von 12 Schopper-Riegler (SR). Um die Faser-Faser-Wechselwirkung und somit die Festigkeit im Papier zu erhöhen wird der Faserstoff gemahlen. Zur Herstellung eines offenporigen Blattes mit geringer Dichte, wurde der Zellstoff bis zu einem Entwässerungswiderstand von 16 SR gemahlen. Soll ein dichtes Papier hergestellt werden, wurden Zellstoffe mit einem Entwässerungswiderstand von 23 Schopper-Riegler (SR) verwendet. Ein Entwässerungswiderstand von 23 Schopper-Riegler ist der maximale Wert, der in dieser Arbeit verwendet wurde. Eine weitere Steigung des Entwässerungswiderstandes erhöht die Dichte des fertigen Blatts nicht signifikant. Über den Schnittwinkel, der bei der Mahlung des Zellstoffs verwendet wurde, wurde die Oberflächenbeschaffenheit des Papiers variiert. Die schneidende Mahlung, welcher bei einem Schnittwinkel von 10° erreicht wird, erzielt eine glatte Papieroberfläche. Der Schnittwinkel von 60° hingegen führt zu einer fibrillierenden Mahlung und somit zu einer rauen Papieroberflächenbeschaffenheit. In den Tabellen 3-6 sind die hergestellten Muster aufgelistet. In der vorliegenden Arbeit wurde für nähere Untersuchungen nur die Papiermuster Tech 1, 2, 3, 4, 7, 10, 19 und 28 verwendet.

Tabelle 2: Zusammenstellung der VPM-Papiermuster Tech 1-9

NFM	Schnittwinkel 10° / Mahlpunkt 16 SR									
	100% LF			70% LF			60% LF			
	2%	4%	6%	2%	4%	6%	2%	4%	6%	
Tech 1	X									
Tech 2		X								
Tech 3			X							
Tech 4				X						
Tech 5					X					
Tech 6						X				
Tech 7							X			
Tech 8								X		
Tech 9										X

Tabelle 3: Zusammenstellung der VPM-Papiermuster Tech 10-18.

NFM	Schnittwinkel 10° / Mahlpunkt 23 SR									
	100% LF			70% LF			60% LF			
	2%	4%	6%	2%	4%	6%	2%	4%	6%	
Tech 10	X									
Tech 11		X								
Tech 12			X							
Tech 13				X						
Tech 14					X					
Tech 15						X				
Tech 16							X			
Tech 17								X		
Tech 18										X

Tabelle 4: Zusammenstellung der VPM-Papiermuster Tech 19-27.

NFM	Schnittwinkel 60° / Mahlpunkt 16 SR									
	100% LF			70% LF			60% LF			
	2%	4%	6%	2%	4%	6%	2%	4%	6%	
Tech 19	X									
Tech 20		X								
Tech 21			X							
Tech 22				X						
Tech 23					X					
Tech 24						X				
Tech 25							X			
Tech 26								X		
Tech 27										X

Tabelle 5: Zusammenstellung der VPM-Papiermuster Tech 28-36.

NFM	Schnittwinkel 60° / Mahlpunkt 23 SR									
	100% LF			70% LF			60% LF			
	2%	4%	6%	2%	4%	6%	2%	4%	6%	
Tech 28	X									
Tech 29		X								
Tech 30			X							
Tech 31				X						
Tech 32					X					
Tech 33						X				
Tech 34							X			
Tech 35								X		
Tech 36										X

4.2 Industriell angefertigte Overlaypapiere

Neben den an der VPM erzeugten Papieren wurden in der vorliegenden Arbeit ebenso 4 industriell angefertigte Overlaypapiere verwendet (Tabelle 7). Es wurden zwei Aspekte in der Arbeit berücksichtigt:

- der Einfluss der Trocknung im Papierherstellungsprozess und
- die nachgeschaltete Leimung des getrockneten Papiers

Wie in Kapitel 1.1.3 beschrieben wird das nasse Faservlies entweder über eine Kontakt-trocknung oder über eine Durchströmtrocknung Feuchtigkeit entzogen. Hierfür wurden zwei Overlaypapiere untersucht. Overlay 1 bestand aus Nadelholzzellstoff und 4 % NFM und wurde über eine Kontakt-trocknung getrocknet. Overlay 2 bestand ebenfalls aus Nadelholzzellstoff und 4 % NFM und würde im Gegensatz zu Overlay 1 über einer Durchströmtrocknung getrocknet. Ein weiterer Faktor, der in der Arbeit untersucht wurde, ist der Einfluss vom Leimungsreagenz PEG nach der Trocknung. Hierfür wurden zwei Overlaypapiere verwendet: Overlay 3 bestand aus Nadelholzzellstoff und 4 % NFM. Es wurde über eine Durchströmtrocknung getrocknet und nach der Trocknung mit Wasser auf der Oberfläche geleimt. Overlay 4 bestand wie Overlay 3 aus Nadelholzzellstoff und 4 % NFM und wurde ebenfalls über eine Durchströmtrocknung getrocknet. Jedoch wurde Overlay 4 anschließend mit PEG geleimt.

Tabelle 6: Verwendetet industriell angefertigte Overlaypapiere.

Probe	Anteil Nadelholzzellstoff [%]	Anteil NFM [%]	Trocknungsart	Leimungsmittel nach der Trocknung
Overlay 1	100	4	Kontakt-trocknung	Wasser
Overlay 2	100	4	Durchströmtrocknung	ohne
Overlay 3	100	4	Durchströmtrocknung	Wasser
Overlay 4	100	4	Durchströmtrocknung	PEG

4.3 Untersuchung des Porenvolumens

Die Charakterisierung der Porenstruktur wurde über die Quecksilberporosimetrie durchgeführt. Für diese Analyse wurde die Papierprobe in kleine Rechtecke zugeschnitten. Die Papierstücke wurden für eine Doppelbestimmung in zwei Probekammern gefüllt. Anschließend wurde unter definiert veränderten Druckverhältnissen Quecksilber in die Poren der Papiere gedrückt. Abhängig vom angelegten Druck werden dabei Poren mit unterschiedlichen Radien gefüllt, wobei das dabei verbrauchte Quecksilber das Volumen der Poren mit dem entsprechenden Radius wiedergibt. Durch diese Messungen ist es demzufolge möglich, sowohl die verschiedenen Radien der Poren als auch deren Volumen zu analysieren. Die Chromatogramme der untersuchten Papierproben sind in den Abbildungen 68 bis 74 im Anhang wiedergegeben. Die Auswertung der Chromatogramme ist für die Probe Tech 1 exemplarisch dargestellt (Abbildung 39).

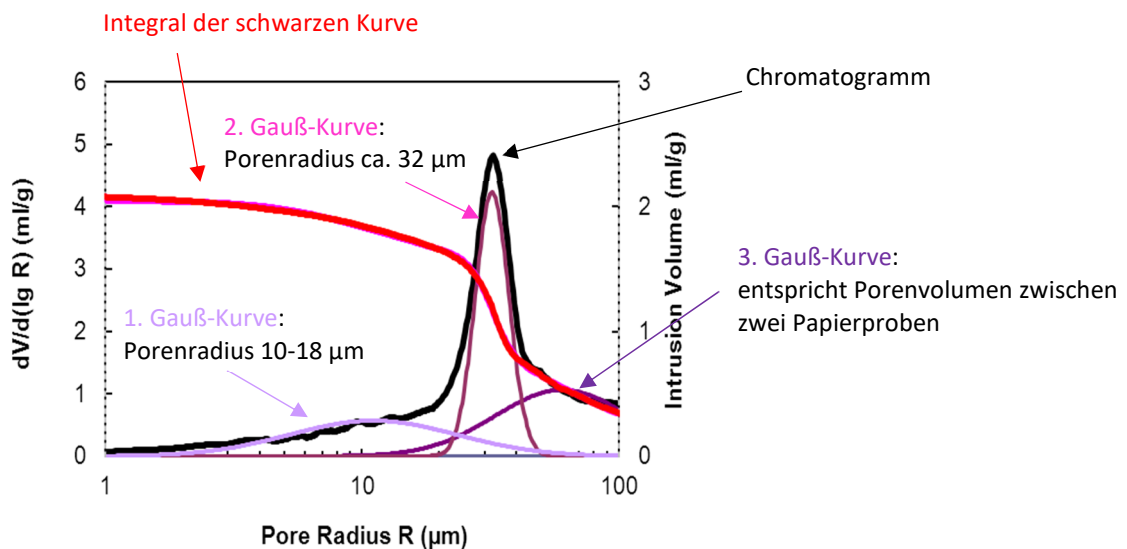


Abbildung 39: Exemplarische Darstellung der Auswertung von Chromatogrammen dargestellt an der Papierprobe Tech 1.

Die Auswertung erfolgte mit der Software Excel über einen Gauß-Fit. Dabei wird die Intrusionskurve (in den Diagrammen rot dargestellt) angepasst, wobei die differentielle Darstellung dieser Anpassung die Auswertung des Chromatogramms (schwarze Kurve) erlaubt. Besonders vorteilhaft erweist sich dabei, dass über diese Methode die einzelnen Peaks getrennt voneinander ausgewertet werden können. Die Papierproben, die an der VPM hergestellt wurden, zeigten signifikante Signale bei einem Porenradius von circa 30 - 32 µm und 10 - 18 µm. Diese Signale entsprechen den Zwischenfaserporen. Das Porenvolumen wurde aus dem Integral des Gauss-Fits ermittelt. Zur Bestimmung des Porenvolumens wurden nur das Integral der ersten beiden Gauß-Kurven verwendet.

Die dritte Gauß-Kurve entspricht dem Porenvolumen zwischen zwei Papieroberflächen. Aufgrunddessen wurde es nicht in die Betrachtung des Papierporensystems berücksichtigt. In den Tabellen 8 und 9 wurden die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie und die Blattdichte zusammengefasst. Für die Diskussion der Ergebnisse der an der VPM hergestellten Papiere diente die Papierprobe Tech 1 als Referenzprobe. Die industriell angefertigten Papiere (Overlay 2 - 5) wurden gesondert beurteilt.

Die Papierprobe Tech 1 besteht aus 100 % Nadelholz Zellstoff, 2 % NFM und wurde bei einem Schnittwinkel von 10° auf einem Entwässerungswiderstand von 16 Schopper-Riegler gemahlen. In Abbildung 40 ist der Einfluß des Nadelholz Zellstoffs (LF) im Blatt auf des Porenvolumen dargestellt. Hierbei werden die Papierproben Tech 1 (100 % LF) mit Tech 4 (70 % LF) und Tech 7 (60 % LF) gegenübergestellt. Das Porenvolumen fällt mit fallenden LF-Anteil, jedoch ist dieser Trend nicht signifikant. Durch den Zusatz von Laubholz Zellstoff im Papier wird die Dichte des Papiers erhöht und die Blattformation verbessert. Die Erhöhung der Blattdichte (Tabelle 8) führt zu einer Verringerung des Porenvolumens.

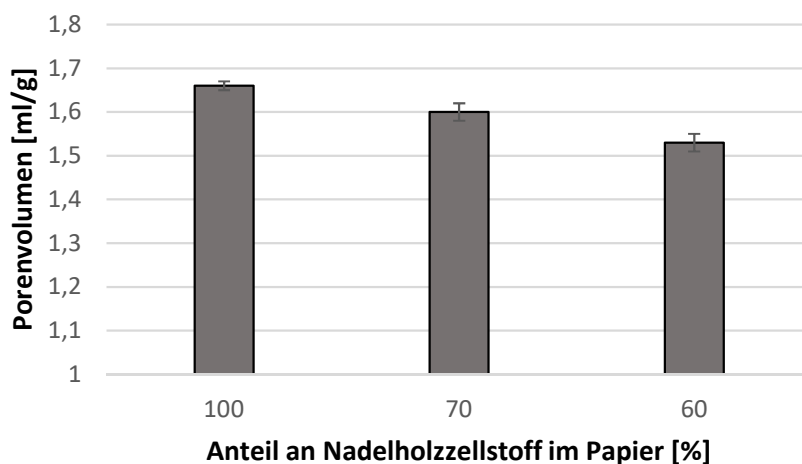


Abbildung 40: Einfluss des Anteils an Nadelholz Zellstoff im Papier auf das Porenvolumen.

In Abbildung 41 wird der Einfluß des Nassfestmittelanteils im Blatt auf des Porenvolumen dargestellt. Hierfür wurden die Papierproben Tech 1 (2 % NFM) mit Tech 2 (4 % NFM) und Tech 3 (6 % NFM) gegenübergestellt. Das Porenvolumen fällt mit steigendem NFM-Anteil, jedoch ist dieser Trend nicht signifikant. Im Papier lagert sich das Nassfestmittel bevorzugt an den Faserkreuzungspunkten an. Durch die Ummantelung der Faser mit NFM reduziert es frei zugängliches Porenvolumen für das

Quecksilber. Aus diesem Grund sinkt das Porenvolumen mit steigendem Anteil an NFM. Jedoch sind die Mengen an NFM im Blatt so gering, dass kein signifikanter Trend zu erkennen ist.

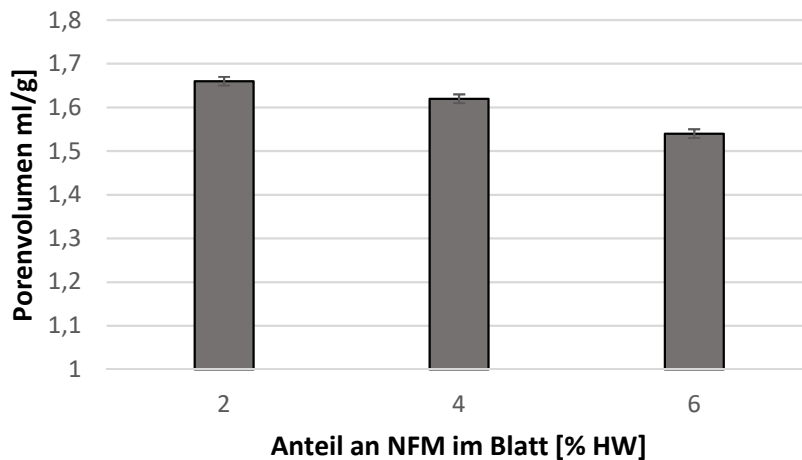


Abbildung 41: Einfluss des Anteils an NFM im Papier auf das Porenvolumen.

In den Abbildung 42 und 43 wird der Einfluß des Mahlprozesses auf des Porenvolumen im Papier dargestellt. Hierfür wurden die Papierproben Tech 1 (SR-Wert 16, Schnittwinkel 10°) mit Tech 10 (SR-Wert 23, Schnittwinkel 10°) und Tech 19 (SR-Wert 16, Schnittwinkel 60°) gegenübergestellt. Das Porenvolumen kann signifikant vom Mahlprozess beeinflusst werden. Die Erhöhung des Mahlgrads führt durch die Delaminierung und der Bildung von Feinstoff zu einer Verdichtung im Papier. Dies ist erkennbar über die Messung des Porenvolumens über die Hg-Pososimetrie. Durch den Prozess der fibrillierenden Mahlung lösen sich Fibrillen von der Faser ab. Dies führt ebenfalls zu einer Verdichtung des Papiergefüges.

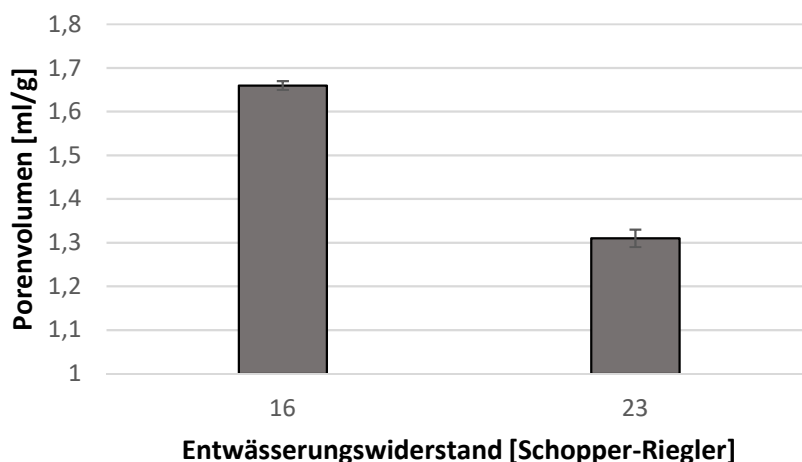


Abbildung 42: Einfluss des Entwässerungswiderstandes auf das Porenvolumen des Papiers.

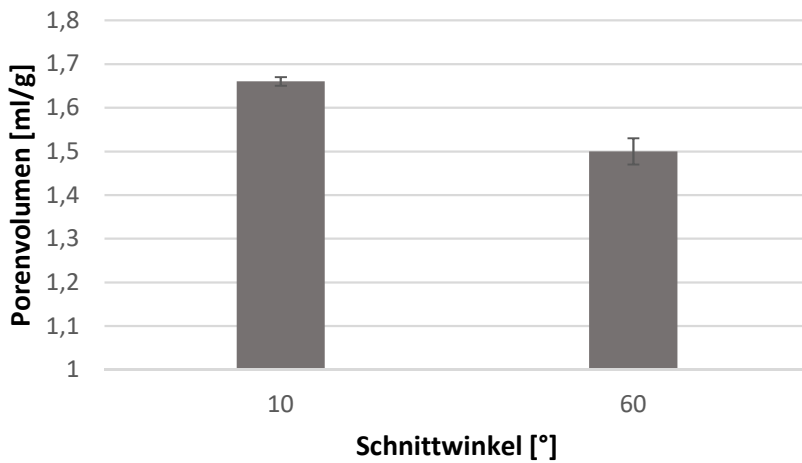


Abbildung 43: Einfluss des Schnittwinkels bei der Mahlung auf das Porenvolumen des Papiers.

Tabelle 7: Porenvolumen und Blattdicke der VPM-Papiere.

Probenbezeichnung	Papierparameter	Porenvolumen [ml/g]	Dichte [g/cm ³]
Tech 1	2 % NFM	1,66	0,48
Tech 2	4 % NFM	1,62	0,48
Tech 3	6 % NFM	1,54	0,42
Tech 1	100 % LF	1,66	0,48
Tech 4	70 % LF	1,60	0,50
Tech 7	60 % LF	1,53	0,52
Tech 1	16 SR	1,66	0,48
Tech 10	23 SR	1,31	0,56
Tech 1	10°	1,66	0,48
Tech 19	60°	1,50	0,51

In Abbildung 44 wird der Einfluß des Trocknungsprozesses auf das Porenvolumen im Papier dargestellt. Hierfür wurden die Papierproben Overlay 1 (Kontaktrocknung) mit Overlay 2 (Durchströmtrocknung) verglichen. Der Trocknungsprozess besitzt ebenso wie der Mahlprozess einen signifikanten Einfluss auf das Porenvolumen. Der Einsatz der Lufttrocknung führt zur Bildung eines voluminösen Papiers. Bei der Kontaktrocknung wird durch Einsatz von Walzen das zu trocknende Papier verdichtet (siehe Tabelle 9).

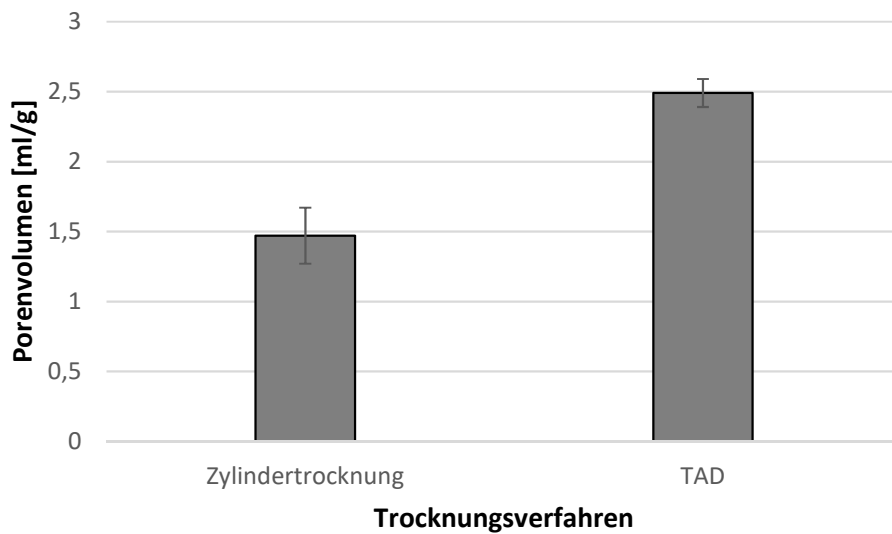


Abbildung 44: Einfluss des Trocknungsverfahrens auf das Porenvolumen des Papiers.

In Abbildung 45 wird der Einfluss des Benetzungsmittels PEG auf das Papierporenvolumen dargestellt. Hierfür wurden die Papierproben Overlay 2 (ohne PEG) mit Overlay 3 (mit PEG) gegenübergestellt. Das Benetzungsmittel hat wie das Nassfestmittel kaum einen Einfluss auf das Porenvolumen des Papiers. Der Einsatz von PEG beeinflusst nicht die Dichte des Papiers (siehe Tabelle 9) und somit auch nicht das Porenvolumen.

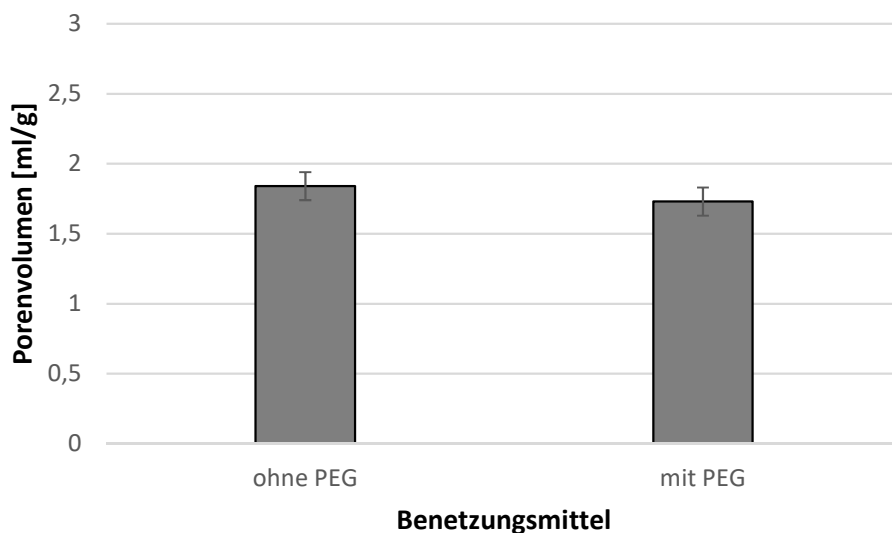


Abbildung 45: Einfluss des Benetzungsmittels nach der Trocknung des Papiers auf das Papiervolumen.

Tabelle 8: Porenvolumen und Dichte der industriell hergestellten Papiere.

Probenbezeichnung	Papier- oder Papiermaschinenparameter	Porenvolumen [ml/g]	Dichte [g/cm ³]
Overlay 1	Kontaktrocknung	1,47	0,43
Overlay 2	Durchströmtrocknung	2,49	0,30
Overlay 3	Ohne Benetzungsmittel	1,84	0,40
Overlay 4	Mit Benetzungsmittel	1,73	0,42

Die Untersuchung des Porenvolumens mittels Quecksilberporosimetrie ergab, dass das Porenvolumen des Papiers stark über die Dichte des Papiers beeinflussbar ist. Eine signifikante Veränderung des Porenvolumens konnte zum einen über den Mahlprozess zum anderen über das verwendete Trocknungsverfahren erzielt werden. Faktoren wie der Nadelholzzellstoffanteil, der Anteil an NFM im Papier und der Einsatz von PEG hatte keinen signifikanten Einfluss auf das Porenvolumen im Papier.

4.4 Untersuchung der Oberflächenspannung

Die Wechselwirkung zwischen Papier und Fluid bei der Benetzung hängt nach der Young'schen Gleichung (Gleichung 1) von dem Kontaktwinkel ab. Dieser ist definiert über die Oberflächenspannung des Fluids und des Rohpapiers. Für eine gute Benetzung sollte die Oberflächenspannung des Fluids sich der Oberflächenspannung des Rohpapiers annähern. Die Oberflächenspannung des Fluids (eine 50 %ige Kauramintränkharzlösung) wurde über die Blasendruckmethode mit dem Tensiometer SITA online t60 ermittelt (3-fach Bestimmung). Die Oberflächenspannung der 50 %igen Kauramintränkharzlösung beträgt 65 mN/m. Nach der Norm ASTM (American Society for Testing and Materials) 5725 und ASTM 724 wird die Oberflächenspannung von Papieren über die Kontaktwinkelmessung mittels Goniometer nach der Methode des liegenden Tropfens gemessen. Hierbei wird ein Tropfen mit einer definierten Flüssigkeit auf die Papieroberfläche gesetzt und den Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeitstropfen und Papieroberfläche nach 10 Sekunden vermessen (siehe Abbildung 16). Dieses Verfahren wird überwiegend auf geleimte Papiere angewendet, da diese eine hydrophobe Oberfläche besitzen und somit der Flüssigkeitstropfen auf besagter Oberfläche verweilt. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Papiere besitzen eine hydrophile Oberfläche und sind hoch porös. Dies führt zu einem rasanten Wegschlagen des Flüssigkeitstropfens, wodurch eine Messung über dieses Standardverfahren nicht möglich ist. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Ermittlung der Oberflä-

chenspannung von Overlaypapieren das Verfahren der dynamischen Dampfsorption (DVS) verwendet. Das Messprinzip der DVS zur Ermittlung der Oberflächenspannung wurde in Kapitel 3.3 erläutert. Im Folgenden wurden die Parameter ermittelt, die die Oberflächenspannung und somit die Benetzbarkeit von Papieren mit Fluiden beeinflussen. Die Oberflächenspannung (OFS) eines Papiers wird über die Zugänglichkeit der OH-Gruppen definiert. Je höher die Zugänglichkeit der OH-Gruppen ist, desto grösser ist die Oberflächenspannung der Papieroberfläche.

Die Untersuchungen ergaben, dass der Anteil an Nadelholz Zellstoff keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung der Papieroberfläche besitzt (Abbildung 46). Erwartet wurde eine Senkung der Oberflächenspannung des Papiers mit steigendem Nadelholz Zellstoffanteil, da Laubholz Zellstoffe im Gegensatz zu Nadelholz Zellstoffen eine höhere spezifische Faser Oberfläche und den höheren Anteil an amorphen zugänglichen Hemicellulosen besitzen¹³.

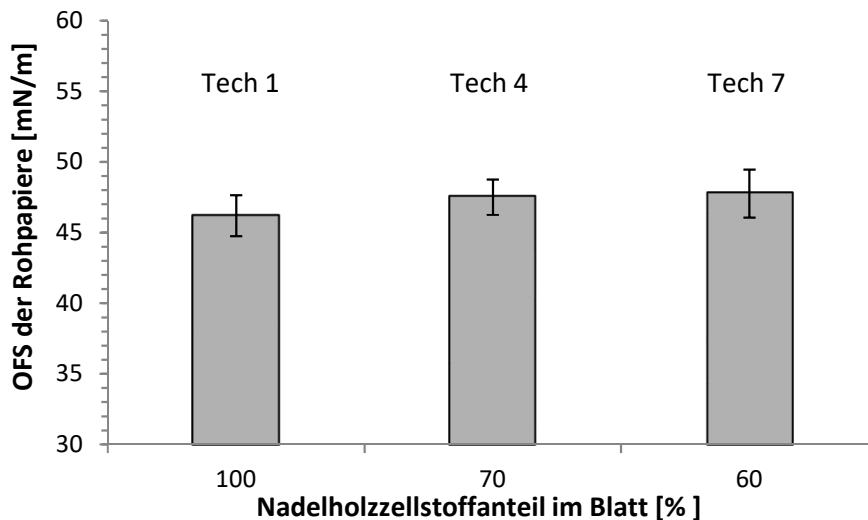


Abbildung 46: Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Langfaseranteil im Papier.

Abbildung 47 bezieht sich auf die Fragestellung welchen Einfluss das Nassfestmittel auf die Oberflächenspannung des Papiers besitzt. Es wurde ermittelt, dass mit steigendem Nassfestmittelanteil sich die Oberflächenspannung des Papiers erhöht. Das hier verwendete Nassfestmittel basiert auf Melaminformaldehyd (MF). Melaminformaldehyd besitzt eine terminale OH-Funktionalität, wodurch die Oberflächenspannung des Papiers erhöht wird.

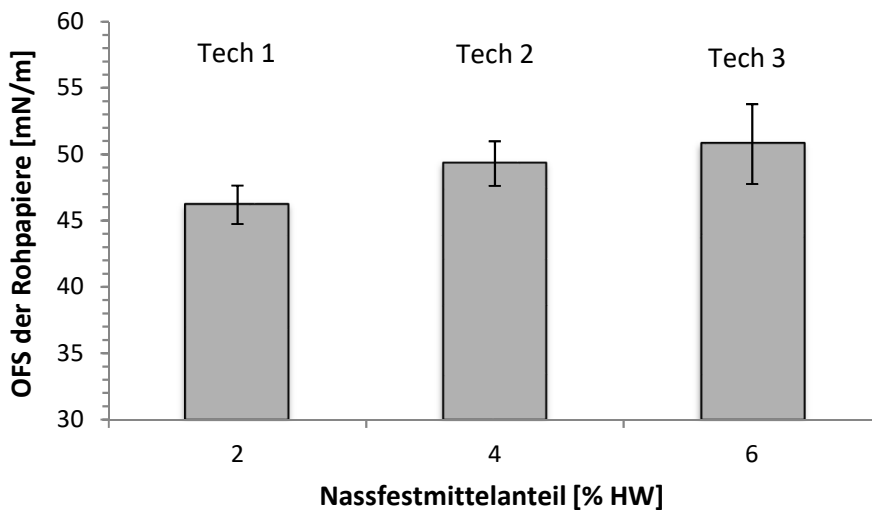


Abbildung 47: Abhängigkeit die Oberflächenspannung des Rohpapiers vom Nassfestmittelanteil im Papier.

Des Weiteren wurde die Wirkung des Mahlprozesses auf die Oberflächenspannung des Papiers untersucht (Abbildung 48 und 49). Durch Erhöhung des Entwässerungswiderstandes und der Anwendung einer fibrillierenden Mahlung wird die Oberflächenspannung des Papiers erhöht. Der Grund hierfür ist, dass bei der Mahlung die Faser Oberfläche bearbeitet wird. Hierbei wird die Primärwand abgelöst (falls diese nach chemischem Aufschluss noch vorhanden ist). Das Freiwerden der S2-Wand führt zur Verschiebung der Celluloseschichten und somit zum Ablösen von Fibrillen. Dieser Prozess erhöht die spezifische Oberfläche des Zellstoffs und steigert die Zugänglichkeit der cellulosischen OH-Gruppen. Je höher der Entwässerungswiderstand ist, desto intensiver ist der Effekt.

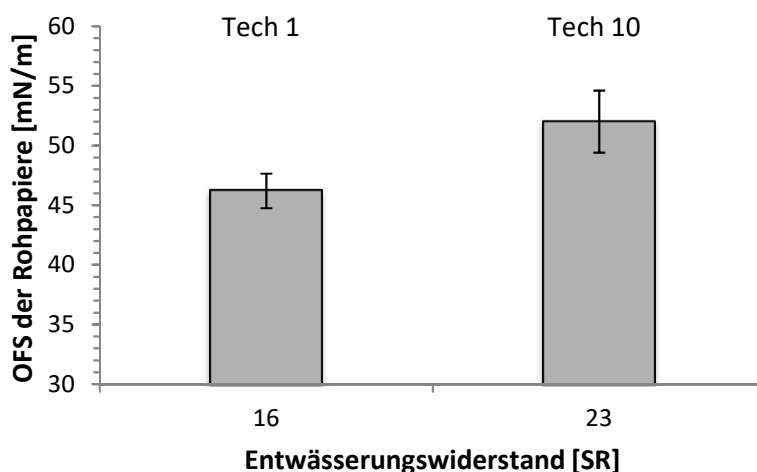


Abbildung 48: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Rohpapiers vom Entwässerungswiderstand.

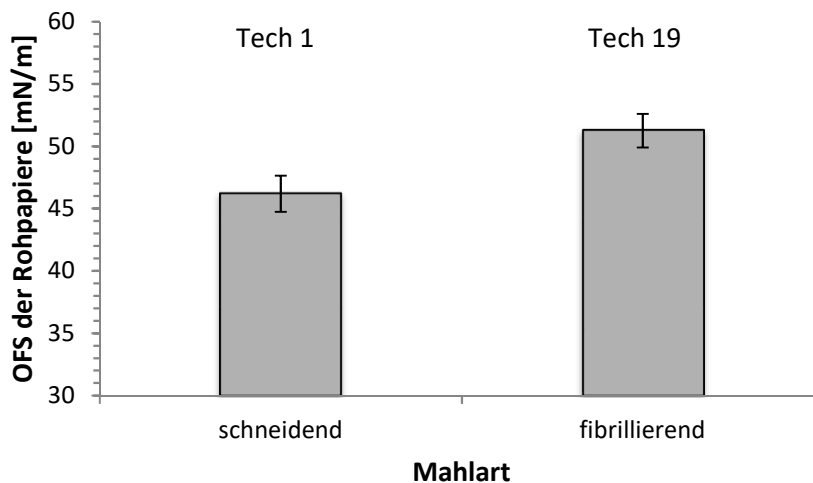


Abbildung 49: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Papiers vom Schnittwinkel (10° entspricht einer schneidenden Mahlung und 60° entspricht einer fibrillierenden Mahlung) bzw. Mahlart.

In Abbildung 50 ist das Ergebnis der Oberflächenspannung für das Overlay 1 und Overlay 2 gegenübergestellt. Hierbei wurde der Einsatz der Trocknungsart beurteilt in Bezug auf die Oberflächenspannung des Papiers. Der Einsatz von Kontakt Trocknung und die Verringerung der Trocknungstemperatur führen zur Erhöhung der Oberflächenspannung des Papiers. Der Unterschied zwischen einer Trocknung des Papiers über einer Kontakt Trocknung und einer Durchström Trocknung ist zum einen die Temperatur (bei einer Kontakt Trocknung beträgt die Trocknungstemperatur ca. 80-100°C und bei einer Durchström Trocknung ca. 245°C) zum anderen der Wärmetransport. Bei einer Kontakt Trocknung wird die Wärmeenergie über einem direkten Kontakt zwischen geheizten Trockenzylindern und der Papieroberfläche übertragen. Bei der Durchström Trocknung durchströmt heiße Luft das Papier. Hierbei wird das im Papier gebundene Wasser verdampft und abgeführt. Die Verdampfungsleistung erreicht extrem hohe Werte (bis zu 450 kg Wasser/m²h)²⁴. Der Anteil an abgeführtem Wasser ist bei der Durchström Trocknung höher als bei der Kontakt Trocknung. Der Effekt der hohen Temperaturen und der hohen abgeführten Menge an Feuchtigkeit lässt die Poren im Faserstoff kollabieren und verschlechtert die Zugänglichkeit der OH-Gruppen durch Verhornung^{26,80-82}.

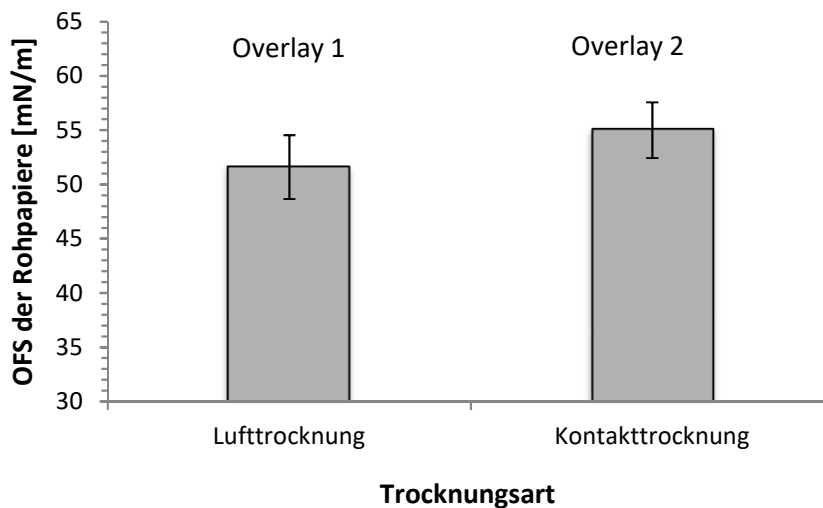


Abbildung 50: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Papiers vom Trocknungstyp.

Als letzten Aspekt wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluss des Benetzungsmittels PEG auf die Oberflächenspannung des Papiers untersucht (Abbildung 51). Die Messung ergab, dass der Einsatz des Benetzungsmittels PEG die Oberflächenspannung des Papiers steigert. In der Literatur ist PEG als Porenbilder bekannt^{83,84}.

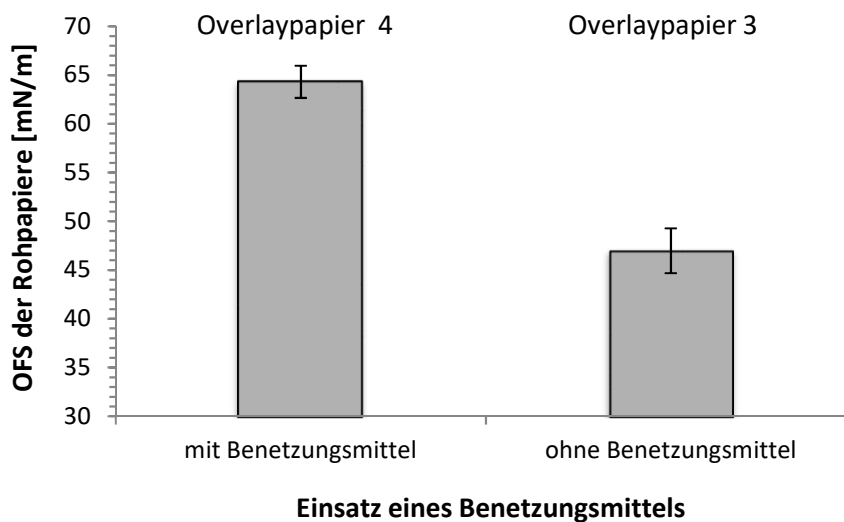


Abbildung 51: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Papiers vom Einsatz eines Benetzungsmittels.

Overlay 3 und 4 wurden über eine Durchströmtrocknung getrocknet. Die Trocknungstemperatur in diesem Verfahren beträgt 250 °C. Bei dieser Temperatur beginnen die Faserwandporen aufgrund des hohen Austrags an Feuchtigkeit zu kollabieren. Die Zugänglichkeit der OH-Gruppen in den Poren ist eingeschränkt. Overlay 3 wurde im Gegensatz zu Overlay 4 nach der Trocknung nicht mit PEG geleimt.

PEG besitzt die Möglichkeit in die kollabierten Poren zu diffundieren. Durch die hygroskopische Eigenschaft des PEG könnten die Fasern rückbefeuchtet werden, was die Kollabierung der Faserwandporen rückgängig macht und somit die Zugänglichkeit der OH-Gruppen in den Poren wiedererlangt wird. Aus diesem Grund wurde für das Overlay 4 eine höhere Oberflächenspannung als für Overlay 3 erreicht.

Die Untersuchungen ergaben, dass die Oberflächenspannung von Overlaypapieren durch vier Faktoren signifikant gesteigert werden können:

- der Erhöhung des Mahlgrads
- die Durchführung einer fibrillierenden Mahlung
- die Trocknung der feuchten Faservliese über eine Kontaktrocknung und
- den Einsatz von Benetzungsmitteln wie PEG.

Diese vier Faktoren führen zu einer Steigerung der Zugänglichkeit der OH-Gruppen an der Faser- bzw. Papieroberfläche und somit zu einer Steigung der Oberflächenspannung. Bezogen auf die Benetzung von Papieren mit einem Fluid findet diese nach der Young'schen Gleichungen statt, wenn sich die Oberflächenspannungen des Papiers und dem Fluid ähneln. Die Oberflächenspannung der 50 %igen Melaminformaldehydharzdispersion beträgt 65 mN/m. Eine Benetzung des MF-Harzes mit einer Papieroberfläche findet demnach statt mit einer Papieroberfläche, dessen Oberflächenspannung einen Wert von ca. 65 mN/m beträgt. Von den untersuchten Overlaypapieren wird dies für die Proben Overlay 4 (64 mN/m) und Overlay 1 (56 mN/m) erzielt.

Wie in Kapitel 1.4.2 hängt die Hohlrumbildung bei Faserverbundwerkstoffen von der Kapillarzahl Ca ab. Diese beschreibt das Verhältnis des viskosen Flusses zum kapillaren Fluss. Welches dieser Effekte begünstigt wird, wird unter anderem von der Penetrationsgeschwindigkeit bestimmt. Der Kapillarfluss beschreibt die Wechselseitige Beziehung eines Fluides an der Oberfläche eines Feststoffs. Diese wird vom Benetzungsverhalten eines Fluides an der Oberfläche des Feststoffs bestimmt. Der Kapillarfluss führt zu einer Verringerung von Mikrohohlräumen. Somit wurde über die Untersuchung der Oberflächenspannung des Papiers ermittelt mit welchen Parameter die Bildung von Mikrohohlräumen minimiert werden.

5 Penetration von MF-Harzdispersion in Modellpapieren

Nach der Herstellung und Charakterisierung der zu verwendenden Papiermuster wird im Folgenden Kapitel das Penetrationsverhalten von MF-Harzdispersionen ins Papier untersucht. Über die Interaktion zwischen Fluiden und Papieren soll der Einfluss der Papierrezeptur und des Papierherstellungsprozesses auf das Penetrationsverhalten bei der Tauchimprägnierung und somit zur Bildung von Hohlräumen im Imprägnat verstanden werden. Zur Untersuchung des Penetrationsverhaltens von Overlaypapieren mit einer 50 %igen Kauramintränklarzlösung wurde eine modifizierte Saughöhenmethode entwickelt. Bei der Saughöhenmethode wird ein Papierstreifen in ein Flüssigkeitsreservoir getaucht und die Höhe der Flüssigkeitsfront über die Zeit im Papier gemessen. In dieser Arbeit wurde die Methode modifiziert. Um Verdunstungseffekte der MF-Harzdispersion auszuschließen, die die Saughöhe verfälschen würde, wurden die Versuche in einem geschlossenen System durchgeführt. Zur exakten zeitlichen Ermittlung der Flüssigkeitsfront im Overlaypapier wurde ein Programm entwickelt, mit deren Hilfe über eine Kamera in zeitlich definierten Abständen ein Bild vom gesamten Versuchsaufbau aufgenommen wurde. Zur Ermittlung der Saughöhe der Fluidfront im Overlaypapier wurde jedes einzelne Bild über ein Bildbearbeitungsprogramm ausgewertet. Gemäß der Lucas-Washburn Gleichung wurde aus der graphischen Auftragung der Saughöhe zum Quadrat gegen die Zeit t die Penetrationsgeschwindigkeit über die Steigung des Kurvenverlaufs ermittelt. Aus den erzielten Ergebnissen werden Abhängigkeiten seitens Papier- und Prozessparameter zur Steuerung der Penetrationsgeschwindigkeit ermittelt. Als weitere Methode zur Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit dient die „Bristow-Wheel-Methode“, die in Kapitel 3.4 vorgestellt wurde.

5.1 Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Bristow-Wheel Methode und deren Einflussfaktoren

Mit Hilfe des Bristow-Absorptionstester wurde der zeitliche Verlauf der Absorption von Flüssigkeit in Papier aufgenommen. In Abbildung 52 ist dies schematisch dargestellt. Es wurde zur Auswertung das vom Papier absorbierte Flüssigkeitsvolumen V gegen die Wurzel der Kontaktzeit $\sqrt{t_k}$ aufgetragen. Zu Beginn steigt die Kurve an. Dies ist der Bereich, indem die Flüssigkeit ins Papier penetriert. Im Sättigungsbereich flacht die Kurve ab, da das Papier komplett mit Flüssigkeit gefüllt ist. Der Anstieg verläuft nach Lucas-Washburn linear mit \sqrt{t} . Aus der initialen Steigung wurde der sogenannte „Bristow-Koeffizient“ c_B ermittelt, welcher ein Maß für die Penetrationsgeschwindigkeit ist (s. Kapitel 3.4). Im

Folgenden wurden die Ergebnisse der Penetrationsgeschwindigkeit über die Bristow-Wheel Methode in den Abbildungen 53 - 57 dargestellt und diskutiert.

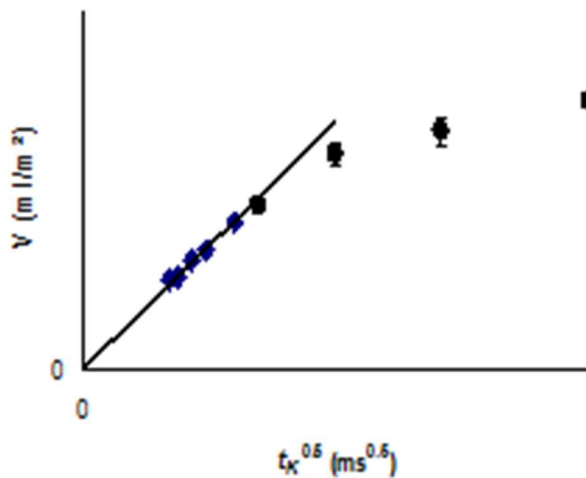


Abbildung 52: Auswertung vom Bristow-Wheel Absorptionstester.

In Abbildung 53 ist der Kurvenverlauf der „Bristow-Wheel“ Auswertung von Tech 1 und 7 dargestellt. Die Overlaypapieren Tech 1 und 7, die an der PTS Pilotanlage hergestellt wurden, dienen zur Untersuchung des Einflusses des Langfaseranteils im Papier auf die Penetrationsgeschwindigkeit. Das Overlaypapier Tech 1 besteht ausschließlich aus Langfaserzellstoff, wohingegen das Overlaypapier Tech 7 sich zu 60% aus Langfaserzellstoff und zu 40% aus Kurzfaserzellstoff zusammensetzt. Der Nassfestmittelanteil und der Herstellungsprozess sind bei beiden Papieren identisch. Zur Analyse der Penetrationsgeschwindigkeit mittels „Bristow-Wheel-Absorptionstester“ wurden beide Overlayproben in waagerechte Streifen zugeschnitten. Die Papierstreifen wurden ans Rad befestigt (s. Abbildung 30 in Kapitel 3.4). Das Rad wurde mit einer definierten Geschwindigkeit in Bewegung gesetzt. Im Dispenser, welches zu Beginn über dem Papierstreifen positioniert wird, befindet sich eine angefärbte 50%ige Kauramintränkharzdispersion mit definiertem Volumen. Der Dispenser ist im Querschnitt wie ein Trichter aufgebaut. Am Auslass besitzt er eine definierte Spaltbreite, welche zur Ermittlung des absorbierten Flüssigkeitsvolumens im Papier benötigt wird. Sobald der Dispenser mit der rotierenden Papieroberfläche in Kontakt kommt, diffundiert die MF-Harzdispersion ins Papier bis das Flüssigkeitsreservoir im Dispenser aufgebraucht ist. Auf dem Papierstreifen ist eine farbige MF-Harzdispersionsspur zu sehen. Dieser Versuchsablauf wird mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten wiederholt. Die graphische Auswertung der „Bristow-Wheel“ Messung ist in Abbildung 53 dargestellt. Hierbei wurde

das vom Papier absorbierte Flüssigkeitsvolumen V gegen die Wurzel der Zeit \sqrt{t} aufgetragen. Das absorbierte Flüssigkeitsvolumen V wurde über Formel 16 berechnet.

$$V[\text{ml/g}] = \frac{V_T[\mu\text{l}]}{l[\text{mm}] \cdot w_{\text{track}}[\text{mm}] \cdot m_A[\text{g/m}^2]} \cdot 10^3 \quad (16)$$

Dieser ist abhängig von der Länge des Farbstreifens l , der Breite des Farbstreifens w_{track} , dem Flüssigkeitsvolumen an Harz im Dispenser V_T und der flächenbezogenen Masse der Papiers m_A . Die Zeit t_K wurde über die Formel 17 berechnet.

$$t_K[\text{ms}] = \frac{w[\text{mm}]}{v_{\text{Wheel}}[\text{cm/s}]} \cdot 10^3 \quad (17)$$

Dieser ist abhängig von der Schlitzweite des Dispensers w und der Geschwindigkeit des Rades v_{Wheel} . Der erhaltene Kurvenverlauf lässt sich in drei Teilabschnitte unterteilen. Im ersten Abschnitt des Kurvenverlaufs (bei $\sqrt{t} = 0 - 2,5 \sqrt{\text{ms}}$) wurde kein messbarer Wert für das absorbierte Flüssigkeitsvolumen V ermittelt. Im ersten Kontakt zwischen Fluid und Papier findet die Benetzung der Papieroberfläche mit dem MF-Harz statt. Im zweiten Abschnitt steigt die Kurve an. Nach der Benetzung der Papieroberfläche beginnt das MF-Harz ins Overlaypapier einzudringen. Die Penetration ins Papier steigt nach Lucas-Washburn linear mit \sqrt{t} an. Aus der Steigung der Regressionsgerade m ergibt sich die Penetrationsgeschwindigkeit. Im dritten Abschnitt kommt es zu einem Abflachen der Kurve. Nachdem das Papier gesättigt ist mit MF-Harz, nimmt es keine weitere Flüssigkeit auf und es kommt zur Sättigung des Kurvenverlaufs. Der Sättigungsbereich gibt Aufschluss über das Porenvolumen des Papiers. Für Auswertung der Bristow-Wheel Messung wird das vom Papier absorbierte Flüssigkeitsvolumen in ml/g angegeben. In der Quecksilberporosimetrie (siehe Kapitel 3.1 und 4.3) wird das vom Papier absorbierte Quecksilbervolumen ebenfalls in ml/g gemessen. Sowohl das Ergebnis der Quecksilberporosimetrie als auch der Bristow-Wheel Messung im Sättigungsbereich geben Auskunft über das Porenvolumen im Papier. Bei der Untersuchung des Penetrationsverhaltens der Papierproben Tech 1 und Tech 7 wurde festgestellt, dass die Benetzungsphase innerhalb desselben Zeitraums stattfindet. Im zweiten Bereich, der Penetrationsphase, wurde für das Overlaypapier Tech 1 (grüne Dreiecke), welches aus 100% Nadelholz Zellstoff besteht, eine Penetrationsgeschwindigkeit von 0,41 ml/(g $\sqrt{\text{ms}}$) ermittelt. Die 50%ige Kauramintränkeharzdispersion ist hingegen ins Overlaypapier Tech 7 (schwarze Punkte) mit einer Geschwindigkeit von 0,36 ml/(g $\sqrt{\text{ms}}$), welches aus 60% Nadelholz Zellstoff besteht, penetriert. Der Geschwindigkeitsunterschied beider Papierproben ist nicht signifikant. Aus diesem Grund die Penetrationsgeschwindigkeit einer 50%igen MF-Harzdispersion ins Papier

nicht vom Nadelholz Zellstoffanteil im Papier abhängig. Im Sättigungsbereich wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen für Tech 1 von maximal 1,7 ml/g gemessen. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Tech 1 ein Porenvolumen von 1,66 ml/g, was übereinstimmt mit dem hier erhaltenen absorbierten Flüssigkeitsvolumen V . Für die Overlaypapierprobe Tech 7 wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen von maximal 1,58 ml/g erhalten. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Tech 7 ein Porenvolumen von 1,53 ml/g. Nach Lucas-Washburn ist die Penetrationsgeschwindigkeit abhängig vom Porenvolumen. Tech 1 und Tech 7 besitzen ein ähnliches Porenvolumen, wodurch die Penetrationsgeschwindigkeit beider Papiere sich ähneln.

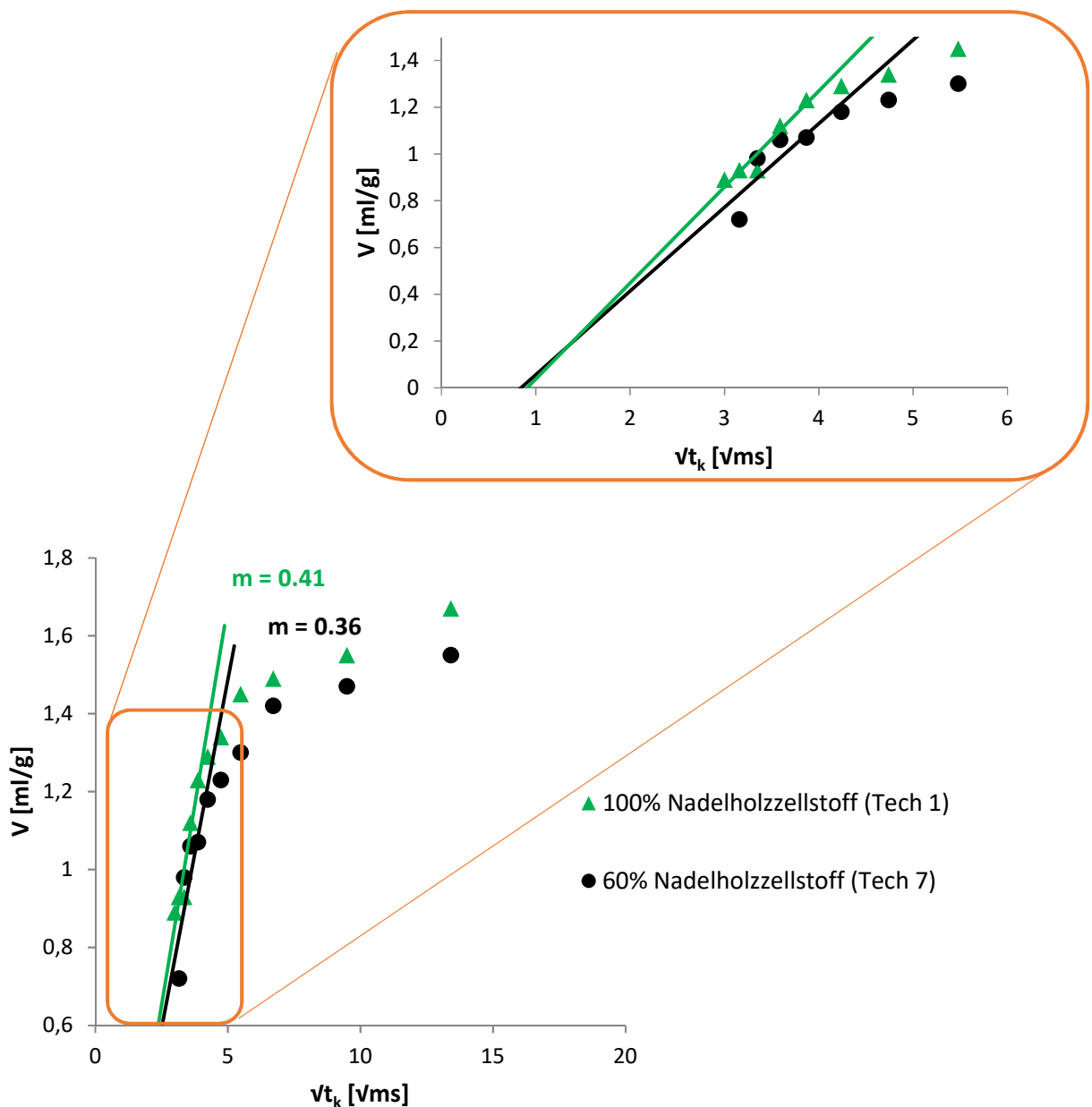


Abbildung 53: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Nadelholz Zellstoffanteil im Papier.

Zur Untersuchung des Einflusses des Nassfestmittelanteils im Papier auf die Penetrationsgeschwindigkeit, wurden die Overlaypapierprobe Tech 1, mit einem Nassfestmittelanteil von 2%, und Tech 3, mit einem Nassfestmittelanteil von 6%, miteinander verglichen. Beide Overlaypapierproben wurden an der PTS-Pilotanlage gefertigt und sind bis auf den Nassfestmittelanteil identisch von der Rezeptur und Herstellung des Papiers. Das Penetrationsverhalten beider Proben wurde über die „Bristow-Wheel“- Methode untersucht. In Abbildung 54 ist die graphische Auftragung des vom Papier absorbierten Flüssigkeitsvolumen V gegen die Wurzel der Zeit \sqrt{t} beider Papierproben dargestellt.

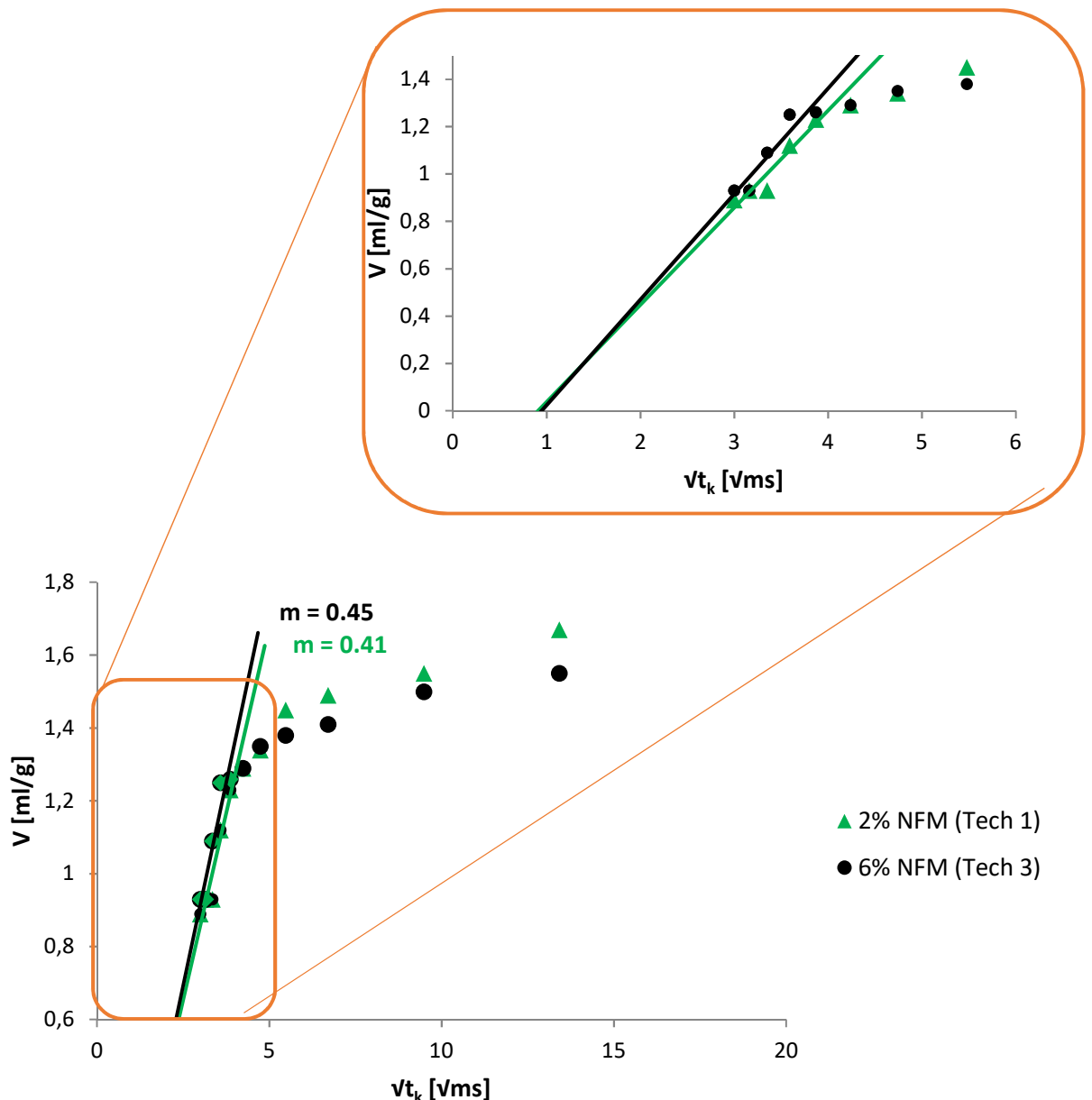


Abbildung 54: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit von NFM-Anteil im Papier.

Zu Beginn wird das Papier an der Oberfläche mit Fluid benetzt. Nach 2,5 Vms beginnt die MF-Harzdispersion ins Papier Innere einzudringen. Vom Anstieg der Kurve wurde eine Regressionsgerade erstellt. Aus der Steigung der Regressionsgerade wurde der Wert für die Penetrationsgeschwindigkeit entnommen. Die Papierprobe mit einem Nassfestmittelanteil von 2% (grüner Kurvenverlauf) besitzt eine Steigung von 0.41. Die Papierprobe mit einem Nassfestmittelanteil von 6% (schwarzer Kurvenverlauf) besitzt eine Steigung von 0.45. Beide Werte unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Die Messung ergab, dass der Nassfestmittelanteil im Papier, wie der Langfaseranteil im Papier, keinen Einfluss auf das Penetrationsverhalten besitzt. Im Sättigungsbereich wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen für Tech 1 von maximal 1,7 ml/g gemessen. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Tech 1 ein Porenvolumen von 1,66 ml/g. Für die Overlaypapierprobe Tech 3 wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen von maximal 1,55 ml/g erhalten. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Tech 3 ein Porenvolumen von 1,54 ml/g. Nach Lucas-Washburn ist die Penetrationsgeschwindigkeit abhängig vom Porenvolumen. Tech 1 und Tech 3 besitzen dasselbe Porenvolumen, wodurch die Penetrationsgeschwindigkeit beider Papiere identisch ist.

Im nächsten Schritt wurde die Abhängigkeit der Mahlung des Zellstoffs auf die Penetrationsgeschwindigkeit nachgeprüft. Zu diesem Zweck wurden drei Papierproben verwendet, dessen Zellstoffe mit zwei unterschiedlichen Entwässerungsgraden und Schnittwinkeln gemahlen wurden. Vor der Herstellung der Papierprobe Tech 1 (in Abbildung 55 grüne Kurvenverlauf) wurde der Zellstoff bei einem Entwässerungsgrad von 16 SR und einem Schnittwinkel von 10°, welches einer schneidenden Mahlung entspricht, gemahlen. Zur Untersuchung des Einflusses des Schnittwinkels wurde Tech 1 mit Tech 19 verglichen. Tech 19 (in Abbildung 55 schwarzer Kurvenverlauf) unterscheidet sich von Tech 1 lediglich von Schnittwinkel. Der Schnittwinkel bei der Mahlung des Zellstoffes betrug 60°, welches einer fibrillierenden Mahlung entspricht. Zur Beurteilung des Einflusses des Entwässerungsgrads auf die Penetrationsgeschwindigkeit wurde Tech 1 mit Tech 10 verglichen. Die Mahlung des Faserstoffes, welches zur Herstellung von Tech 10 (in Abbildung 55 roter Kurvenverlauf) eingesetzt wurde, wurde bei einem Entwässerungswiderstand von 23 SR durchgeführt. In Abbildung 55 ist die graphische Auftragung des vom Papier absorbierten Flüssigkeitsvolumen V gegen die Wurzel der Zeit \sqrt{t} der drei Papierproben Tech 1, Tech 10 und Tech 19 dargestellt. Die Steigung Regressionsgerade für den initialen Anstieg der Kurve ergab für Tech 1 einen Wert von 0,41, für Tech 19 einen Wert von 0,26, und für Tech 10 einen Wert von 0,16. Dies zeigt aus, dass die Penetrationsgeschwindigkeit mit Steigung des Entwässerungswiderstandes (Vergleich Tech 1 mit Tech 10) und der Erhöhung des Schnittwinkels (Vergleich Tech 1 mit Tech 19) fällt. Nach Lucas-Washburn ist die Penetrationsgeschwindigkeit vom mittleren Porenradius abhängig. Dieser wurde über die Papierdichte bestimmt. Die Mahlung der Faserstoffe steigert

die Dichte des Papiers. Aus diesem Grund haben sowohl der Mahlgrad als auch der Schnittwinkel (schneidende oder fibrillierende Mahlung) einen erheblichen Einfluss auf die Penetrationsgeschwindigkeit und sind eine entscheidende Stellschraube zur Steuerung der Penetrationsgeschwindigkeit von Fluiden ins Papier.

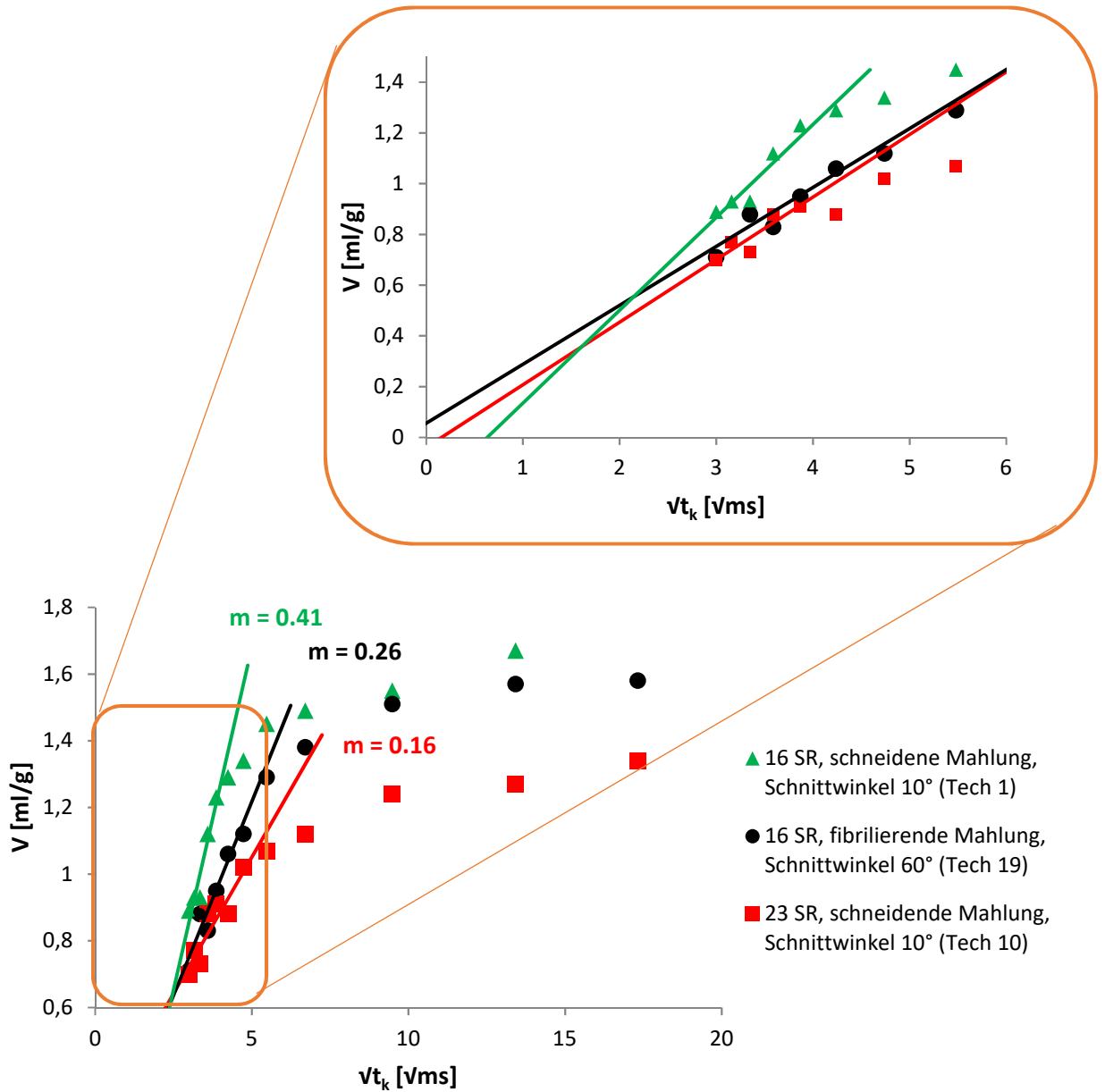


Abbildung 55: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Mahlprozess.

Im Sättigungsbereich wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen für Tech 1 von maximal 1,7 ml/g gemessen. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Tech 1 ein Porenvolumen von 1,66 ml/g. Für die Overlappapierprobe Tech 10 wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen von maximal 1,35

ml/g erhalten. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Tech 10 ein Porenvolumen von 1,31 ml/g. Für die Overlaypapierprobe Tech 19 wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen von maximal 1,59 ml/g erhalten. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Tech 19 ein Porenvolumen von 1,50 ml/g. Nach Lucas-Washburn ist die Penetrationsgeschwindigkeit abhängig vom Porenvolumen. Die Bristow-Wheel Messung ergab, dass mit steigendem Porenvolumen die Penetrationsgeschwindigkeit steigt.

Zur Bestimmung des Einflusses der Papiertrocknung auf die Penetrationsgeschwindigkeit wurden die zwei industriell angefertigten Papierproben Overlay 1 und Overlay 2 für die Untersuchung hinzugezogen. Beide Proben bestehen aus den gleichen Bestandteilen, sie unterscheiden sich nur über die Art der Papiertrocknung. Overlay 1 wurde über eine Kontaktrocknungseinheit getrocknet und Over-

lay 2 wurde mittels Durchströmtrocknung getrocknet. In den Abbildungen 56 ist die graphische Auftragung des vom Papier absorbierten Flüssigkeitsvolumen V gegen die Wurzel der Zeit \sqrt{t} der Papierproben Overlay 1 (grüner Kurvenverlauf) und Overlay 2 (schwarzer Kurvenverlauf) dargestellt.

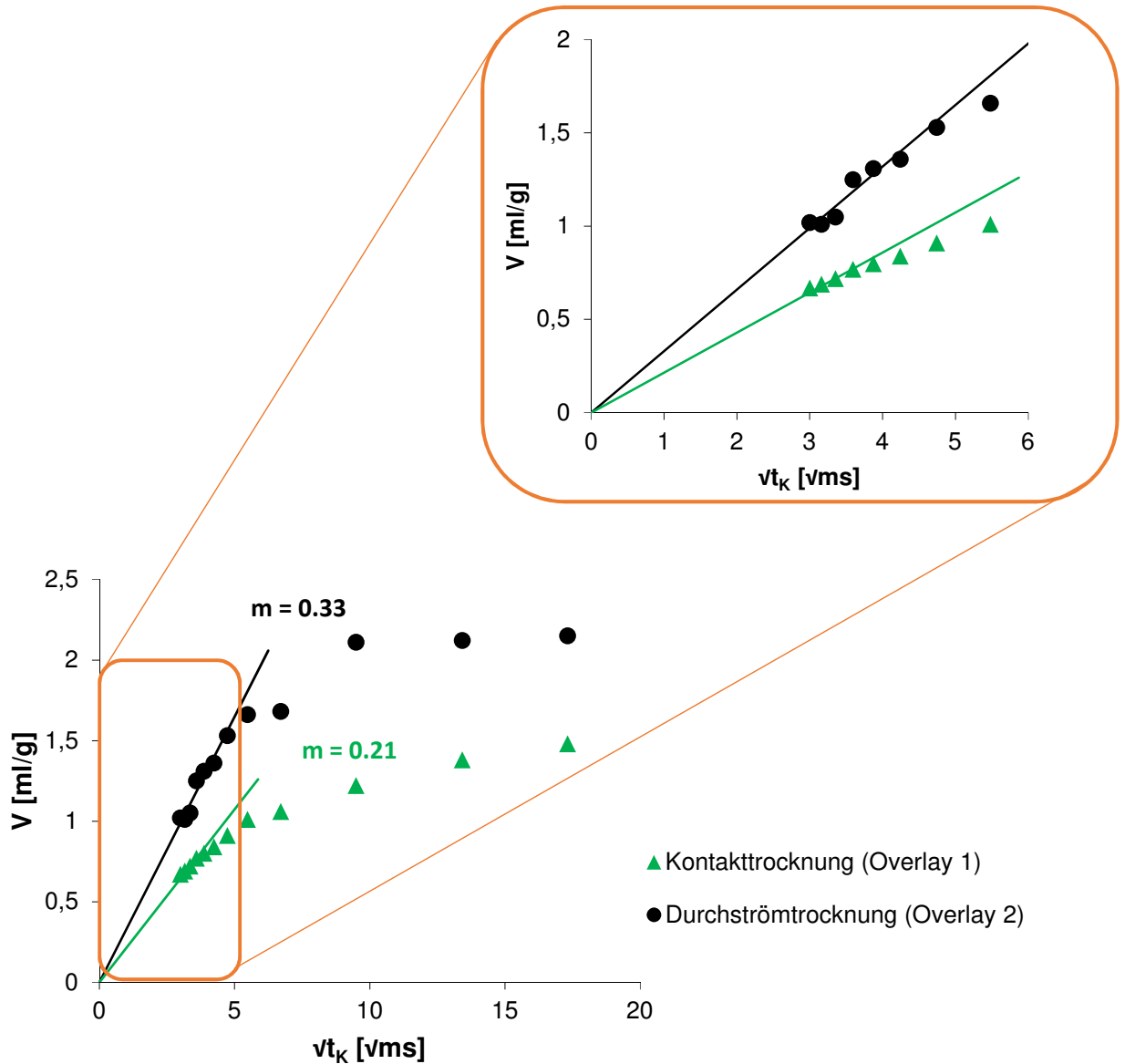


Abbildung 56: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit von der Trocknungsart.

Im Gegensatz zu den Papierproben, die an der PTS Pilotanlage hergestellt wurden, entspringen die Regressionsgerade der industriell hergestellten Papiere aus dem Null-Punkt. Lucas-Washburn (LW) beschreibt den Fluidtransport als statisch viskosen Fluss. Aus der L.-W. Gleichung resultiert ein Achsenabschnitt von Null. Die industriell hergestellten Papiere haben somit, im Gegensatz zu den an der PTS hergestellten Papiere, keine mittels Bristow-Wheel, messbare Benetzungsphase. Über die Steigung des anfänglichen Anstiegs, welches sich nach Lucas-Washburn linear verhält, wurde für das

Overlay 1 (Kontaktrocknung) eine Penetrationsgeschwindigkeit von 0,21 ml/(gVms) und für das Overlay 2 (Durchströmrocknung) eine Penetrationsgeschwindigkeit von 0,33 ml/(gVms) ermittelt. Die Penetrationsgeschwindigkeit steigt mit dem Einsatz eines Durchströmrocknung. Die Trocknung des feuchten Papiers geschieht bei der Kontaktrocknung über zwei beheizte Walzen. Bei diesem Verfahren wird nicht nur das feuchte Papier getrocknet, sondern auch verdichtet, was zu einer Erhöhung der Papierdichte führt. Die Trocknung des feuchten Papiers über die Lufttrocknung führt durch das Durchströmen heißer Luft ins Papiergefüge zu einem voluminösen Papier mit geringer Dichte. Somit steigt das Porenvolumen, was die Penetrationsgeschwindigkeit nach Lucas-Washburn erhöht. Im Sättigungsbereich wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen für Overlay 1 von maximal 1,5 ml/g gemessen. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Overlay 1 ein Porenvolumen von 1,47 ml/g. Für die Papierprobe Overlay 2 wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen von maximal 2,2 ml/g erhalten. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Overlay 2 ein Porenvolumen von 2,49 ml/g. Nach Lucas-Washburn ist die Penetrationsgeschwindigkeit abhängig vom Porenvolumen. Die Bristow-Wheel Messung ergab, dass mit steigendem Porenvolumen, die Penetrationsgeschwindigkeit steigt.

Zur Bestimmung des Einflusses eines Benetzungsmittels auf die Penetrationsgeschwindigkeit wurden die zwei industriell angefertigten Papierproben Overlay 3 und Overlay 4 für die Untersuchung hinzugezogen. Die Probe Overlay 4 wurde im Gegensatz zu Probe Overlay 3 im Herstellungsprozess nach der Trocknung mit dem Benetzungsmittel PEG versetzt. In Abbildung 57 sind die Ergebnisse der Bristow-Wheel Untersuchung der Proben Overlay 3 (grüner Kurvenverlauf) und Overlay 4 (schwarzer Kurvenverlauf) gegenübergestellt. Die resultierten Penetrationsgeschwindigkeiten von 0.35 ml/(gVms) und 0.27 ml/(gVms) unterscheiden sich nicht signifikant. Der Einsatz von PEG begünstigt die Benetzung des Papiers, jedoch nicht das Eindringen der MF-Harzdispersion ins Papiergefüge. Die Penetrationsgeschwindigkeit beider Proben unterscheidet sich nicht voneinander, da diese vom Porenvolumen bzw. der inneren Porenstruktur des Papiers abhängt. In Kapitel 4.3 wurde ermittelt, dass sowohl das Porenvolumen, als auch der Porenradius von Overlay 3 und Overlay 4 identisch ist. Somit folgt auf Grund der ähnlichen Porenstruktur beider Proben eine analoge Penetrationsgeschwindigkeit. Im Sättigungsbereich wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen für Overlay 3 von maximal 1,7 ml/g gemessen. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Overlay 3 ein Porenvolumen von 1,84 ml/g. Für die Papierprobe Overlay 4 wurde ein absorbiertes Flüssigkeitsvolumen von maximal 1,9 ml/g erhalten. Über die Quecksilberporosimetrie ergab sich für Overlay 4 ein Porenvolumen von 1,73 ml/g. Da beide Proben dasselbe Porenvolumen besitzen, ist das über die Bristow-Wheel Messung erhaltene Penetrationsgeschwindigkeit nicht signifikant voneinander unterscheidbar.

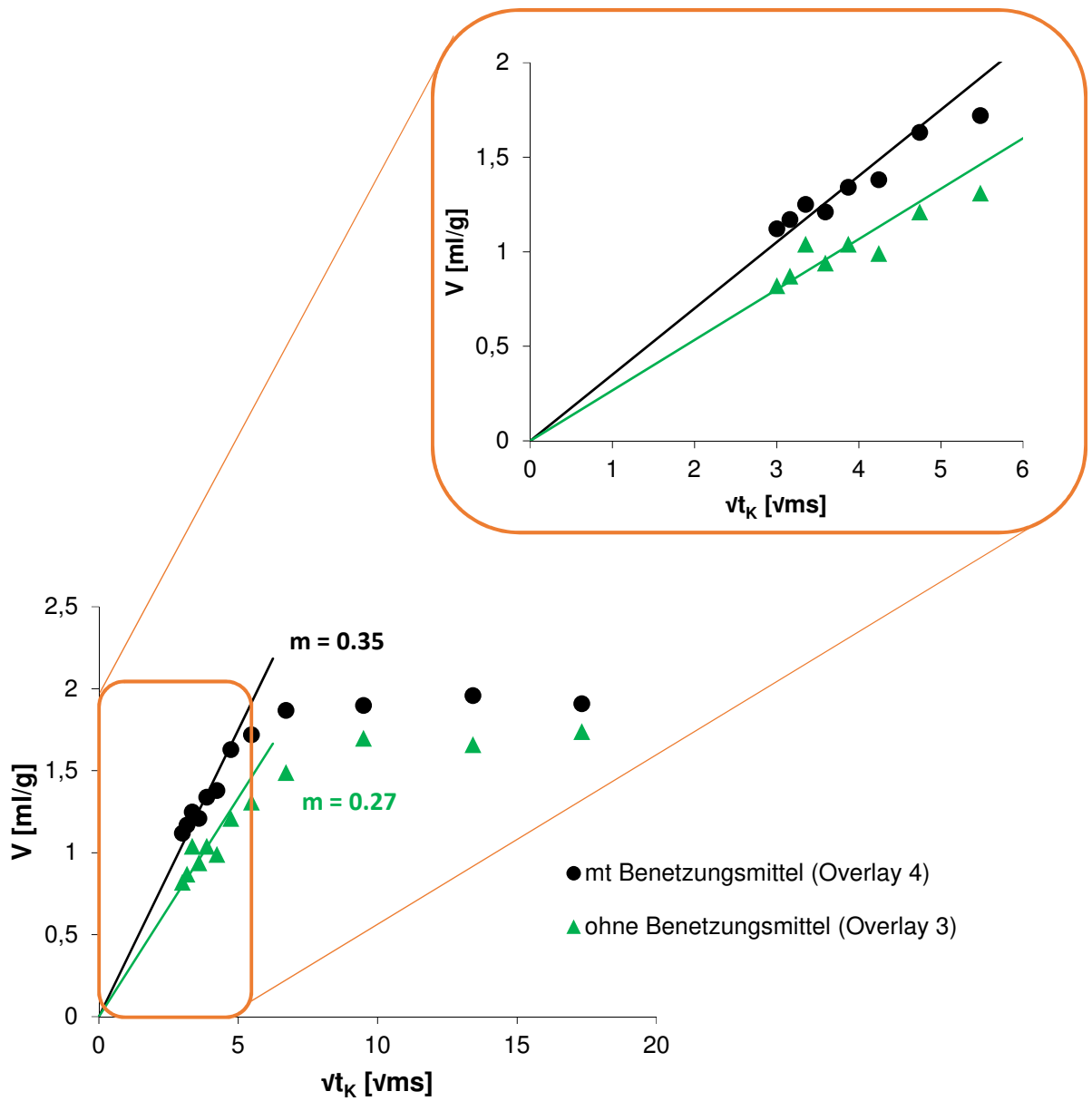


Abbildung 57: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Einsatz des Benetzungsmittels PEG im Papier.

In diesem Kapitel wurde das Penetrationsverhalten von Overlaypapieren mit Hilfe des Bristow-Wheel-Absorptionstesters untersucht. Hierbei wird das vom Papier absorbierte Flüssigkeitsvolumen gegen die Wurzel der Zeit beobachtet. Ziel war es, den Einfluss der Papierherstellung auf die Penetrationsgeschwindigkeit zu prüfen. Hierfür wurden Papierproben ausgewählt, die sich in folgenden Parametern unterscheiden:

- Nadelholzzellstoffanteil im Papier (Vergleich 100% zu 60%)
- Nassfestmittelanteil im Papier (Vergleich 2% zu 6%)
- Entwässerungswiderstand des verwendeten Zellstoffs (Vergleich 16 SR zu 23 SR)
- Schnittwinkel beim Mahlungsprozess der verwendeten Zellstoffe (Vergleich 10° zu 60°)
- Trocknung der feuchten Faservliese (Vergleich Kontakttrocknung zu Durchströmtrocknung) und
- Einsatz eines Benetzungsmittels nach der Trockenpartie (Vergleich Overlay mit und ohne PEG).

Aus dem Kurvenverlauf der Bristow-Wheel Messung konnten drei Erkenntnisse gewonnen werden:

- Der Fluidtransport im Papier über die Lucas-Washburn-Gleichung für den statisch viskosen Fluss beschrieben werden kann,
- Die Steigung des initialen Kurvenanstiegs Auskunft über die Geschwindigkeit mit der die Flüssigkeit ins Papier eindringt gibt,
- Über dem Sättigungsbereich das Porenvolumen des Papiers ermittelt werden kann. Diese decken sich mit den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie (s. Kapitel 4.3).

Die Bristow-Wheel Messungen der zu untersuchenden Papierproben ergaben, dass die Penetrationsgeschwindigkeit vom Porenvolumen des Papiers abhängt. Mit steigendem Porenvolumen steigt die Penetrationsgeschwindigkeit⁸⁵⁻⁸⁹. Das Porenvolumen der Overlaypapiere wiederum wird signifikant vom Entwässerungswiderstand bzw. dem Schnittwinkel (siehe Abbildung 55) und der Trocknungsart der Papiere (siehe Abbildung 56) bestimmt. Faktoren, die nicht das Papierporenvolumen beeinflussen, wie der Anteil an Nadelholzzellstoff (siehe Abbildung 53), der Anteil an Nassfestmittel (siehe Abbildung 54) und den Einsatz von Benetzungsmitteln (siehe Abbildung 57) im Papier, haben ebenso

keine Auswirkung auf die Penetrationsgeschwindigkeit des Fluides ins Papier. Die Penetrationsgeschwindigkeitsbestimmung über die Bristow-Wheel-Methode ist nicht trivial. Bei der Versuchsdurchführung ist darauf zu achten, dass der Dispenser über die gesamte Zeit in vollständigem Kontakt mit der Papieroberfläche steht. Falls dies nicht geschieht, tritt keine Harzdispersion aus dem Dispenser aus. Die Folge ist, dass die Harzfront auf dem Papierstreifen sich verkürzt. Daraufhin wird eine falsche Länge der Harzfront in die Berechnung der Penetrationsgeschwindigkeit miteinbezogen. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die Penetrationsgeschwindigkeit einer weiteren Methode, der modifizierten Saughöhe-Methode, für die Untersuchung des Penetrationsverhaltens angewandt.

5.2 Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Saughöhe-Methode und deren Einflussfaktoren

Mit Hilfe der Saughöhemethode wurde der zeitliche Verlauf der Absorption des MF-Harzes entlang eines Papierstreifens (in Maschinenrichtung: machine direction MD) zur Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurden wie in Kapitel 5.1 der Einfluss folgender Parameter auf die Penetrationsgeschwindigkeit untersucht:

- Nadelholzzellstoffanteil im Papier (60%, 70% und 100%)
- Nassfestmittelanteil im Papier (2%, 4% und 6%)
- Entwässerungswiderstand des verwendeten Zellstoffs (16 SR und 23 SR)
- Schnittwinkel beim Mahlungsprozess der verwendeten Zellstoffe (10° und 60°)
- Trocknung der feuchten Faservliese (Kontakt Trocknung und Durchströmtrocknung) und
- Einsatz eines Benetzungsmittels nach der Trockenpartie (Overlaypapier mit und ohne PEG).

Für die Untersuchung des Penetrationsverhaltens von Overlaypapieren wurden die Papiermuster in Streifen identischer Größe zugeschnitten und senkrecht mit dem unteren Ende in eine 50%igen Kauramintränklarzlösung eingetaucht. In diesem Experiment wurde die Saughöhe der MF-Harzdispersionsfront vertikal zum Papierstreifen mit der Zeit beobachtet. In Abbildung 58 ist der zeitliche Verlauf der Penetration für Papiermuster Tech 1 (100% Nadelholzzellstoff), Tech 4 (70% Nadelholzzellstoff) und Tech 7 (60% Nadelholzzellstoff) graphisch dargestellt. Zur Auswertung der Penetrationsgeschwindigkeit wurde entsprechend der Lucas-Washburn Gleichung die Saughöhe zum Quadrat gegen

die Zeit aufgetragen. Zur Ermittlung der Steigung m , welche der Penetrationsgeschwindigkeit in mm^2/s entspricht, wurde eine Regressionsgerade des linearen Anstiegs ermittelt. Die ersten 100 Sekunden der Messung wurden nicht in die Auswertung mit eingebunden, da diese nicht die Penetration der Flüssigkeit entlang des Papierstreifens beschreibt, sondern das Heranziehen des Fluids an der Papieroberfläche. Die Messung ergab für Tech 1 (grüne Dreiecke) eine Penetrationsgeschwindigkeit von $0,15 \text{ mm}^2/\text{s}$, für Tech 4 (rote Vierecke) eine Penetrationsgeschwindigkeit von $0,19 \text{ mm}^2/\text{s}$ und für Tech 7 (schwarze Punkte) eine Penetrationsgeschwindigkeit von $0,16 \text{ mm}^2/\text{s}$. Die erhaltenen Werte unterscheiden sich nicht stark voneinander, wodurch der Nadelholzzellstoffanteil im Papier keinen Einfluss auf die Penetrationsgeschwindigkeit besitzt. Die Bristow-Wheel-Messung ergaben, dass die Penetrationsgeschwindigkeit vom Porenvolumen abhängig ist. Die Untersuchungen des Porenvolumens mittels Quecksilberporosimetrie stellten für die Reduzierung des Langfaseranteils im Papier keine signifikante Änderung des Porenvolumens (Abbildung 40).

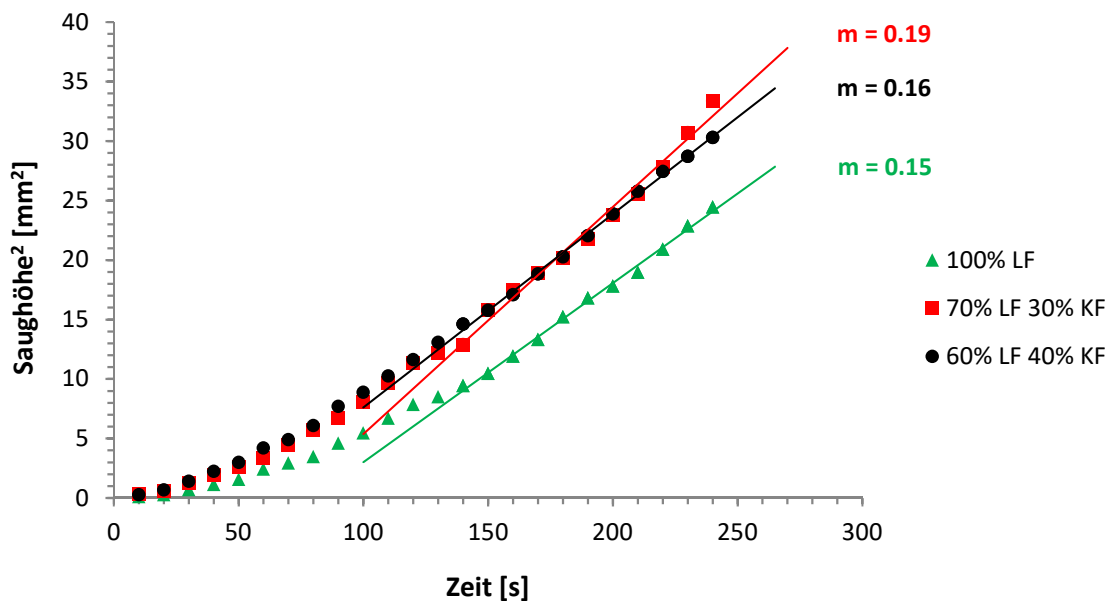


Abbildung 58: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Langfaseranteil im Papier über die Saughöhe-Methode.

Zur Untersuchung des Einflusses des Nassfestmittelanteils im Papier auf die Penetrationsgeschwindigkeit wurden Papiere verwendet mit einem Nassfestmittelanteil von 2% (Tech 1), 4% (Tech 2) und 6% (Tech 3). In Abbildung 59 ist der graphische Verlauf der Saughöhe² gegen die Zeit dargestellt. Die Penetrationsgeschwindigkeit der Papierprobe mit einem Nassfestmittelanteil von 2% betrug $0,15 \text{ mm}^2/\text{s}$. Bei einem Nassfestmittelanteil von 4% betrug die Penetrationsgeschwindigkeit $0,12 \text{ mm}^2/\text{s}$

und bei einem Anteil von 6% $0,11 \text{ mm}^2/\text{s}$. Das Porenvolumen der untersuchten Papiermuster (Abbildung 41) ist vergleichbar. Das Nassfestmittel wurde während der Papierherstellung im Stoffauflauf hinzugegeben. Das an der Versuchspapiermaschine (VPM) eingesetzte NFM war eine 12%ige MF-Harzdispersion. Somit ist der Anteil an reaktiven Wirkstoff geringer als 2%. Somit besitzt es kaum einen Einfluss auf das Penetrationsverhalten.

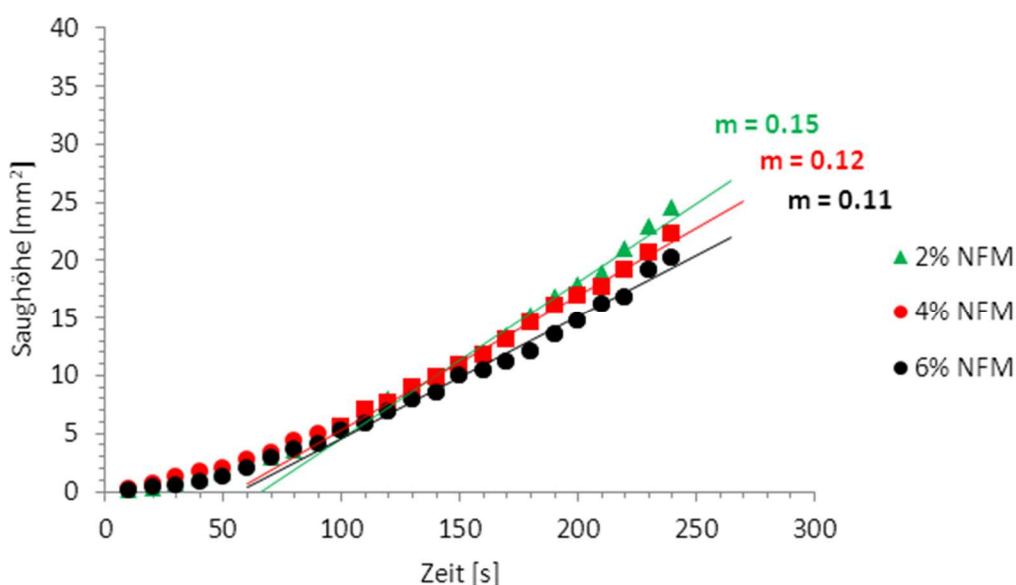


Abbildung 59: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Anteil des Nassfestmittels im Papier über die Saughöhe-Methode.

In Abbildung 60 wurde die Abhängigkeit der Saughöhe zum Quadrat von der Zeit in Bezug auf den Mahlprozess dargestellt. Zusätzlich zu den Proben Tech 1, Tech 10 und Tech 19 wurde die Probe Tech 28 in die Untersuchung miteinbezogen. Beim Overlaypapier Tech 28 handelt es sich um ein Overlaypapier, das wie die Proben Tech 1, 10 und 19 aus Nadelholz Zellstoff und 4 % NFM besteht. Der Nadelholz Zellstoff wurde auf einen Entwässerungswiderstand von 23 Schopper-Riegler eingestellt und bei einem Schnittwinkel von 60° (fibrillierende Mahlung) im Refiner gemahlen. Die Untersuchung ergab, dass die Penetrationsgeschwindigkeit mit steigendem Entwässerungswiderstand sinkt und durch eine schneidende Mahlung begünstigt wird. Die Erhöhung des Schopper-Rieglers und die fibrillierende Mahlung erzeugt eine Steigung der Blattdichte. Je dichter das Fasergefüge ist, desto höher ist die Tortuosität und Weglänge des Harzes im Papier¹⁶. Die resultierende höhere Verweilzeit des Harzes im Papier schränkt den vertikalen Harzfluss entlang des Papierstreifens ein.

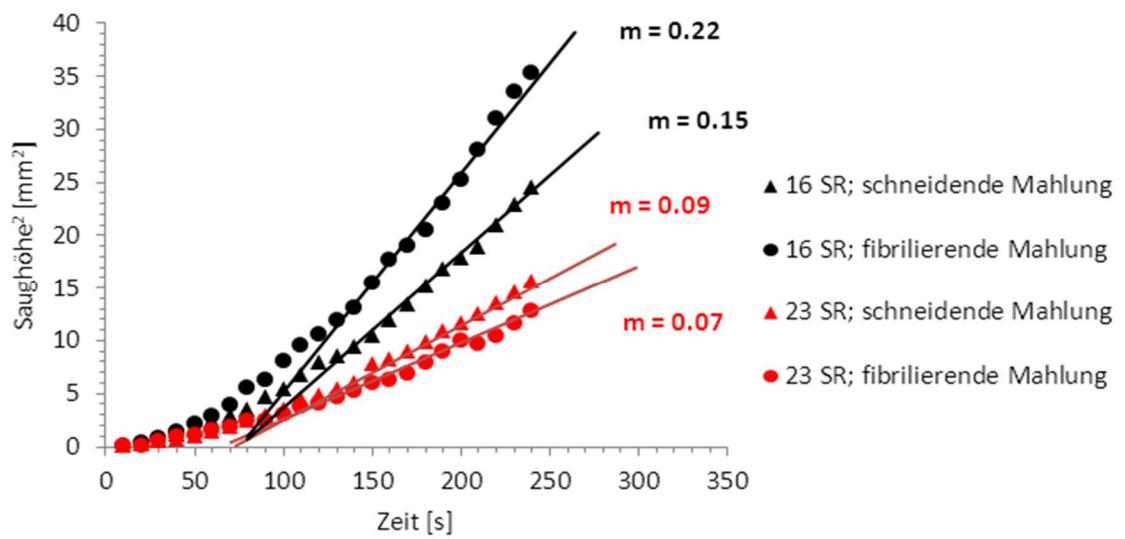


Abbildung 60: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Mahlungsprozess nach der Saughöhe-Methode.

Die Penetrationsgeschwindigkeit wird signifikant vom Papiermaschinenparameter Trocknung (Durchströmtrocknung/Kontaktrocknung) beeinflusst (Abbildung 61). Der Einsatz der Durchströmtrocknung beeinflusst die Papierstruktur. Die Overlapapiere, die mit einer Durchströmtrocknung getrocknet wurden, besitzen ein höheres Porenvolumen, eine geringere Papierdichte, höhere Porosität und eine höhere Blattstärke gegenüber Overlapapiere, die mit einer Kontaktrocknung getrocknet wurden. Nach Lucas-Washburn führen diese Eigenschaften zur Steigerung der Penetrationsgeschwindigkeit. Im Fall der über eine Kontaktrocknung getrockneten Overlapapiere ist ein entgegengesetzter Trend zu sehen.

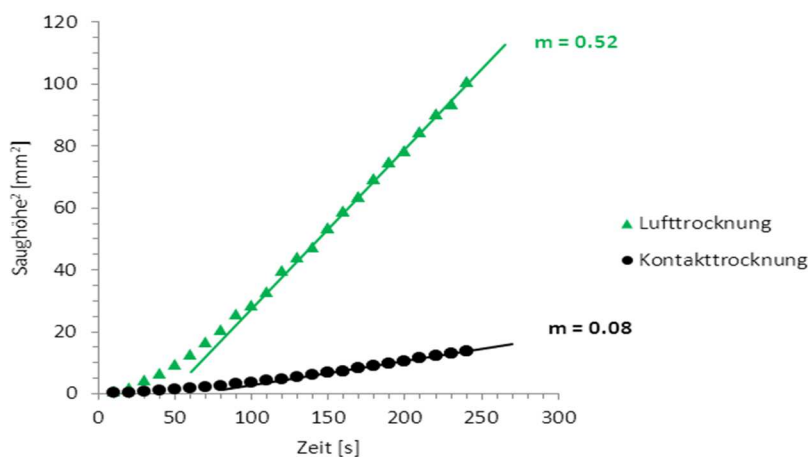


Abbildung 61: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Trocknungsprozess nach der Saughöhe-Methode.

In Abbildung 62 wurde die Abhängigkeit der Saughöhe zum Quadrat von der Zeit in Bezug auf den Einsatz eines Benetzungsmittels dargestellt. Hierfür wurden die Proben Overlay 3 und Overlay 4 verwendet. Beim Overlay 3 handelt es sich um ein Overlaypapier, welches kein Benetzungsmittel enthält. Overlay 4 hingegen wurde nach der Trocknung des feuchten Faservlieses mit einem Benetzungsmittel behandelt. Die Untersuchung ergab, dass die Penetrationsgeschwindigkeit nicht vom Einsatz eines Benetzungsmittels abhängt.

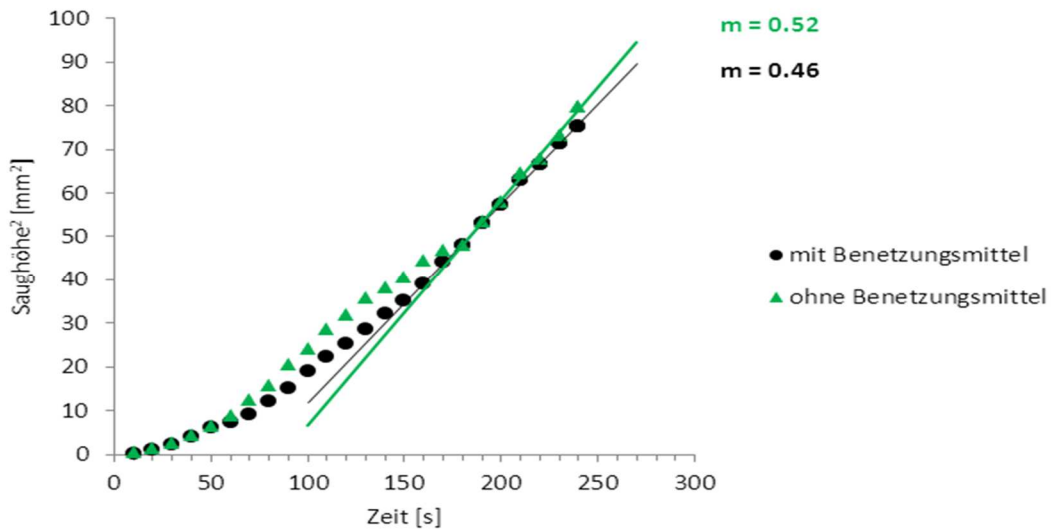


Abbildung 62: Abhängigkeit der Penetrationsgeschwindigkeit vom Einsatz eines Benetzungsmittels nach der Saughöhe-Methode.

In diesem Kapitel wurde das Penetrationsverhalten von MF-Harzdispersion in Overlaypapieren mit Hilfe der modifizierten Saughöhe-Methode untersucht. Hierbei wird der Anstieg der Harzdispersion entlang des Papierstreifens gegen die Zeit beobachtet. Über die graphische Auftragung der Saughöhe zum Quadrat gegen die Zeit, welche nach Lucas-Washburn linear verläuft, entspricht die Steigung der Geraden der Penetrationsgeschwindigkeit. Einen entscheidenden Einfluss auf die Penetrationsgeschwindigkeit hat das Porenvolumen. Je größer das Porenvolumen ist, desto höher ist die Penetrationsgeschwindigkeit. Ziel der Untersuchungen war es, den Einfluss der Papierherstellung auf die Penetrationsgeschwindigkeit zu prüfen. Für die Fragestellung, welchen Einfluss der Nadelzellstoffanteil im Papier auf die Penetrationsgeschwindigkeit hat, wurden drei Proben vermessen mit einem Anteil an Nadelholz Zellstoff von 60%, 70% und 100%. Die Auswertung (Abbildung 58) ergab, dass der Nadelholz Zellstoffanteil im Blatt keinen Einfluss auf die Penetrationsgeschwindigkeit besitzt, da die un-

tersuchten Papiere keine signifikanten Unterschiede bezogen auf Ihr Porenvolumen zeigten. Zur Untersuchung der Auswirkung des Nassfestmittelanteils im Papier auf die Penetrationsgeschwindigkeit wurden ebenfalls drei Proben vermessen mit einem Anteil von 2%, 4% und 6% an Nassfestmittel im Papier. Der Kurvenverlauf der drei Proben (Abbildung 59) ist nahezu identisch, woraus sich ergibt, dass der Anteil an Nassfestmittel im Papier ebenso wie der Anteil an Nadelholz Zellstoff im Papier die Penetrationsgeschwindigkeit nicht beeinflusst. Der Anteil an Nassfestmittel im Papier ist zu gering um das Porenvolumen des Papiers zu beeinflussen. Um einen möglichen Effekt ermitteln zu können wäre vermutlich ein höherer Anteil an NFM im Papier notwendig. Ein weiterer möglicher Bestandteil von Overlaypapieren ist der Einsatz von Benetzungsmitteln nach der Trocknung des feuchten Faservlieses in der Papierherstellung. Hierzu wurden die beiden Papierproben Overlay 3 und Overlay 4 über die Saughöhemethode untersucht (Abbildung 62). Overlay 4 wurde im Gegensatz zu Overlay 3 mit einem Benetzungsmittel versetzt. Die Analyse ergab, dass der Einsatz eines Benetzungsmittels keinen Effekt auf die Penetrationsgeschwindigkeit aufweist. Das Benetzungsmittel dient dazu die kollabierten Faserporen aufzufüllen, jedoch ist der Anteil an „wiedergeöffneten“ Faserporen zu gering um einen Einfluss auf das Gesamtporenvolumen bzw. der Penetrationsgeschwindigkeit zu besitzen. Die einzigen Faktoren, die einen signifikanten Einfluss auf die Penetrationsgeschwindigkeit aufweisen, sind zum einen die Mahlung der Zellstoffe zur Papierherstellung (Abbildung 60) und zum anderen der Trocknungsprozess des feuchten Faservlieses bei der Papierherstellung (Abbildung 61). In Bezug auf die Faserstoffvorbereitung wurden Papiermuster verwendet, die sich zum vom Entwässerungswiderstand und vom Schnittwinkel während des Mahlprozesses unterscheiden. Die Analyse ergab, dass mit steigendem Entwässerungswiderstand die Penetrationsgeschwindigkeit des MF-Harzes im Papier sinkt. Der Schnittwinkel hingegen ist irrelevant für die Penetrationsgeschwindigkeit. Im Falle der Trocknungsart der Papiere wurde das Ergebnis erhalten, dass über den Einsatz der Durchströmtrocknung die Penetrationsgeschwindigkeit höher liegt als bei einem Papier, welches über eine Kontaktrocknung getrocknet wurde. Der lineare Einfluss des Porenvolumens bzw. Papierdichte auf die Penetrationsgeschwindigkeit ist in Abbildung 63 und Abbildung 64 graphisch zusammengefasst. Somit ist es möglich über das Porenvolumen die Penetrationsgeschwindigkeit zu steuern. Laut den Ergebnissen des LCM-Prozesses ist die Hohlräumbildung in Faserverbundwerkstoffen von der Kapillanzahl bzw. von der Penetrationsgeschwindigkeit abhängig. Bei einer hohen Penetrationsgeschwindigkeit bilden sich Mikrohohlräume, auf Grund des viskosen Flusses. Bei niedriger Penetrationsgeschwindigkeit wirkt die Kapillarkraft an der Faseroberfläche wodurch Mikrohohlräume gefüllt werden. Es entstehen Makrohohlräume. Auf Grundlage dessen ist es möglich, dass Papiere, in denen das Fluid mit einer hohen Penetrationsgeschwindigkeit ins Papier diffundiert, Hohlräume entlang der Faser bzw. an der Faseroberfläche bilden. Dies wären die Papierproben, die beispielsweise über eine

5.3 Analyse des Hohlraumanteils im Imprägnat und dessen Einflussfaktoren

Nach der Untersuchung des Penetrationsverhaltens und der Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit wird in diesem Kapitel die Hohlraumbildung von Overlaypapieren nach der Imprägnierung mit einer 50%igen MF-Harzdispersion untersucht. Die Analyse ist in drei Schritte gegliedert:

- Imprägnierung der Overlaypapier-Proben mittels Tauchimprägnierung
- Analyse der nicht gefüllten Poren im Imprägnat mittels Quecksilberporosimetrie
- Ermittlung der Einflussfaktoren zur Bildung von Hohlräumen im Imprägnat

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Overlaypapiere wurden mit einer 50%igen Harzdispersion imprägniert und 120 °C für 4 min getrocknet. Die hierbei entstandenen Imprägnate wurden über die Quecksilberporosimetrie (siehe Kapitel 3.1) hinsichtlich der vorhandenen Hohlräume untersucht. In Abbildung 65 sind die Chromatogramme von Overlay 1 und 2 sowohl vor der Imprägnierung (blauer Rahmen) als auch nach der Imprägnierung (oranger Rahmen) exemplarisch gegenübergestellt. Zur Auswertung der Quecksilberporosimetrie-Daten wird im Chromatogramm die Menge an ins Papier eingedrungene Quecksilbervolumen in ml/g gegen den Porenradius aufgetragen (schwarze Kurvenverlauf). Die Information über das Porenvolumen für einen definierten Porenradius wird über das Integral des Kurvenverlaufs ermittelt (roter Kurvenverlauf). Bei Overlay 1 handelte es sich um ein Overlaypapier, dass bei der Papierherstellung über Kontakttrocknung getrocknet wurde. Overlay 2 wurde hingegen über Durchströmtrocknung getrocknet. In Abbildung 65 wurden auf der linken Seite die Chromatogramme vor der Imprägnierung positioniert und auf der rechten Seite die Proben Overlay 1 und 2 nach der Imprägnierung. Beim Vergleich beider Proben ist zu erkennen, dass vor der Imprägnierung beide Proben ein Signal bei ca. 30 µm aufweisen (Chromatogramme innerhalb des blauen Rahmens). Nach der Imprägnierung war bei Overlay 2 dieses Signal kaum messbar (Chromatogramm oben rechts). Bei Overlay 1 hingegen konnte das Signal um 30 µm noch sehr gut detektiert werden (Chromatogramm unten rechts). Dies legt den Schluss nahe, dass bei Papieren, die über einer Kontakttrocknung getrocknet werden, die Faserzwischenräume nicht vollständig mit MF-Harz gefüllt werden. Papiere, die über eine Durchströmtrocknung getrocknet wurden, wiesen ebenfalls Hohlräume auf. Möglicherweise könnten Hohlräume mit einem geringen Volumen sich zwischen den Fasern gebildet haben und/oder es kam zur Bildung von Hohlräumen innerhalb der Harzmatrix durch Wasserdampfeinschlüsse während der Polykondensation der MF-Harzdispersion.

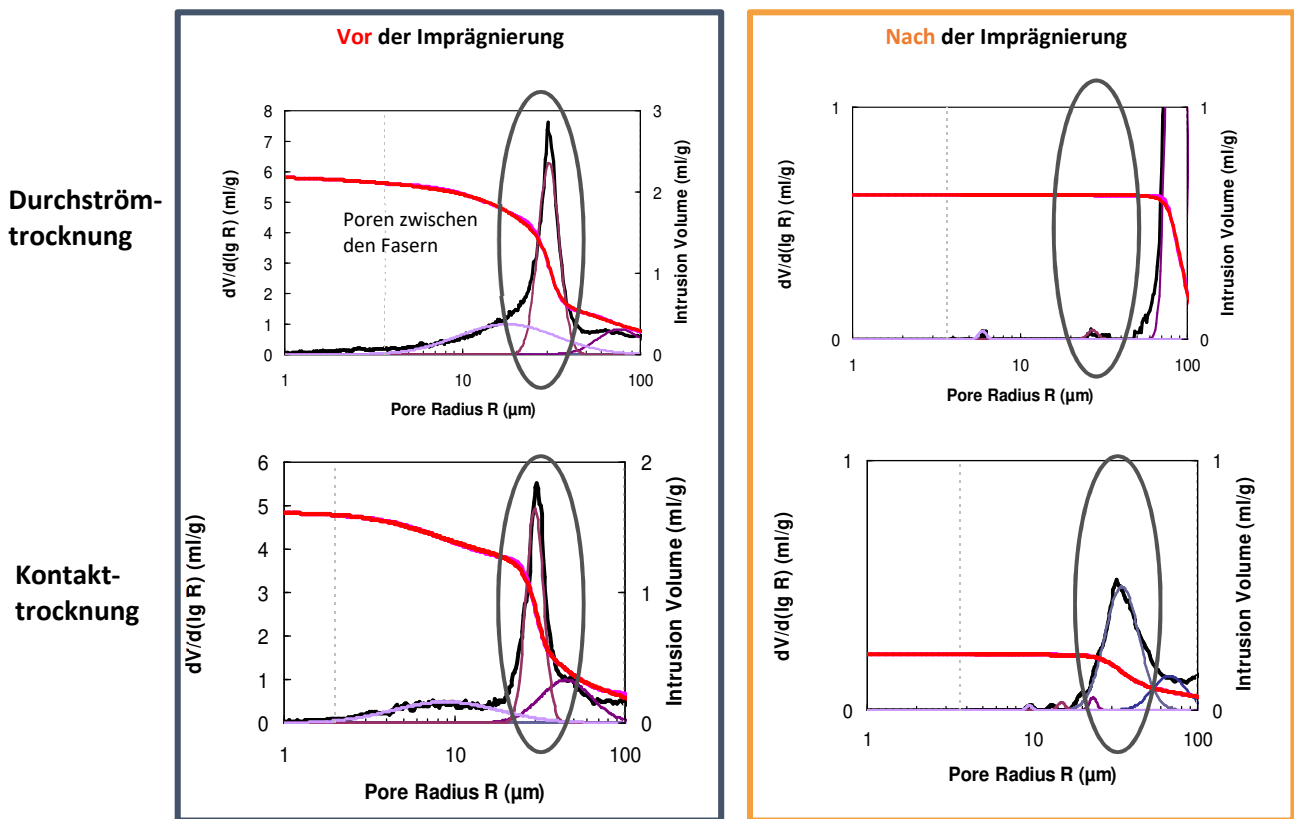


Abbildung 65: Einfluss der Trocknung auf den Hohlraum im Imprägnat. oben: Chromatogramm von Overlaypapieren 2 vor und nach der Imprägnierung. unten: Chromatogramm von Overlaypapieren 1 vor und nach der Imprägnierung.

Der Unterschied beider Mustergruppen bestand neben der Trocknungsart auch in der Penetrationsgeschwindigkeit. Über einer graphischen Auftragung des Hohlraumanteils im Imprägnat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit, welche mit der Kapillarzahl korreliert (siehe Kapitel 1.4.2), sollte untersucht werden ob,

- ein Zusammenhang zwischen dem Hohlraum im Imprägnat und der Penetrationsgeschwindigkeit mit der die MF-Harzdispersion ins Papier eindringt, besteht und
- die Ermittlung einer „optimalen Penetrationsgeschwindigkeit“, zum Erhalt des minimalst Hohlraumanteils im Imprägnat, möglich ist.

In Abbildung 66 ist die graphische Auftragung des Hohlraumanteils im Imprägnat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit der untersuchten Overlaypapieren dargestellt. Wie in Kapitel 5.1 und 5.2 festgestellt wurde, ist die Penetrationsgeschwindigkeit abhängig vom Porenvolumen und der Blattdichte des Papiers. Aus diesem Grund wurde für die Untersuchung der Abhängigkeit der Hohlräume im Im-

prägnat von der Penetrationsgeschwindigkeit nur die Papiermuster verwendet, die einen signifikanten Effekt auf die Penetrationsgeschwindigkeit hatten: Tech 1, Tech 10, Tech 19 (in Abbildung 66 blau markiert) und Overlay 1 - 4 (in Abbildung 63 rot markiert). Mit Hilfe der Proben Tech 1 (16 SR, schneidende Mahlung), Tech 10 (23 SR, schneidende Mahlung) und Tech 19 (16 SR, fibrillierende Mahlung) wurde der Effekt der Mahlung auf die Hohlräumbildung untersucht. Mit den Proben Overlay 1 (Kontaktrocknung) und Overlay 2 (Durchströmtrocknung) wurde der Trocknungsprozess in Bezug auf den Hohlraumanteil im Imprägnat analysiert. Den Einfluss des Benetzungsmittels wurde ebenfalls mit den Proben Overlay 3 (ohne Benetzungsmittel) und 4 (mit Benetzungsmittel) betrachtet. Die graphische Auftragung des Hohlraumanteils im Imprägnat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit (Abbildung 66) zeigt, dass mit steigender Penetrationsgeschwindigkeit der Hohlraumanteil im Imprägnat sinkt. Die Mahlung des Zellstoffs ist ebenso eine Stellschraube zur Regulierung des Hohlraumanteils im Imprägnat wie der Trocknungsprozess des feuchten Faservlieses in der Papierherstellung. Die Berechnung des Hohlraumanteils im Imprägnat ergab für einen Entwässerungswiderstand von 16 SR einen Wert von 15-20%. Die Erhöhung des Entwässerungswiderstandes um 23 SR ergab einen Hohlraumanteil von 37%. Mit steigendem Entwässerungswiderstand steigt der Hohlraumanteil im Imprägnat. Die Verwendung einer Durchströmtrocknung im Gegensatz zur Kontaktrocknung sinkt den Hohlraumanteil im Imprägnat von 10% auf annähernd 0%. Der Einsatz eines Benetzungsmittels hatte keinen Einfluss auf den Hohlraumanteil, da der Hohlraumanteil ohne Benetzungsmittel schon sehr gering ist und eine Steigerung dessen nicht möglich ist.

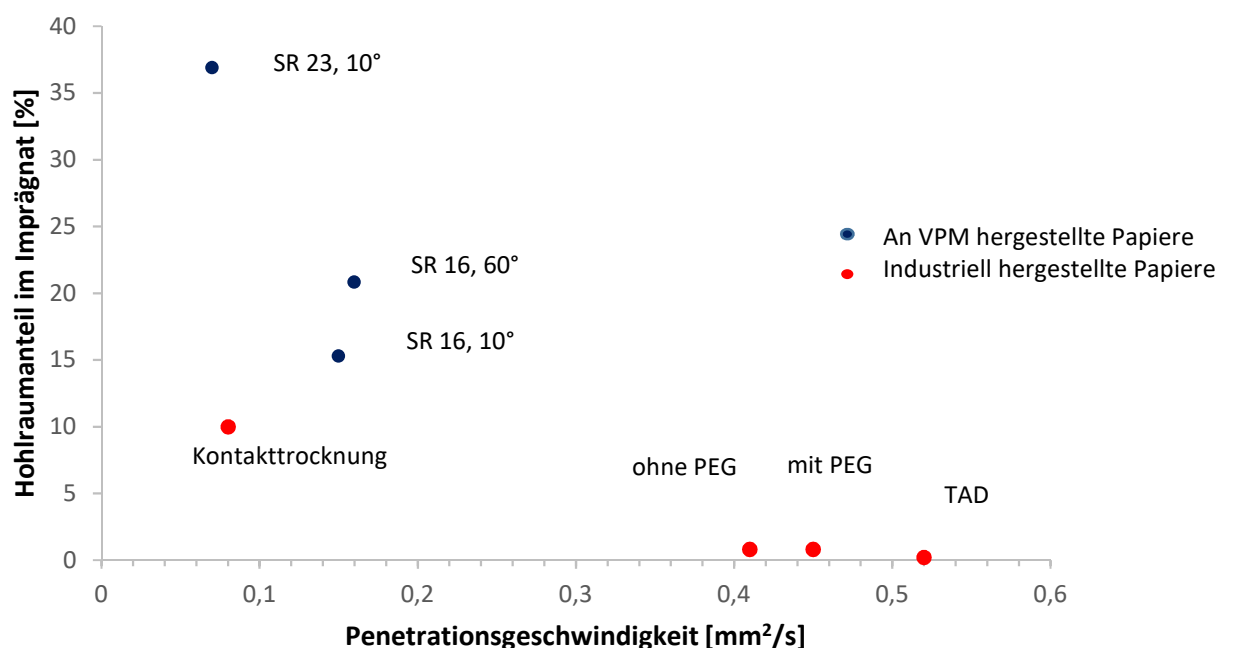
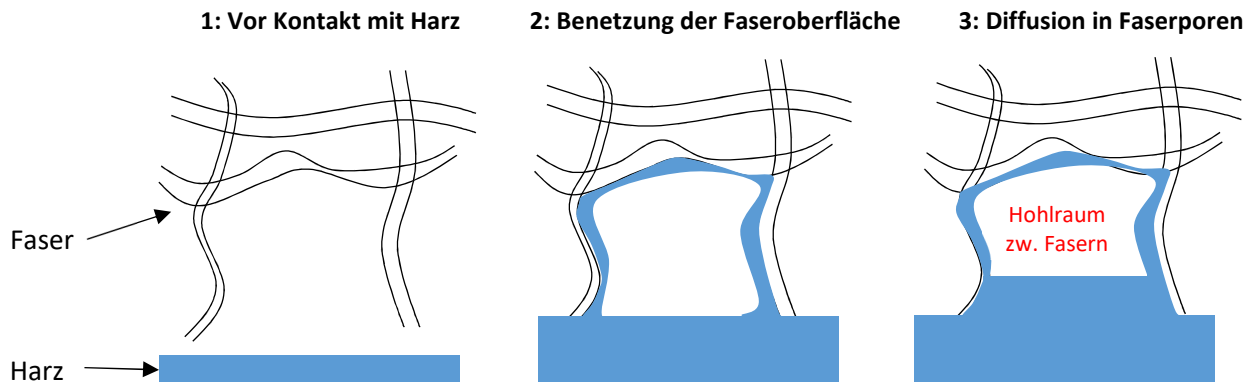


Abbildung 66: Graphische Auftragung des Hohlraumanteils im Imprägnat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit.

Wie in Kapitel 1.4.3 erläutert besteht bei Faserverbundwerkstoffe, die über das Liquid Composite Molding-Verfahren hergestellt wurden, einen Zusammenhang zwischen den Hohlräumen im fertigen Faserverbundwerkstoff und der sogenannten Kapillarzahl. Die Kapillarzahl beschreibt das Verhältnis zwischen den viskosen und dem Kapillarfluss. Sie korreliert mit der Penetrationsgeschwindigkeit (Gleichung 8). In der Literatur werden zwei mögliche Mechanismen beschrieben, welche die Hohlräumbildung im gewebten Textil bei einer hohen und einer geringen Penetrationsgeschwindigkeit beschreibt^{65,69,72,90,91}. Im Fall einer geringen Penetrationsgeschwindigkeit wird der Fluss ins Fasergewebe begünstigt im Gegensatz zum Fluss zwischen dem Fasergewebe. Daraus resultieren Kavitäten zwischen einzelne Faserstränge, welche ein höheres Volumen besitzen als Hohlräume im Fasergewebe. Bei hohen Penetrationsgeschwindigkeiten wird der Transport des Harzes zwischen Fasersträngen begünstigt. Somit entstehen bei hohen Penetrationsgeschwindigkeiten Kavitäten im Fasergewebe. Für die Imprägnierung von technischen Papieren ist ein ähnlicher Mechanismus in Abbildung 67 skizziert. Bei einer geringen Kapillarzahl ist die Penetrationsgeschwindigkeit gering. Schreitet die MF-Harzdispersion langsam an die Faser voran, beginnt das Harz im ersten Schritt die Faseroberfläche zu benetzen. Anschließend könnte die Penetration in die Faserwandporen folgen, da bei einer geringen Kapillarzahl der Kapillarfluss begünstigt ist. Nachgeschaltet könnten die Zwischenfaserporen gefüllt werden. Über diesen Mechanismus werden die Faserwandporen gefüllt und die Zwischenfaserporen nur teilweise mit Harz gefüllt. Der zweite mögliche Prozess, der stattfinden kann, wird in Abbildung 67 im unteren Bereich dargestellt. Hier wird ein möglicher Ablauf im Fall einer hohen Kapillarzahl beschrieben. Bei einer hohen Kapillarzahl herrschen eine Penetrationsgeschwindigkeit und der viskose Fluss wird begünstigt, d. h. das bei einer hohen Penetrationsgeschwindigkeit die Zwischenfaserporen bevorzugt mit Harz gefüllt werden. Daraus resultiert eine unzureichende Befüllung der Faserwandporen. Somit könnten kleine Hohlräume im FVW entstehen. Anhand beider möglichen Mechanismen ist es vorstellbar, dass zur Generierung eines annähernd fehlerfreien FVW eine optimale Penetrationsgeschwindigkeit der wichtigste Parameter ist. Bei der Betrachtung der graphischen Auftragung des prozentualen Hohlraumanteils im Imprägnat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit (Abbildung 66) könnte die optimale Penetrationsgeschwindigkeit im Bereich von 0.2 - 0.4 mm²/s liegen. Für eine genauere Angabe wären Untersuchungen von weiteren Proben notwendig, dessen Penetrationsgeschwindigkeit in dem relevanten Bereich liegen.

Niedrige Kapillarzahl → Geringe Penetrationsgeschwindigkeit:



Hohe Kapillarzahl → Hohe Penetrationsgeschwindigkeit:

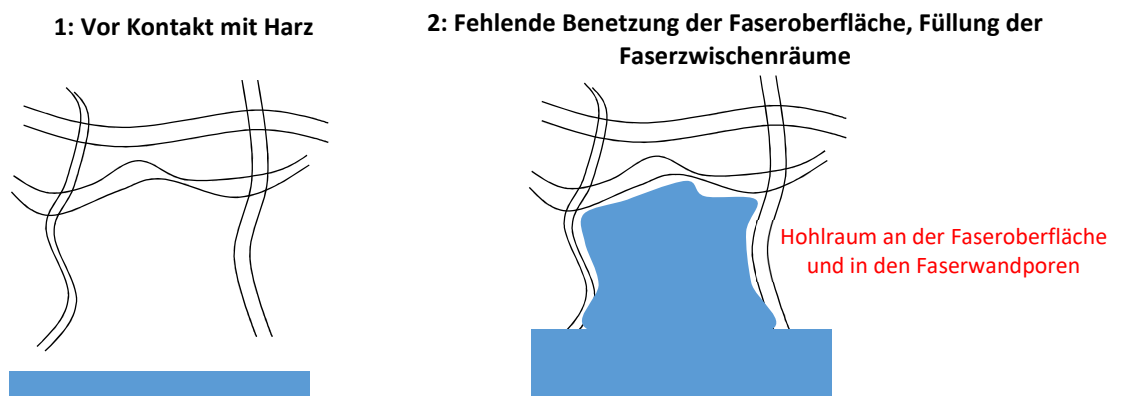


Abbildung 67: Möglicher Mechanismus der Hohlräumbildung bei der Imprägnierung von Overlaypapieren mit MF-Harzdispersion.

Die Untersuchung des Hohlraumanteils im Imprägnat und deren Einflussfaktoren ergab, dass der Hohlraumanteil vom Trocknungsprozess in der Papierherstellung, der Mahlung der eingesetzten Faserstoffe und der Penetrationsgeschwindigkeit abhängig ist. Es konnte gezeigt werden, dass Papiermuster mit einem hohen Porenvolumen Kavitäten mit einem kleinen Durchmesser bilden bzw. einen geringen Hohlraumanteil im Imprägnat besitzen. Papiere, in denen das Fluid mit einer niedrigen Penetrationsgeschwindigkeit ins Papier penetrieren, besitzen einen Hohlraumanteil von 15-40% im Imprägnat. Die Messungen ergaben, dass der Hohlraumanteil im Imprägnat über die Penetrationsgeschwindigkeit gesteuert werden kann. Jedoch ist zu erwähnen, dass die Hohlraumbestimmung über die Quecksilberporosimetrie sehr anspruchsvoll ist. In dieser Methode werden nur die Hohlräume mit Quecksilber befüllt, die für das Quecksilber frei zugänglich sind. Im Fall eines imprägnierten Overlaypapier können nicht sämtliche Hohlräume detektiert werden, da diese vom Harz umschlossen sein

könnten. Somit sind die Ergebnisse des Hohlraumanteils im Imprägnat über die Quecksilberporosimetrie geringer als der effektive Hohlraumanteil des Imprägnats. Im nächsten Kapitel wird der Einfluss der Penetrationsgeschwindigkeit auf den erzeugten Hohlraumanteil im verpressten Imprägnat betrachtet.

6 Verpressung & Charakterisierung der Lamine

Kapitel 5 beschäftigte sich mit der Wechselwirkung zwischen Overlaypapieren und MF-Harzdispersionen bei der Imprägnierung. Im ersten Schritt wurde hierzu die Penetrationsgeschwindigkeit mit der die MF-Harzdispersion ins Papier eindringt, untersucht. Im zweiten Schritt wurden von imprägnierten Overlaypapieren der Hohlraumanteil mittels Quecksilberporosimetrie quantitativ ermittelt und Rückschlüsse auf Faktoren zur Begünstigung der Hohlraumbildung gezogen. Die Analyse ergab, dass wie schon im Bereich des Liquid Composite Molding Verfahren (Kapitel 1.4.2) bekannt, die Penetrationsgeschwindigkeit ein entscheidender Faktor zur Optimierung der Hohlraumbildung im Imprägnat ist. Die Penetrationsgeschwindigkeit wird wiederum über das Porenvolumen der Rohpapiere gesteuert (Kapitel 5.1 und 5.2). Je höher das Porenvolumen des Rohpapiers ist, desto höher ist die Penetrationsgeschwindigkeit mit der die MF-Harzdispersion ins Papier eindringt. Signifikante Faktoren zur Steigerung der Penetrationsgeschwindigkeit sind:

- Ein geringer Entwässerungswiderstand der Zellstoffe und
- die Trocknung des feuchten Faservlieses über eine Durchströmtrocknung während der Papierherstellung.

In diesem Kapitel werden die hergestellten Imprägnate über eine MDF-Platte und schwarzem Dekorpapier zum fertigen Laminat verpresst. Im ersten Schritt wird die Optik der verpressten Lamine visuell beurteilt. In der Theorie bildete das Imprägnat beim Verpressen (unter Druck- und Temperatureinfluss) einen vollständig transparenten Composite. In der Praxis ist das entstandene Composite nicht vollständig transparent. Die nicht transparenten Stellen werden durch Hohlräume im Composite erzeugt, die einen geringeren Brechungsindex als das vollständig ausgehärtete MF-Harz besitzt. Dieses sogenannte „Brechungsindex-Mismatching“ führt zu einem teil-transparentem Material. Um die Transparenzdefekte auch visuell beurteilen zu können werden in Kapitel 6.1 die Imprägnate über schwarzem Dekorpapier verpresst. Für die visuelle Beurteilung werden immer zwei unterschiedliche Imprägnate auf eine Platte zusammen verpresst um ein Imprägnat als Referenz zu verwenden für die Beurteilung des anderen Imprägnats. In Kapitel 6.2 werden die Transparenz-Defekte im verpressten Laminat über das Digitale Optischen Mess- und Analyse System (DOMAS) quantitativ ermittelt um Rückschlüsse auf die Einflussfaktoren der Hohlraumbildung im verpressten Laminat zu ziehen.

6.1 Visuelle Bewertung der Transparenz von verpressten Laminaten

Ein Teilziel der vorliegenden Arbeit ist es, die signifikanten Einflussgrößen zur Minimierung der Hohlräume im verpressten Laminats zu ermitteln. Zur Beurteilung der Transparenz des verpressten Laminats wurden diese zunächst visuell beurteilt. Hierfür wurde das Overlaypapier im Tauchverfahren in einer 50 %igen MF-Harzdispersion getränkt. Anschließend wurde das getränkte Overlaypapier im Trockenschrank bei 120 °C für 4 Minuten vorgetrocknet. Das Imprägnat wurde im Low-Pressure-Laminat Verfahren (siehe Kapitel 3.8) verpresst. Zur visuellen Beurteilung der Optik des Laminats wurden 2 - 3 Proben nebeneinander verpresst und miteinander verglichen. In Abbildung 68 wurde der Aufbau schematisch dargestellt.

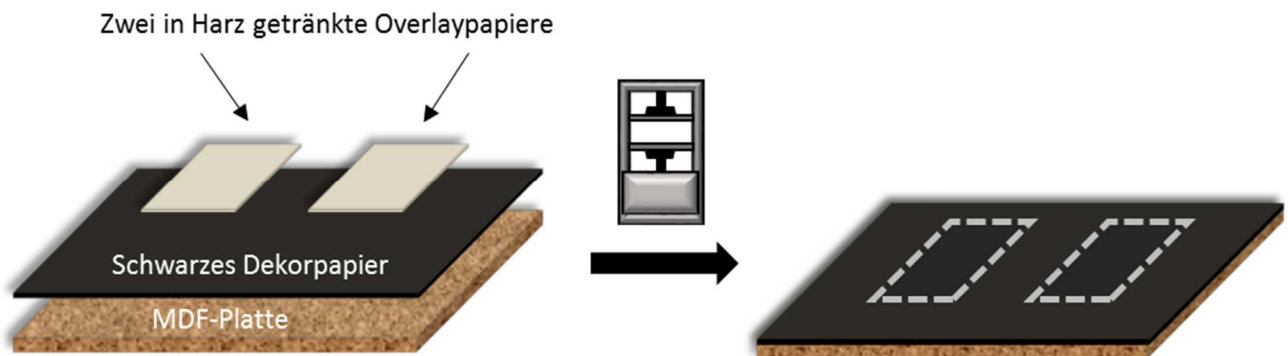


Abbildung 68: Visuelle Beurteilung der verpressten Laminats über schwarzem Dekorpapier und MDF-Platte. Links: Aufbau, oben zwei in MF-Harz getränkte Overlaypapiere, mitte schwarzes Dekorpapier, unten MDF-Platte. Rechts: verpresstes Laminat mit teil-transparenten Overlaypapieren.

Die Proben wurden jeweils dreimal verpresst und beurteilt. Zur Bewertung der Transparenz wurde ein Punktesystem angewandt. Es konnten die Punkte:

- 0 = schlechte Transparenz,
- 1 = mittlere Transparenz,
- 2 = gute Transparenz und
- 3 = sehr gute Transparenz

vergeben werden. In Tabelle 10 sind die empirischen Ergebnisse der visuellen Beurteilung für die untersuchten Proben aufgelistet.

Tabelle 9: Ergebnis der visuellen Transparenzbewertung der verpressten Lamine.

Probe	Visuelle Transparenzbewertung
Tech 1	1 Punkt
Tech 3	1 Punkt
Tech 7	1 Punkt
Tech 10	1 Punkt
Tech 19	1 Punkt
Overlay 1	0 Punkte
Overlay 2	1 Punkt
Overlay 3	2 Punkte
Overlay 4	3 Punkte

Für die Overlapypapiere, die an der Papiertechnischen Stiftung auf der Pilotanlage produziert wurden, konnten keine Transparenzunterschiede mit bloßem Auge festgestellt werden. Overlapypapiere, die über eine Durchströmtrocknung (siehe Overlay 2, Overlay 3 und Overlay 4) getrocknet wurden, wiesen eine gute bis sehr gute Transparenz auf im Vergleich zu einem verpressten Laminat dessen Overlapypapier über eine Kontaktrocknung getrocknet wurde (siehe Overlay 1). Der Einsatz von PEG konnte ebenfalls die Transparenz des Laminats steigern von 2 Punkte auf 3 Punkte (siehe Vergleich Overlay 3 zu Overlay 4). Die visuelle Bewertung der verpressten Platten ist stark vom Blickwinkel um das Lichtverhältnis zum verpressten Laminat abhängig. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Qualität der Imprägnierung. Defekte, die z. B. durch nicht sachgemäße Durchführung der Imprägnierung entstehen, können der Optik des Laminats schaden und dürfen in der Beurteilung nicht mit einfließen. Die visuelle Transparenzbewertung der verpressten Lamine diente zur Einschätzung der Ergebnisse der quantitativen Ermittlung der Defektfläche der verpressten Lamine mittels der Digitale Optischen Mess- und Analyse System (DOMAS), welches im nachfolgenden Kapitel vorgestellt wird.

6.2 Ermittlung des Hohlraumanteils im verpressten Laminat und dessen Einflussfaktoren

Neben der objektiven bzw. visuellen Beurteilung der Transparenz von verpressten Laminaten wurde in der vorliegenden Arbeit eine Methode zur quantitativen Ermittlung der Defektfläche im Laminat entwickelt. Die Beurteilung der optischen Defekte im verpressten Laminat erfolgte über das Digitale Optische Mess- und Analyse System (DOMAS) Modul „Scheuertest“ (siehe Kapitel 3.9). Ursprünglich diente der sogenannte „Scheuertest“ zur Beurteilung der Abräsionsresistenz von Druckfarben auf Papier (Abbildung 69). Das zu untersuchende Papier wurde vollständig mit schwarzer Druckfarbe versetzt (Schritt 1). Das schwarze Papier wurde anschließend mit Schmirgelpapier in rotierenden Bewegungen bearbeitet (Schritt 2). Nach einer definierten Zeit wurde das schwarze Papier an den Stellen, wo die schwarze Druckfarbe vom Papier entfernt wurde, weiß (Schritt 3). Das Digitale Optische Mess- und Analyse System ermittelte von der Papierprobe den Anteil an weißer Fläche und den Anteil an schwarzer Fläche (Schritt 4). Über den prozentualen Anteil an weißer Fläche konnte Rückschlüsse auf die Abräsionseigenschaften von Druckfarben auf Papier gezogen werden.

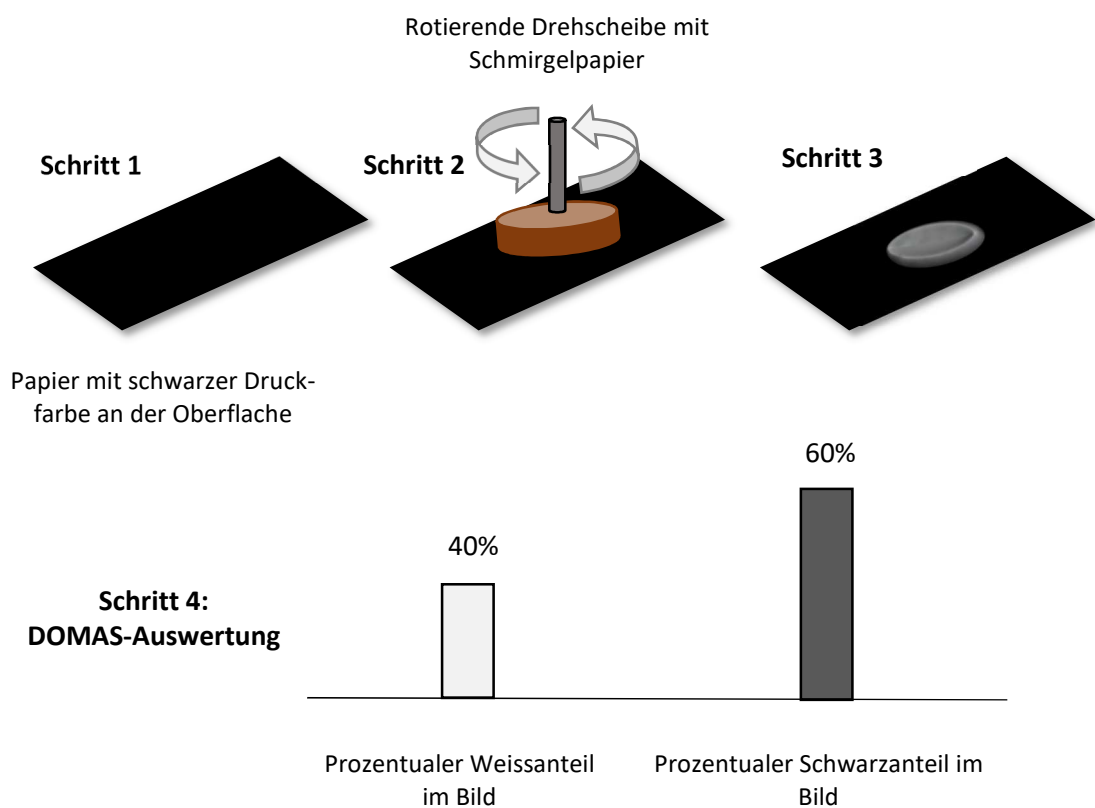


Abbildung 69: Messverfahren des DOMAS-Moduls "Scheuertest" zur Beurteilung der Abräsionsresistenz von Druckfarbe auf Papier.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete verpressten Laminat sollten im Falle eines hohlraumfreien Composites vollflächig schwarz sein. Sind jedoch Hohlräume vorhanden erzeugt das „Brechungsindex-Mismatching“ eine „milchige“ Optik der Laminatoberfläche. Diese Farbveränderung soll mittels dem DOMAS-Modul „Scheuertest“ in Bezug auf die Fläche des verpressten Laminats prozentual bestimmt werden. In Kapitel 3.9 wurde das Messprinzip genauer beschrieben und in Abbildung 38 schematisch dargestellt. Im ersten Schritt werden die erzeugten Imprägnate einzeln über schwarzem Dekorpapier, einer MDF-Platte und Gegenzugpapier im Low-Pressure-Laminat Verfahren verpresst. Die verpressten Laminat werden eingescannt. Dabei ist darauf zu achten, dass kein Licht von außen in den Scanner fällt und die Probe plan auf dem Scanner liegt. Im Auflicht-Modus wird die Reflektion des Lichtes an jedem Punkt im verpressten Laminat gemessen. Die Intensität des reflektierten Lichts wird in einen Grauwert umgerechnet. Der Grauwert ist ein Maß für die Helligkeit des gemessenen Punktes im Bild. Je höher der Grauwert ist, desto heller ist der Punkt im Bild. Die Verteilung der einzelnen Grauwerte im Bild werden in einem Histogramm dargestellt. Zur Unterscheidung des Systems ob es sich bei einem jeweiligen Grauwert um einen weißen Punkt oder einen schwarzen Punkt im Bild handelt, benötigt das System einen sogenannten „Schwellenwert“. Der Schwellenwert wird individuell festgelegt. Nach der Festlegung des Schwellenwerts wertet das System das Histogramm aus und berechnet wieviel Prozent im Bild einen Grauwert unterhalb des Schwellenwerts (diese werden als schwarze Fläche ausgewertet) besitzen und wieviel Prozent der Grauwerte im Bild oberhalb des Schwellenwerts (diese werden als weiße Fläche ausgewertet) liegen. Die über dieses Messverfahren prozentuale Anteil an weißer Fläche entspricht der Defektfläche im verpressten Laminat.

Die Abhängigkeit der prozentualen Defektfläche im verpressten Material gegenüber der Penetrationsgeschwindigkeit einer 50 %igen Kauramintränkeharzlösung ins Overlaypapier ist in Abbildung 70 dargestellt. Zu Beginn der Kurve ist ein starker Abfall der Defektfläche im verpressten Laminat zu sehen. Die blauen Punkte im Diagramm entsprechen Papieren, die mittels Kontakt Trocknung getrocknet wurden. Diese besitzen eine hohe Blattdichte und ein geringes Porenvolumen. Je höher jedoch die Penetrationsgeschwindigkeit im Falle der kontaktgetrockneten Papiere ist, desto schneller sinkt die Defektfläche im verpressten Overlay. In Bezug auf die Erkenntnisse der Hohlraumbildung bei Composite über das Verfahren des Liquid-Composite-Molding-Verfahren (siehe Kapitel 1.4.2) lässt sich im Falle von Overlaypapieren, die ein geringen Porenvolumen besitzen, erkennen, dass bei einer geringen Penetrationsgeschwindigkeit sich Hohlräume zwischen den Fasern bilden, welche durch Steigung der Penetrationsgeschwindigkeit minimiert werden. Nach dem Abfall der Defektfläche steigt diese wiederum an ab einer Penetrationsgeschwindigkeit von ca. $2,5 \text{ mm}^2/\text{s}$. Die roten Dreiecke entsprechen Overlaypapieren, die über eine Durchströmtrocknung getrocknet wurden und ein

hohes Porenvolumen besitzen. Die Erhöhung der Defektfläche mit steigender Penetrationsgeschwindigkeit ist somit zu erklären, dass ab einer gewissen Flussgeschwindigkeit, das Harz so schnell zwischen den Fasern penetriert, dass keine Benetzung an der Faseroberfläche geschieht und sich somit wieder Hohlräume bilden. Im Falle der hier untersuchten verpressten Laminat ist festzustellen, dass bei einer Penetrationsgeschwindigkeit von ca. 0,2 - 0,25 mm²/s die Defektfläche im Laminat ein Minimum erreicht.

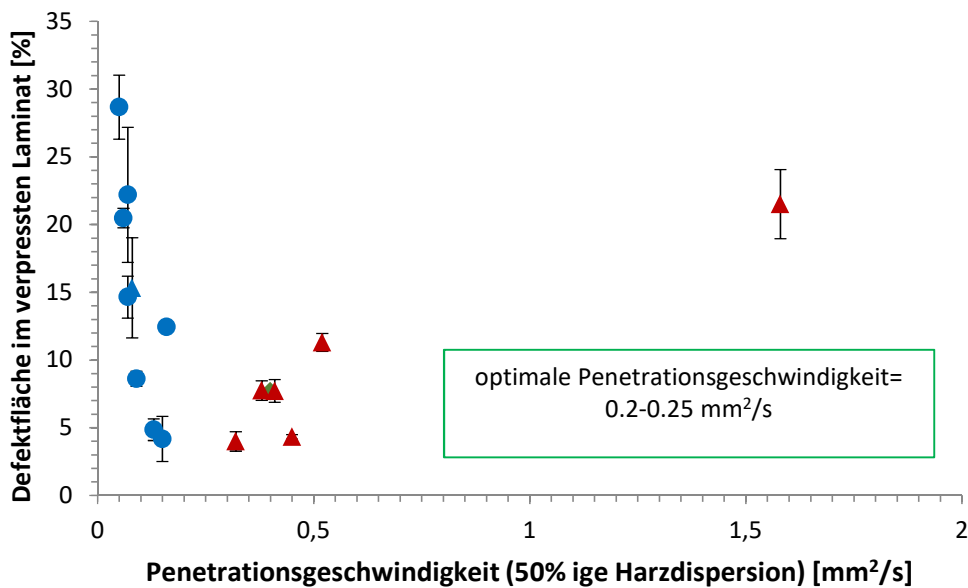


Abbildung 70: Graphische Auftragung der Defektfläche im verpressten Laminat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit.

Aus Abbildung 70 wird deutlich, dass eine Optimierung der Penetrationsgeschwindigkeit des Harzes ins Overlaypapier zu einer Reduzierung der Defektfläche im verpressten Laminat führt. Die Penetrationsgeschwindigkeit ist, wie in Kapitel 5.1 und 5.2, abhängig vom Porenvolumen des verwendeten Overlaypapiers. Dies könnte über den Trocknungsprozess gesteuert werden. Overlaypapiere, die ein hohes Porenvolumen besitzen, bilden kleine Hohlräume an der Faseroberfläche (siehe Kapitel 5.3). Dieser Effekt wird verstärkt bei zunehmender Penetrationsgeschwindigkeit. Zur Minimierung der Hohlräume im verpressten Laminat eignet sich eine Absenkung der Penetrationsgeschwindigkeit. Dies könnte über eine Erhöhung der Papierdichte erzielt werden. Papiere, die mit einem Kontakttrockner behandelt wurden, besitzen ein niedriges Porenvolumen und eine hohe Blattdichte. Hier wird eine Minimierung der Defektflächen im verpressten Laminat beobachtet über die Erhöhung der Penetrationsgeschwindigkeit. Die Penetrationsgeschwindigkeitserhöhung begünstigt den Harzfluss

zwischen den Fasern, so dass weniger Hohlräume zwischen den Fasern entstehen. Für kontaktgetrocknete Papiere ist zur Steigerung der Penetrationsgeschwindigkeit es vorteilhaft die Blattdichte zu erniedrigen um die Zwischenfaserporen vollständig mit Harz zu füllen.

7 Zusammenfassung

Bei der Herstellung von Laminaten über das Low Pressure Laminate (LPL) Verfahren kann die Oberfläche des Materials trüb werden, so dass die Optik des darunterliegenden Dekors an der Oberfläche des Laminats durch Streueffekte an möglichen Defektstellen trüb wahrgenommen wird. In der vorliegenden Arbeit soll aus diesem Grund die Wechselwirkung zwischen einer Harzdispersion und einem Papier bei der Imprägnierung und der nachgeschalteten Verpressung zur Bildung von Faserverbundwerkstoffe (FVW) untersucht werden, um die Hintergründe der optischen Defekte zu ermitteln. Ziel war es die Einflussgrößen zur Reduzierung von Hohlräumen im Imprägnat und im verpressten Laminat zu ermitteln. Zur Bestimmung der Einflussfaktoren wurde zunächst das Benetzungs- und Penetrationsverhalten von einer MF-Harzdispersion mit Overlaypapieren untersucht. Anschließend wurde auf Grundlage der Kenntnisse im Themengebiet der Imprägnierung und Verpressung von Harzlösungen mit Textilien über das LCM-Verfahren (Kapitel 1.4.2), die Hohlräumbildung von Harz-Overlay-Composite bei der Imprägnierung und Verpressung analysiert.

Die Benetzung von Papieren mit einem Fluid findet nach der Young'sche Gleichungen (Gleichung 1) statt, wenn die Oberflächenspannung des Papiers die der Oberflächenspannung des Fluids ähnelt. Die Oberflächenspannung der 50%igen MF-Harzdispersion wurde mittels Standarduntersuchungen gemessen. Die Messung ergab eine Oberflächenspannung von 65 mN/m für die MF-Harzdispersion. Somit wird eine Benetzung der Papieroberfläche mit einer 50%igen MF-Harzdispersion begünstigt, wenn die Oberflächenspannung des Papiers einen Wert von ca. 65 mN/m annimmt. Die Bestimmung der Papieroberflächenspannung erfolgte über die dynamische Dampfsorption (Dynamic Vapor Sorption = DVS). Die Papierproben wurden mit Oktandampf versetzt und deren Masseänderung während der Dampf- und desorption gemessen. Durch mathematische Anpassungen wurde die BET-Oberfläche der einzelnen Overlaypapiere ermittelt. Die Oberflächenspannung (OFS) eines Papiers wird über die Zugänglichkeit der OH-Gruppen definiert. Je höher die Zugänglichkeit der OH-Gruppen ist, desto grösser ist die Oberflächenspannung der Papieroberfläche. In Bezug auf das Benetzungsverhalten von Harzdispersionen mit Overlaypapieren wurden folgende Einflussfaktoren untersucht: Nadelholzstoffanteil im Blatt (60%, 70% und 100%), Nassfestmittelanteil im Overlaypapier (2%, 4% und 6%), Entwässerungswiderstand der verwendeten Zellstoffe (16 SR und 23 SR), Schnittwinkel während der Mahlung der Zellstoffe (10° und 60°), Trocknung des feuchten Faservlieses in der Papierherstellung (Kontakt- und Durchströmtrocknung) und den Einsatz eines Benetzungsmittels nach der Trocknung des Faservlieses (Papier mit und ohne Benetzungsmittel). Die Untersuchung der Oberflächenspannung von Overlaypapieren ergab, dass der Anteil an Nadelholzstoff im Papier nicht die Oberflächenspannung des Papiers beeinflusst (Abbildung 46). Die Oberflächenspannung lag bei 47 mN/m.

Die Steigerung des Nassfestmittelanteils im Blatt führte zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung des Papiers von 46 mN/m auf 51 mN/m (Abbildung 47). Die Steigung der Oberflächenspannung des Papiers hängt mit der terminalen OH-Gruppe des MF-Nassfestmittels zusammen. Der Mahlprozess hat auf die Oberflächenspannung des Papiers einen signifikanten Einfluss (Abbildung 48 und 49). Papiere mit einem Entwässerungswiderstand von 16 SR besitzen eine Oberflächenspannung von 46 mN/m und steigen bei einem Entwässerungswiderstand von 23 SR auf eine Oberflächenspannung von 51 mN/m an. Die Erhöhung des Schnittwinkels von 10°, welche einer schneidenden Mahlung der Faser entspricht, auf 60°, welche zu einer fibrillierenden Mahlung der Faser führt, steigert die Oberflächenspannung des Papiers von 46 mN/m auf 51 mN/m. Der Grund für die Erhöhung der Oberflächenspannung des Papiers ist, dass bei dem Mahlprozess die Oberfläche der Faser mechanisch bearbeitet wird. Es wird die Primärwand der Faser abgelöst (falls diese nach chemischem Aufschluss noch vorhanden ist). Das Freiwerden der S2-Wand führt zur Verschiebung der Celluloseschichten und somit zum Ablösen von Fibrillen. Dieser Prozess erhöht die spezifische Oberfläche des Zellstoffs und steigert die Zugänglichkeit der cellulosischen OH-Gruppen. Je höher der Entwässerungswiderstand und der Schnittwinkel ist, desto intensiver ist dieser Effekt. Den Einfluss der Trocknung auf die Oberflächenspannung des Papiers ist in Abbildung 50 dargestellt. Hier wurde die Kontakttrocknung mit der Durchströmtrocknung verglichen. Der Einsatz der Kontakttrocknung führt zu einer Oberflächenspannung des Papiers von 55 mN/m. Papiere, die über eine Durchströmtrocknung getrocknet wurden, besitzen eine Oberflächenspannung von 51 mN/m. Der Unterschied zwischen einer Trocknung des Papiers über eine Kontakttrocknung und einer Durchströmtrocknung ist zum einen die Temperatur (bei einer Kontakttrocknung beträgt die Trocknungstemperatur ca. 80-100°C und bei einer Durchströmtrocknung bei ca. 245°C) zum anderen der Wärmetransport. Bei einer Kontakttrocknung wird die Wärmeenergie über einem direkten Kontakt zwischen geheizten Trockenzylindern und der Papieroberfläche übertragen. Bei der Durchströmtrocknung durchströmt heiße Luft das Papier. Hierbei wird das im Papier gebundene Wasser verdampft und abgeführt. Die Verdampfungsleistung erreicht extrem hohe Werte (bis zu 450 kg Wasser/m²h)²⁴. Der Anteil an abgeführtem Wasser ist bei der Durchströmtrocknung höher als bei der Kontakttrocknung. Der Effekt der hohen Temperaturen und der hohen abgeführten Menge an Feuchtigkeit lässt die Poren im Faserstoff kollabieren und verschlechtert die Zugänglichkeit der OH-Gruppen. Der letzte Einflussfaktor, der untersucht wurde, war der Einsatz eines Benetzungsmittels nach der Trocknung des Papiers bei deren Herstellung (Abbildung 51). Die Messung ergab, dass der Einsatz des Benetzungsmittels PEG die Oberflächenspannung des Papiers von 47 mN/m auf 64 mN/m steigert. PEG besitzt die Möglichkeit in die kollabierten Poren zu diffundieren^{83,84}. Durch die hygroskopische Eigenschaft des PEG könnten die Fasern rückbefeuch-

tet werden, was die Kollabierung der Faserwandporen rückgängig macht und somit die Zugänglichkeit der OH-Gruppen in den Poren wiedererlangt wird. Von den hier untersuchten Papieren besitzt das Overlaypapier, welches das Benetzungsmittel PEG beinhaltet, die selbe Oberflächenspannung wie die verwendete 50%ige MF-Harzdispersion (ca. 65 mN/m). Somit ist die Wechselwirkung zwischen dem MF-Harz und dem Papier durch den Einsatz von PEG begünstigt.

In Kapitel 5.1 und 5.2 wurde das Penetrationsverhalten einer 50%igen MF-Harzdispersion ins Overlaypapier mittels der „Bristow-Wheel“ Methode und der Saughöhe-Methode untersucht. In beiden Methoden wurde das Fortschreiten der Harzdispersion entlang des Papiers bzw. das vom Papier absorbierte Flüssigkeitsvolumen gegen die Zeit beobachtet. Laut Lucas-Washburn ergibt dies eine Gerade, aus dessen Steigung die Penetrationsgeschwindigkeit mit der die Harzdispersion ins Papier schreitet, abgelesen werden kann. Als Papierproben dienen dieselben, die zur Analyse des Benetzungsverhaltens verwendet wurden. Es wurde ermittelt, dass die Penetrationsgeschwindigkeit von der Struktur des Papiers, d. h. Porenvolumen und Dichte, signifikant beeinflusst wird (Abbildung 63 und 64). Bei Overlaypapieren mit einer hohen Dichte, ist die Tortuosität erhöht und somit das Durchschreiten einer Flüssigkeit in Längsrichtung erschwert. Eine Erhöhung der Penetrationsgeschwindigkeit kann durch die Verringerung der Papierdichte erlangt werden. Entscheidende Faktoren, die eine Senkung der Papierdichte bzw. eine Erhöhung des Porenvolumens erzeugen, ist der Einsatz einer Durchströmtrocknung (Abbildung 61) und ein niedriger Entwässerungswiderstand (Abbildung 60). Papiere, die über eine Durchströmtrocknung getrocknet wurden, besaßen eine Penetrationsgeschwindigkeit von 0,52 mm²/s. Papiere, die über eine Kontakttrocknung getrocknet wurden, besaßen hingegen eine Penetrationsgeschwindigkeit von 0,08 mm²/s. Durch die Verringerung des Entwässerungswiderstandes von 23 SR auf 16 SR steigt die Penetrationsgeschwindigkeit von 0,09 mm²/s auf 0,15 mm²/s. Faktoren wie der Nadelholz Zellstoffanteil im Papier (Abbildung 58), der Nassfestmittelanteil im Papier (Abbildung 59), der Schnittwinkel bei der Mahlung der Zellstoffe (Abbildung 60) und den Einsatz eines Benetzungsmittels (Abbildung 62) haben keinen Einfluss auf die Penetrationsgeschwindigkeit.

Kapitel 5.3 beschäftigte sich mit der Untersuchung von nicht gefüllten Poren im Imprägnat über die Quecksilberporosimetrie und deren Einflussfaktoren. Hierfür wurden die Papiermuster verwendet, die einen signifikanten Einfluss auf die Penetrationsgeschwindigkeit aufwiesen. Zu den Proben zählten die Overlaypapiere, die über eine Kontakttrocknung bzw. eine Durchströmtrocknung getrocknet wurden und Overlaypapiere, die sich von der Mahlung der verwendeten Zellstoffe unterschieden. Die Papierproben wurden in einer 50%igen MF-Harzdispersion getaucht und über zwei Rakelwalzen wurde der überschüssige Harz abtransportiert. Die feuchten Imprägnate wurden bei 120°C für 4 min

im Trockenschrank getrocknet. Das noch vorhandene Porenvolumen des fertigen Imprägnats wurde über die Quecksilberporosimetrie ermittelt. In Abbildung 66 wurde der Hohlraumanteil im Imprägnat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit aufgetragen. Es zeigt sich, dass Overlapypapiere, die über einer Durchströmtrocknungseinheit gefahren wurden (rote Dreiecke), keine Hohlräume zwischen den Fasern besitzen, im Gegensatz zu Overlapypapiere, die über eine Kontaktrocknung getrocknet wurden (blaue Punkte). Der Unterschied beider Mustergruppen besteht in der Penetrationsgeschwindigkeit. Overlapypapiere, welche über eine Kontaktrocknung getrocknet und/oder stark gemahlen wurden, besitzen durch die hohe Blattdichte und das geringe Porenvolumen eine geringe Penetrationsgeschwindigkeit. Dadurch wird die Benetzung der Faser (Kapillarfluss) begünstigt und es entstehen Hohlräume zwischen den Fasern. Overlapypapiere, welche über eine Durchströmtrocknung getrocknet wurden, besitzen eine niedrige Blattdichte und ein hohes Porenvolumen, was zur einer hohen Penetrationsgeschwindigkeit führt. Dadurch wird der viskose Fluss begünstigt und es entstehen Hohlräume entlang der Faser.

Kapitel 6 beschäftigte sich mit der Hohlraumbildung von verpressten Laminaten und deren Einflussfaktoren. Die erzeugten Imprägnate wurden über das Low-Pressure-Laminate Verfahren (Kapitel 1.3.2) unter Temperatur- und Druckeinfluss über schwarzem Dekorpapier, einer MDF-Platte und Gegenzugpapier verpresst. Die Untersuchung der Defektflächen im verpressten Laminat erfolgte über das digitale optische Mess- und Analyse System (DOMAS) Modul „Scheuertest“ (siehe Kapitel 3.9 und 6.2). Die verpressten Lamine werden eingescannt. Im Auflicht-Modus wird die Reflektion des Lichtes an jedem Punkt im verpressten Laminat gemessen. Die Intensität des reflektierten Lichtes wird in einen Grauwert umgerechnet. Der Grauwert ist ein Maß für die Helligkeit des gemessenen Punktes im Bild. Je höher der Grauwert ist, desto heller ist der Punkt im Bild. Die Verteilung der einzelnen Grauwerte im Bild werden in einem Histogramm dargestellt. Zur Unterscheidung des Systems ob es sich bei einem jeweiligen Grauwert um einen weißen Punkt oder einen schwarzen Punkt im Bild handelt, wird ein sogenannten „Schwellenwert“ gesetzt. Nach der Festlegung des Schwellenwerts wertet das System das Histogramm nochmals aus und berechnet wieviel Prozent im Bild einen Grauwert unterhalb des Schwellwerts (diese werden als schwarze Fläche ausgewertet) besitzen und wieviel Prozent der Grauwerte im Bild oberhalb des Schwellwerts (diese werden als weiße Fläche ausgewertet) liegen. Die über dieses Messverfahren prozentuale Anteil an weißer Fläche entspricht der Defektfläche im verpressten Laminat. In Abbildung 70 ist der prozentuale Anteil an Defektfläche im verpressten Laminat gegen die Penetrationsgeschwindigkeit aufgetragen. Der Graph teilt sich in drei Bereichen auf. Im ersten Teil ist ein starker Abfall der Defektfläche bei steigender Penetrationsgeschwindigkeit zu beobachten (blaue Punkte). In diesem Bereich ist die Penetrationsgeschwindigkeit gering. Es handelt sich hierbei um Overlapypapiere, die sowohl ein geringes Porenvolumen als auch

eine hohe Blattdichte besitzen (erzeugt durch den Einsatz der Kontakttrocknung und der Mahlung der Faser). Die geringe Penetrationsgeschwindigkeit des Harzes begünstigt den Kapillarfluss, wodurch bevorzugt Hohlräume zwischen den Fasern entstehen. Der Fluss zwischen den Fasern wird durch Erhöhung der Penetrationsgeschwindigkeit begünstigt. Dies wird erzielt, durch die Erhöhung des Porenvolumens. Im Falle der Kontaktgetrockneten Papiere (blaue Punkte) wird dies über eine Verringerung des Entwässerungswiderstandes. Aus diesem Grund ist im ersten Bereich ein Abfall der Defektfläche zu sehen. Im zweiten Bereich ist ein Plateau erkennbar. In diesem Bereich bleibt der prozentuale Anteil an Defektfläche im verpressten Laminat konstant. Danach (rote Dreiecke) steigt der Anteil an Defektfläche im verpressten Laminat mit steigender Penetrationsgeschwindigkeit an. Es handelt sich hierbei um Overlapypapiere, die sowohl ein hohes Porenvolumen als auch eine geringe Blattdichte besitzen (erzeugt durch den Einsatz der Durchströmtrocknung). Die hohe Penetrationsgeschwindigkeit des Harzes begünstigt den viskosen Fluss, wodurch bevorzugt Hohlräume entlang der Fasern entstehen. Der Kapillarfluss in die Faser wird durch die Senkung der Penetrationsgeschwindigkeit begünstigt. Einen ähnlichen Kurvenverlauf ist in der Literatur vom Liquid-Composite-Molding Verfahren bekannt (Kapitel 1.4.2 Abbildung 21). Im LCM-Verfahren werden überwiegend glasfaserverstärkte gewebte Textilien mit einer Polymerlösung unter Temperatur- und Druckeinfluss zu Faserverbundwerkstoffe verarbeitet. Die Textilien bestehen aus gewebten Faserbündeln. Die wechselseitige Beziehung zwischen dem Harzfluss in die Faserbündel und zwischen den Faserbündeln bestimmt die Art der Hohlraumbildung im Composite. In der Literatur wird dies über die dimensionslose Kapillarzah Ca beschrieben⁶⁹⁻⁷¹. Die Kapillarzah ist das Verhältnis zwischen dem viskosen Fluss und der Kapillarkraft (Gleichung 8). Die Kapillarzah ist abhängig von der Penetrationsgeschwindigkeit. In der Analyse der Hohlraumbildung wurde festgestellt, dass bei niedriger Penetrationsgeschwindigkeit der Kapillarfluss begünstigt wird und somit Hohlräume zwischen den Faserbündeln entstehen. Bei hohen Penetrationsgeschwindigkeiten hingegen, wird der Fluss zwischen den Faserbündeln begünstigt, wodurch Hohlräume in den Faserbündeln entstehen. Jedoch wurde ein Bereich ermittelt, indem der Hohlraumanteil ein Minimum erreicht. Dies ist der Fall, wenn der viskose Fluss und der Kapillarfluss im Gleichgewicht stehen. Somit führt im Falle des Liquid-Composite-Molding Verfahren eine „optimale Penetrationsgeschwindigkeit“ zur Minimierung des Hohlraumanteils im Composite. Bezogen auf die vorliegende Arbeit befindet sich die „optimale Penetrationsgeschwindigkeit“ im Bereich $0,2 - 0,25 \text{ mm}^2/\text{s}$.

8 Experimentelle Teil

8.1 Herstellung einer 50 %igen MF-Harzdispersion

Zur Herstellung von 800 g einer 50 %igen MF-Harzdispersion werden 400 g dest. Wasser in einem 1 L Becherglas eingewogen. Das Becherglas mit dem dest. Wasser wird auf einem Magnetprüher mit Magnetprüherstbchen, Kontaktthermometer und Urglas bei einer Temperatur von 65°C erwärmt. Nach dem Erreichen der Temperatur werden 400 g Kauramin TH 773 (MF-Trnkharz) portionsweise hinzugegeben. Erst wenn sich das feste MF-Trnkharz aufgelöst und die Dispersion wieder eine Temperatur von 65°C erreicht hat, wird erneut MF-Trnkharz hinzugefügt. Nach Zugabe der gesamten 400 g Kauramin TH 773, wird die Lösung in einem Eisbad schlagartig abgekühlt. Falls Schwebepartikeln vorhanden sind, werden diese über einen Filter von der Lösung abgetrennt. Es wird eine klare farblose 50 %ige MF-Harzdispersion erhalten.

8.2 Herstellung der Imprägnate

Die klimatisierten Overlaypapiere im Format 210 x 210 mm werden über eine Tauchimprägnierung im Labormaßstab mit einem Rakelwalzengert der Fa. CHM imprägniert. Das klimatisierte Overlaypapier wird in einer 50 %igen MF-Harzdispersion beidseitig eingetaucht. Das Harzgetrnkte feuchte Overlaypapier wird zwischen zwei Rakelwalzen (mit einer Rakelstrke von 0,6 mm) gelegt. ber ein Fußpedal werden die beiden Rakelwalzen in Rotation gebracht und das überschüssige Harz vom Papier abgetrennt. Das feuchte harzgetränkte Overlaypapier wird mit Klammern befestigt und hängend im Trockenschrank bei 120°C für 4 Minuten getrocknet.

8.3 Verpressung der Imprägnate im LPL-Verfahren

Für die Herstellung eines Laminats wird das imprägnierte Overlaypapier über einem schwarzen Dekorpapier einer MDF-Platte und einem Gegenzug verpresst. Die Maße der MDF-Platte und dem Dekorpapier liegen bei circa 200x300mm. Zur Verpressung wird die Laborpresse der Firma Vogt (Modell: LaboPress300 P) verwendet. Es wird folgendes Pressprogramm für die LPL-Verpressung angewendet:

- Temperatur der Pressbleche: 190°C
- Pressdruck: 48 bar (entspricht bezogen auf die Probe einen spezifischen Flächendruck von 250 N/cm²)

-
- Presszeit: 35 s
 - Entlüftungsstoß von 100 ms nach 15 s

8.4 Bestimmung der Porengrößenverteilung bzw. des Porenvolumens der Rohpapiere

Zur Bestimmung des Porenvolumens mittels Quecksilberporosimetrie wird 1 g des Overlaypapiers eingewogen. Die Probe wird in 4 mm breite Streifen geschnitten und in die Probenzelle eingeführt. Die Probenzelle wird in die Niederdruckstation eingesetzt und evakuiert. Nach der Evakuierung wird die Probenzelle mit Quecksilber gefüllt. Über eine Nieder- und Hochdruckmessung wird die Menge an absorbierten Quecksilber in der Papierprobe ermittelt.

8.5 Bestimmung der Oberflächenspannung der Rohpapiere

Zur Analyse der Oberflächenspannung mittels DVS wurde 100 mg einer Papierprobe abgewogen und in die Probenkammer des DVS gesetzt. Die Probenkammer wurde zuvor mit Oktandampf gespült. Während der Messung wird die Probe mit einer definierten Menge an Oktan versetzt und deren Masseänderung gemessen.

8.6 Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Bristow-Wheel

Das Overlaypapier wird in 2.4 cm breite und 40 cm lange Streifen geschnitten. Der Streifen wird mit Klebeband auf dem Rad fixiert. In den Dispenser wird mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette exakt 40 µl Prüffluid eingefüllt. Der Schlitz des Dispensers wird vollständig mit dem angefärbten 50 %igen MF-Harzdispersion bedeckt. Der Schlitz des Dispensers schwebt dabei noch einige Millimeter über dem Teststreifen. Mit Hilfe des Potentiometers wird die Radgeschwindigkeit (in cm/s) eingestellt und das Rad in Bewegung gesetzt. Der Dispenser wird auf das Papier vorsichtig abgesenkt und auf der Papierprobe liegen gelassen bis das Prüffluid verbraucht ist. Dabei ist darauf zu achten, dass das Absetzen sanft aber zügig geschieht, damit ein Springen des Dispensers auf der Papieroberfläche vermieden wird. Sowohl die Länge als auch die Breite des farbigen Streifens wird vermessen. Jeder Versuch pro Geschwindigkeit wird fünf Mal durchgeführt. Die zu verwendenden Geschwindigkeiten sind 0.05; 0.1; 0.3; 0.5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9 und 10 cm/s.

8.7 Bestimmung der Penetrationsgeschwindigkeit mittels Saughöhe-Methode

Die Papierprobe wird in 2,3 cm breite Streifen zugeschnitten. Die Länge ist abhängig von der Höhe des Schraubdeckelglases und dem Füllstand der Flüssigkeit. Sie sollte so gewählt werden, dass der Papierstreifen ca. 0,5 cm tief in die Flüssigkeit eintaucht. Ist der Papierstreifen vorbereitet wird er mit einem Klebestreifen an der Unterseite des Schraubdeckels fixiert. Zur Erfassung des zeitlichen Voranschreitens der Flüssigkeit ins Papier wird eine USB-Kamera mit dem PC verknüpft. Die Software „Bildseriengenerator“ wird gestartet. Mit einem Mausklick auf den Button „Verbinden“ wird die Kamera eingebunden und ein Live-Bild sollte zu sehen sein. Es werden alle 10 s ein Bild aufgenommen.

9 Anhang

9.1 Zu Kapitel 4.2: Chromatogramme der Rohpapiere

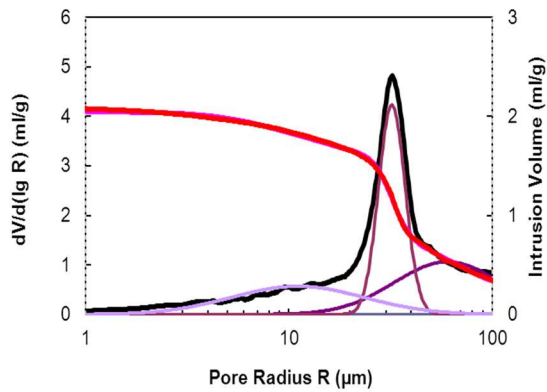


Abbildung 71: Chromatogramm von Tech 1 (100% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).

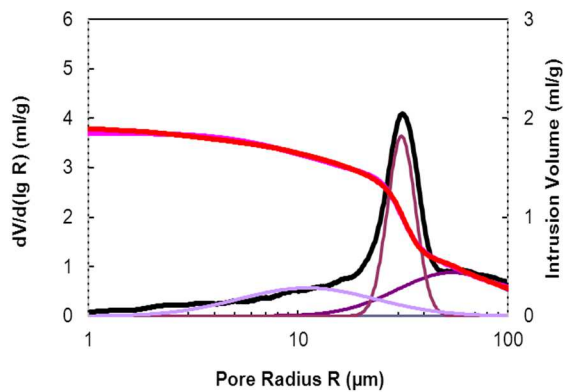


Abbildung 72: Chromatogramm von Tech 3 (100% LF, 6% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).

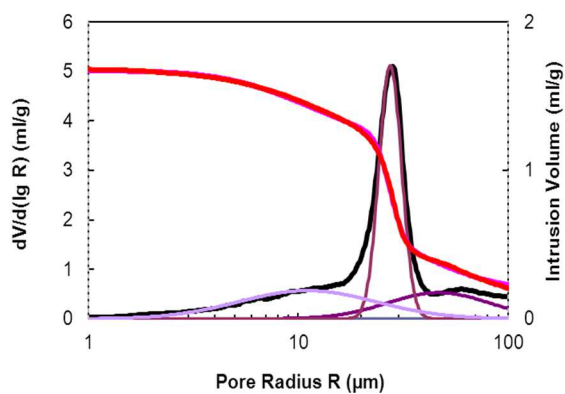


Abbildung 73: Chromatogramm von Tech 4 (70% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).

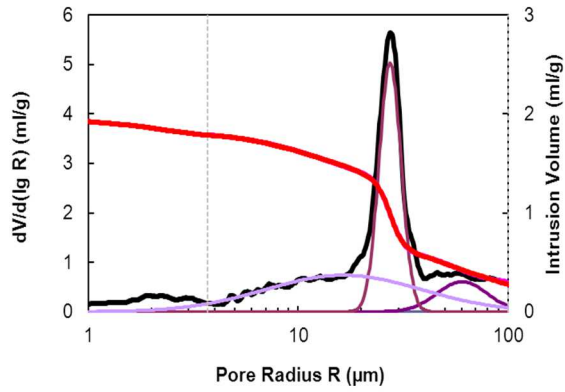


Abbildung 74: Chromatogramm von Tech 7 (60% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).

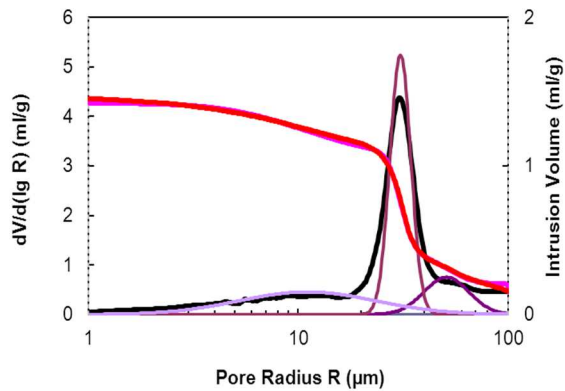


Abbildung 75: Chromatogramm von Tech 10 (100% LF, 2% NFM, SR 23, Schnittwinkel 10°).

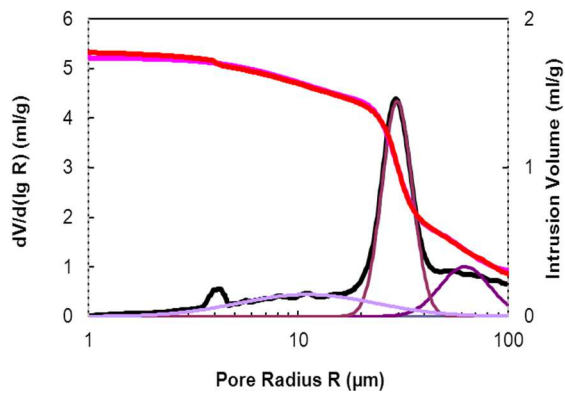


Abbildung 76: Chromatogramm von Tech 19 (100% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 60°).

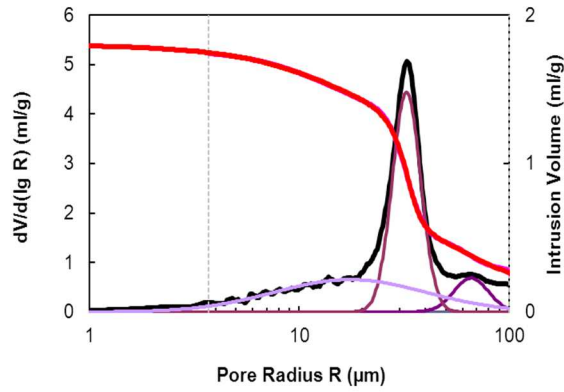


Abbildung 77: Chromatogramm von Tech 28 (100% LF, 2% NFM, SR 23, Schnittwinkel 60°).

9.2 Zu Kapitel 5.3: Chromatogramme der Imprägnate

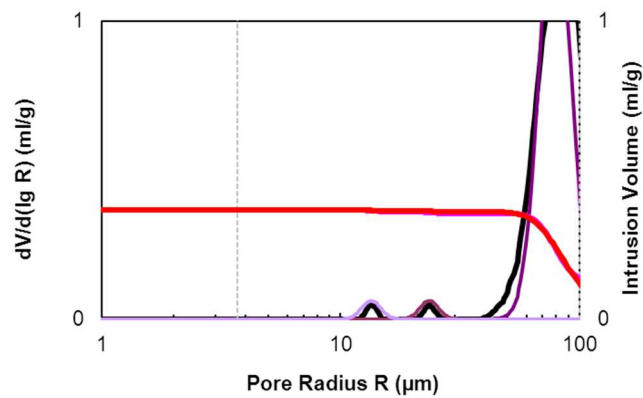


Abbildung 78: Chromatogramm von Tech 1 Imprägnat (100% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 10°).

Tabelle 10: Porenvolumen I, Porenradius R von Tech 1 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.

Gauß-Fit	I (ml/g)	R(μm)	σ (μm)
V1	0.0060	13.4300	0.0900
V2	0.0060	23.5000	0.0900
V3	0.2295	78.9310	0.1508

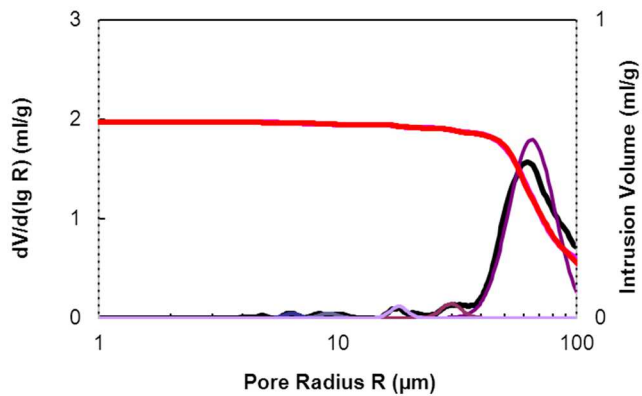


Abbildung 79: Chromatogramm von Tech 10 Imprägnat (100% LF, 2% NFM, SR 23, Schnittwinkel 10°).

Tabelle 11: Porenvolumen I, Porenradius R von Tech 10 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.

Gauß-Fit	I (ml/g)	R(μm)	σ (μm)
V1	0.0102	18.0155	0.0801
V2	0.0152	29.8898	0.0995
V3	0.4281	64.9613	0.2215
V4	0.0042	9.1670	0.0801
V5	0.0033	6.4058	0.0700

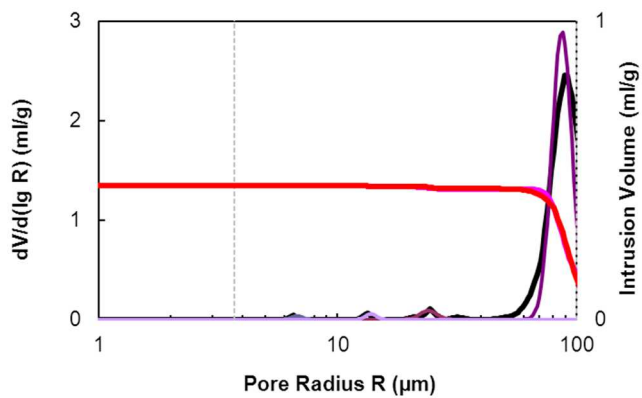


Abbildung 80: Chromatogramm von Tech 19 Imprägnat (100% LF, 2% NFM, SR 16, Schnittwinkel 60°).

Tabelle 12: Porenvolumen I, Porenradius R von Tech 19 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.

Gauß-Fit	I (ml/g)	R(μm)	σ (μm)
V1	0.0031	13.8000	0.0502
V2	0.0078	24.0000	0.0819
V3	0.3010	86.9250	0.0966
V4	0.0021	6.7677	0.0524

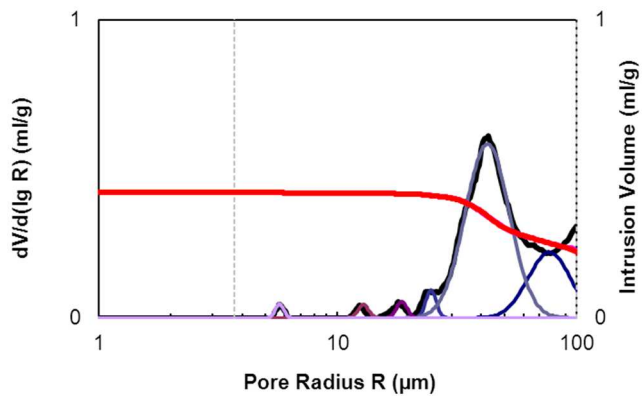


Abbildung 81: Chromatogramm von Overlay 1 Imprägnat (100% LF, 4% NFM, Kontakttrocknung).

Tabelle 13: Porenvolumen I, Porenradius R von Overlay 1 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.

Gauß-Fit	I (ml/g)	R(μm)	σ (μm)
V1	0.0020	5.7090	0.0400
V2	0.0024	12.8064	0.0500
V3	0.0030	18.5574	0.0500
V4	0.1341	42.3409	0.2126
V5	0.0050	24.5978	0.0500
V6	0.0484	76.8952	0.2044

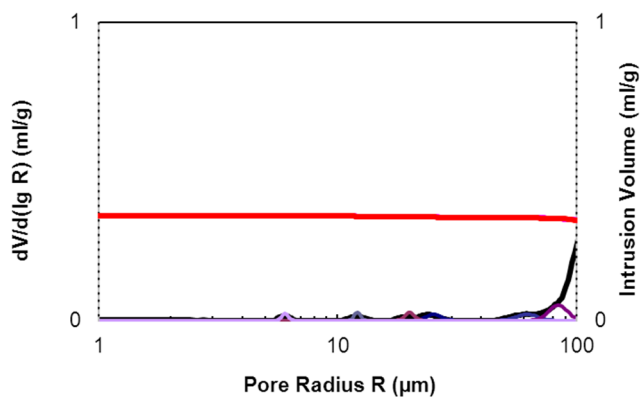


Abbildung 82: Chromatogramm von Overlay 2 Imprägnat (100% LF, 4% NFM, Durchströmtrocknung).

Tabelle 14: Porenvolumen I, Porenradius R von Overlay 2 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.

Gauß-Fit	I (ml/g)	R(μm)	σ (μm)
V1	0.0008	6.0166	0.0315
V2	0.0013	20.0391	0.0454
V3	0.0050	83.7259	0.0899
V4	0.0009	12.1044	0.0300
V5	0.0022	62.0917	0.0995
V6	0.0016	25.2677	0.0702

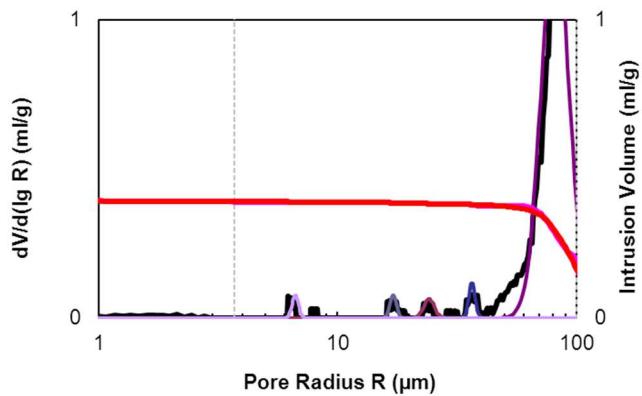


Abbildung 83: Chromatogramm von Overlay 4 Imprägnat (100% LF, 4% NFM, Durchströmtrocknung, mit PEG).

Tabelle 15: Porenvolumen I, Porenradius R von Overlay 4 Imprägnat ermittelt über Gauß-Fit.

Gauß-Fit	I (ml/g)	R(µm)	σ (µm)
V1	0.0026	6.6556	0.0308
V2	0.0035	24.1378	0.0504
V3	0.1857	81.3219	0.1322
V4	0.0025	17.0742	0.0300
V5	0.0039	36.5209	0.0300

9.3 Zu Kapitel 6.2: Scan der verpressten Laminate

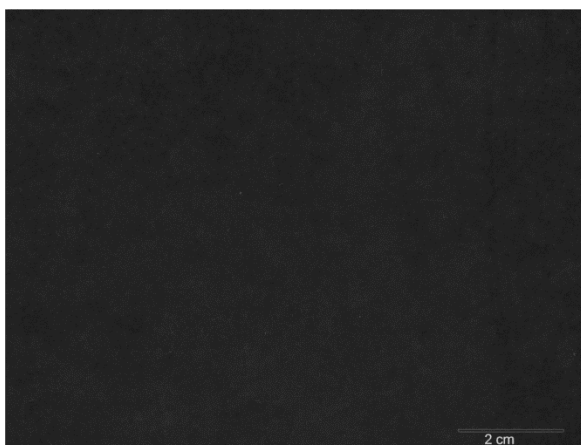


Abbildung 84: Scan der verpressten Probe Overlay 1 über schwarzem Dekorpapier.

Literaturverweis

- (1) Flemming, M.; Ziegmann, G.; Roth, S. *Faserverbundbauweisen: Fasern und Matrices*; Springer-Verlag, 2013.
- (2) Michaeli, W.; Wegener, M. *Einführung in Die Technologie Der Faserverbundwerkstoffe*; Carl Hanser Verlag, 1989.
- (3) Callister, W. D.; Rethwisch, D. G. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung*; John Wiley & Sons, 2012.
- (4) Papierfabrik Schoeller & Hoesch GmbH & Co. KG. Lichtbeständiges Overlaypapier. EP 1 321 575 A1, June 25, 2003.
- (5) Papierfabrik Schoeller & Hoesch GmbH & Co. KG. Neue Ultraleichte Harzschichtträger Und Verfahren Zur Herstellung Derselben. DE 197 56 871 A1, June 24, 1999.
- (6) BASF SE. Overlay Mit Effekten. DE 10 2008 063 020 A1, June 24, 2010.
- (7) Bausch AG. Widerstandsfähiges Dekor. EP 1 026 007 A2, August 9, 2000.
- (8) Santos, J. M. R. C. A.; Gil, M. H.; Portugal, A.; Guthrie, J. T. Characterisation of the Surface of a Cellulosic Multi-Purpose Office Paper by Inverse Gas Chromatography. *Cellulose* **2001**, *8* (3), 217–224.
- (9) Felix, J. M.; Gatenholm, P. Characterization of Cellulose Fibers Using Inverse Gas Chromatography. In *Nordic Pulp and Paper Research Journal (Sweden)*; **1993**.
- (10) Jacob, P. N.; Berg, J. C. Contact Angle Titrations of Pulp Fiber Furnishes. *Tappi J.* **1993**, *76* (5), 133–137.
- (11) Whang, H. S.; Gupta, B. S. Surface Wetting Characteristics of Cellulosic Fibers. *Text. Res. J.* **2000**, *70* (4), 351–358.
- (12) Hubbe, M. A.; Venditti, R. A.; Rojas, O. J. What Happens to Cellulosic Fibers during Papermaking and Recycling? A Review. *bioresources* **2007**, *2* (4), 739–788.
- (13) Walenski, W. *Das PapierBuch*; Beruf + Schule, 1999.
- (14) Voith Sulzer Stoffaufbereitung GmbH. Mahlmaschine und Mahlwerkzeug zum Mahlen von suspendiertem Faserstoffmaterial. EP 0731210 A2, February 20, 1996.
- (15) Kadant Black Clawson Inc. Self-aligning and actively compensating refiner strator plate system. US 7694902 B2, Juni 9, 2003.
- (16) Cai, J.; Yu, B. A Discussion of the Effekt of Tortuosity on the Capillary Imbibition in Porous Media. *Transp. Porous Media* **2011**, *89*, 251–263.
- (17) Saechtling, H. *Kunststoff-Taschenbuch*, 24. ed.; Carl Hanser Verlag, 1989.
- (18) Papierfabrik Schoeller & Hoesch GmbH & Co. KG. Lichtbeständiges Overlaypapier. DE10163344 A1, Juli 10, 2003.
- (19) Neu Kaliß Spezialpapier GmbH. Overlaypapier. DE 202006018432, April 17, 2008.
- (20) Holik, H. *Handbook of Paper and Board*; Wiley, 2013; Vol. 2.
- (21) Blechschmidt, J. *Taschenbuch der Papiertechnik*; Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2010.
- (22) Frenzelit-Werke GmbH & Co. KG. Faservliesmatte, Verfahren zu dessen Herstellung und Faserverbundwerkstoff. EP 1618252 B1, April 1, 2004.
- (23) www.wikipedia.org/Papiermaschine, Stand: Dez 4, 2016.
- (24) Trocknungstechnik. *Chem. Ing. Tech.* **1980**, *52* (6), 546–550.
- (25) Stone, J. E.; Scallan, A. M. Influence of Drying on the Pore Structures of the Cell Wall. *Consolidation of the paper web*. Trans 3rd Fund. Res. Symp., Cambridge, Techn. Sect. BPBMF, **1966**, 145–173.
- (26) Minor, J. L. Hornification-Its Origin and Meaning. *Prog. Pap. Recycl.* **1994**, *3* (2), 93–95.
- (27) Weise, U.; Paulapuro, H. Effect of Drying and Rewetting Cycles on Fibre Swelling. *J. Pulp Pap. Sci.* **1999**, *25* (5), 163–166.
- (28) Szwarcztajn, E.; Przybysz, K. Investigations on Changes in the Properties of Recycled Pulps Fractions. *Cellul. Chem. Technol.* **1976**.
- (29) Ruel, K.; Chevalier-Billosta, V.; Guillemin, F.; Berrio-Sierra, J.; Joseleau, J.-P. THE WOOD CELL WALL AT THE ULTRASTRUCTURAL SCALE - FORMATION AND TOPOCHEMICAL ORGANIZATION. *Maderas Cienc. Tecnol.* **2006**, *8* (2), 107–116.
- (30) Voith Patent GmbH. Verfahren zur Herstellung von durchblasgetrocknetem Tissuepapier mit Abdampfrückgewinnung. EP 2065514 B1, März 19, 2002.
- (31) www.papierundtechnik.de/pt/live/fachartikel/detail/59.html, Stand: Dez 4, 2016.

-
- (32) Dominghaus, H. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften.*, 4., überarbeitete Auflage,.; Düsseldorf, VDI-Verlag 1992.: Düsseldorf, 1992.
- (33) Baer, E.; Moet, A. *High Performance Polymers*; Carl Hanser Verlag, 1991.
- (34) Vieweg, R. / G., L. *Kunststoff- Handbuch. Band VIII[von XII]: Polyester. Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung.*; Hanser München, 1973.
- (35) Keim, W. *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*; John Wiley & Sons, 2012.
- (36) Elias, H.-G. *Makromoleküle: Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*; John Wiley & Sons, 2009.
- (37) Kandelbauer, A.; Teischinger, A. On the Warping Behaviour of Particleboards Coated with Melamine Formaldehyde Resin Impregnated Papers. *Eur. J. Wood. Prod.* **2009**, *67*, 367–378.
- (38) Poljansek, I.; Likozar, B.; Cuk, N. Curing kinetics study of melamine-urea-formaldehyde resin/liquefied wood. *Wood Sci. Technol.* **2013**, *47*, 395–409.
- (39) Köhler, R. *Über einige Versuche zur Härtung von Melaminformaldehyd-Kondensationsprodukten.* Kolloid Zeitschrift, Band 103, Heft 2, **1943**, 138–144.
- (40) Jahromi, S. Storage stability of melamine-formaldehyde resin solution, 1 The mechanism of instability. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2230–2239.
- (41) Chai, Y.; Zhao, Y.; Yan, N. Synthesis and Characterization of Biobased Melamine Formaldehyde Resins from Bark Extractives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 11228–11238.
- (42) Kandelbauer, A.; Wuzella, G.; Mahendran, A.; Taudes, I.; Widsten, P. Model-free kinetic analysis of melamine-formaldehyde resin cure. *Chem. Eng. J.* **2009**, *152*, 556.
- (43) Danisman, M.; Tuncol, G.; Kaynar, A.; Sozer, E. M. Monitoring of resin flow in the resin transfer molding process using point-voltage sensors. *Comp. Sci. and Tech.* **2007**, *67*, 367-379.
- (44) Lundström, T. S.; Gebart, B. R. Influence from process parameters on void formation in resin transfer molding. *Poly. Comp.* **1994**, *15*, (1), 25-33.
- (45) Parnas, R. S. *Liquid Composite Molding*; Hanser-Verlag, 2000.
- (46) Trochu, F.; Ruiz, E.; Achim, V.; Soukane, S. Advanced numerical simulation of liquid composite molding for process analysis and optimization. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37*, (6), 890-902.
- (47) ARJO WIGGINS. Abriebfeste Schichtstoffplatten. DE 697 20 599 T2, April 8, 2004.
- (48) M. Kaindl KommanditgesellschaftM. Funierte Platte. DE 20 2004 010 083 U1, August 4, 2005.
- (49) Baustoffdatenbank. Laminat.
- (50) Clariant. Laminat Enthalten Harte, Plattenförmige Mineralien. DE 10 2009 014 638 A1, September 30, 2010.
- (51) Resopal. Mehrschichtiger Verbundwerkstoff. DE 20 2007 017 966 U1, March 20, 2008.
- (52) Landquart. Mehrschicht Laminat. EP 1 599 346 B1, May 7, 2008.
- (53) Pflanderer Holzwerkstoffe GmbH. Verbundmaterial Und Verfahren Zu Dessen Herstellung. DE 10 2010 003 437 B4, February 9, 2012.
- (54) Klein, R. Benetzbarkeit und Flüssigkeitspenetration, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, **2014**, *10*, 644-647.
- (55) de Gennes, P. G. Wetting: Statics and Dynamics. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57* (3), 827–863.
- (56) Masoodi, R.; Pillai, K. M. Wicking in Porous Materials: Traditional and Modern Modeling Approaches; *CRC Press*, **2012**.
- (57) Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* **1921**, *17* (3), 273–283.
- (58) Lucas, R. Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. *Kolloid-Z.* **1918**, *23* (1), 15–22.
- (59) Hernández, S.; Sket, F.; Molina-Aldareguiá, J. M.; González, C.; LLorca, J. Effect of Curing Cycle on Void Distribution and Interlaminar Shear Strength in Polymer-Matrix Composites. *Composites Science and Technology* **2011**, *71* (10), 1331–1341.
- (60) Olivier, P.; Cottu, J. P.; Ferret, B. Effects of Cure Cycle Pressure and Voids on Some Mechanical Properties of Carbon/epoxy Laminates. *Composites* **1995**, *26* (7), 509–515.
- (61) Liu, L.; Zhang, B.-M.; Wang, D.-F.; Wu, Z.-J. Effects of Cure Cycles on Void Content and Mechanical Properties of Composite Laminates. *Composite Structures* **2006**, *73* (3), 303–309.
- (62) Tang, J.-M.; Lee, W. I.; Springer, G. S. Effects of Cure Pressure on Resin Flow, Voids, and Mechanical Properties. *Journal of Composite Materials* **1987**, *21* (5), 421–440.
- (63) Hansong Huang; Talreja, R. Effects of Void Geometry on Elastic Properties of Unidirectional Fiber Reinforced Composites. *Composites Science and Technology* **2005**, *65* (13), 1964–1981.
-

- (64) Hernández, S.; Sket, F.; González, C.; Llorca, J. Optimization of Curing Cycle in Carbon Fiber-Reinforced Laminates: Void Distribution and Mechanical Properties. *Composites Science and Technology* **2013**, *85*, 73–82.
- (65) Park, C. H.; Lee, W. I. Modeling Void Formation and Unsaturated Flow in Liquid Composite Molding Processes: A Survey and Review. *Journal of reinforced Plastic & Composites* **2011**, *30* (11), 957–977.
- (66) Patel, N.; Lee, L. J. Effects of Fiber Mat Architecture on Void Formation and Removal in Liquid Composite Molding. *Polym. Compos.* **1995**, *16* (5), 386–399.
- (67) Ruiz, E.; Achim, V.; Soukane, S.; Trochu, F.; Bréard, J. Optimization of Injection Flow Rate to Minimize Micro/macro-Voids Formation in Resin Transfer Molded Composites. *Composites Science and Technology* **2006**, *66* (3-4), 475–486.
- (68) Labat, L.; Bréard, J.; Pillut-Lesavre, S.; Bouquet, G. Void Fraction Prevision in LCM Parts. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2001**, *16* (2), 157–164.
- (69) Patel, N.; Lee, L. J. Modeling of Void Formation and Removal in Liquid Composite Molding. Part I: Wettability Analysis. *Polym. Compos.* **1996**, *17* (1).
- (70) Mahale, A. D.; Prud'Homme, R. K.; Rebenfeld, L. Quantitative Measurement of Voids Formed During Liquid Impregnation of Nonwoven Multifilament Glass Networks Using an Optical Visualization Technique. *Polymer Engineering and Science* **1992**, *32* (5).
- (71) Rohatgi, V.; Patel, N.; Lee, L. J. Experimental Investigation of Flow-Induced Microvoids during Impregnation of Unidirectional Stitched Fiberglass Mat. *Polym. Compos.* **1996**, *17* (2), 161–170.
- (72) DeValve, C.; Pitchumani, R. Simulation of Void Formation in Liquid Composite Molding Processes. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2013**, *51*, 22–32.
- (73) Scrivener, K.; Snellings, R.; Lothenbach, B. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*; CRC Press, 2016.
- (74) Oberflächen- Und Porencharakterisierung Mit Hilfe von Gassorption Und Quecksilberporosimetrie. *Partikelwelt* **2002**, No. 1, 4–5.
- (75) Plötze, M.; Niemz, P. Porosity and Pore Size Distribution of Different Wood Types as Determined by Mercury Intrusion Porosimetry. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **2010**, *69* (4), 649–657.
- (76) DVS Advanced Analysis Suite v6.3 - User Manual.
- (77) DVS Advanced Analysis Suite v6.3 - App18 BET.
- (78) DVS Advanced Analysis Suite v6.3 - APP103 DVS Organic Overview.
- (79) DVS Advanced Analysis Suite v6.3 - User Manual.
- (80) Fernandes Diniz, J. M. B.; Gil, M. H.; Castro, J. A. A. M. Hornification-its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Sci. Technol.* **2004**, *37*, 489–494.
- (81) Kato, K. L.; Cameron, R. E. A review of the relationship between thermally-accelerated ageing of paper and hornification. *Cellulose* **1999**, *6*, 23–40.
- (82) Higgins, H. G.; McKenzie, A. W. The structure and properties of paper. XIV. Effects of drying on cellulose fibres and the problem of maintaining pulp strength. *Appita J.* **1963**, *16*, 145–161.
- (83) Chen, J.; Li, J.; Zhan, X.; Han, X.; Chen, C. Effect of PEG Additives on Properties and Morphologies of Polyetherimide Membranes Prepared by Phase Inversion. *Front. Chem. Eng. China* **2010**, *4* (3), 300–306.
- (84) Yang, G.; Zhang, L.; Feng, H. Role of Polyethylene Glycol in Formation and Structure of Regenerated Cellulose Microporous Membrane. *J. Membr. Sci.* **1999**, *161*, 31–40.
- (85) Callegari, G.; Tyomkin, I.; Kornev, K. G.; Neimark, A. V.; Hsieh, Y. Absorption and transport properties of ultra-fine cellulose webs. *J. of Colloid and Interface Sci.* **2011**, *353*, 290–293.
- (86) Gane, P. A. C.; Ridgway, C. J.; Schoelkopf, J. Absorption Rate and Volume Dependency on the Complexity of Porous Network Structures. *Transport in Porous Media*, **2004**, *54*, 79–106.
- (87) Takahashi, A.; Häggkvist, M.; Li, T. Capillary penetration in fibrous matrices studied by dynamic spiral magnetic resonance imaging. *Physical Review E*, **1997**, *56* (2), 2035–2042.
- (88) Marmur, A.; Cohen, R. D. Characterization of Porous Media by the Kinetics of Liquid Penetration: The Vertical Capillaries Model. *J of Coll. and Interface Sci*, **1997**, *189*, 299–304.
- (89) Boehm, A.; Carstens, F.; Trieb, C.; Schabel, S.; Biesalski, M. Engineering microfluidic papers: effect of fiber source and papersheet properties on capillary driven fluid flow. *Micofluid Nanofluid*, **2014**, *16*, 789–799.
- (90) Moeini Sedeh, M.; Khodadadi, J. M. Interface Behavior and Void Formation during Infiltration of Liquids into Porous Structures. *Int. J. Multiph. Flow* **2013**, *57*, 49–65.

-
- (91) Maggi, F.; Alonso-Marroquin, F. Multiphase Capillary Flows. *Int. J. Multiph. Flow* **2012**, *42*, 62–73.
 - (92) El-Karzazi, N.; Arndt, T. Erzeugung transparenter flächiger Werkstoffe auf Zellulosefaserbasis durch Penetration mit isorefraktiven Fluiden. PTS-Forschungsbericht IK-MF 120090, Juni 2015.

Nadia El-Karzazi
Lipper Hellweg 97
33605 Bielefeld

Bielefeld, den 27. Juni 2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Nadia El-Karzazi)

Nadia El-Karzazi
Lipper Hellweg 97
33605 Bielefeld

Bielefeld, den 27. Juni 2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Nadia El-Karzazi)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Nadia El-Karzazi
Geburtsdatum / -ort	18.02.1985 in Darmstadt
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig, keine Kinder

Lebens- und Bildungsweg

05.2016 – heute	Projektleiterin Forschung und Entwicklung, Mitsubishi HiTec Paper, Bielefeld
09.2011 – 02.2017	Promotionsstudium Makromolekulare- und Papierchemie (Prof. M. Biesalski) und der Papiertechnische Stiftung in Heidenau
01.2011 – 07.2011	Diplomarbeit Makromolekulare- und Papierchemie (Prof. M. Biesalski) Thema der Diplomarbeit: „Synthese und Charakterisierung eines reversibel schaltbaren Polymervesikels“ Abschluss: Diplom-Ingenieurin
10.2004 – 07.2011	TU-Darmstadt, Studium der Chemie
1995 – 2004	Viktoriaschule, Darmstadt Allgemeine Hochschulreife / Abitur

Bielefeld, den 27. Juni 2017

Nadia El-Karzazi