



Dipl.-Ing. Arne Krolle

# **Benetzbarkeit der Papieroberfläche**

## **Charakterisierung der Papieroberfläche für nachfolgende Verarbeitungsprozesse**

### **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der technischen Wissenschaften  
eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Prof. Dr. Wolfgang Bauer

Institut für Zellstoff-, Papier- und Fasertechnik

Prof. Dr. Harald Großmann

Graz, Juni 2014

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

### AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present doctoral dissertation.

---

Datum

---

Unterschrift

## **Zusammenfassung**

Die Entwicklung in der papierverarbeitenden Industrie hat in den letzten Jahrzehnten die Anzahl der Verarbeitungsschritte und die Anforderungen an die Papieroberfläche erhöht. Die traditionellen Messverfahren reichen heute nicht mehr aus, um die Papieroberfläche in Materialparametern gemäß der gestiegenen Anforderungen der nachfolgenden Verarbeitungsprozesse zu definieren. Die Wertschöpfungskette fordert eine schnelle, wirtschaftliche Umsetzung dieser Anforderungen und eine effiziente Zusammenarbeit von Produktion, Entwicklung und Papier-Verarbeitern. Die aktuelle Verschiebung der traditionellen Papiermärkte zu neuen Anwendungen erhöht den Bedarf an schneller und ökonomischer Entwicklung der Papiersorten.

Bei der Optimierung von Wertschöpfungsketten wird ein materialwissenschaftlicher Ansatz erfolgreich eingesetzt. Der materialwissenschaftliche Ansatz verbindet die naturwissenschaftlichen Modelle mit den empirischen Erfahrungen aus der industriellen Fertigung. Mit dem materialwissenschaftlichen Ansatz können Materialparameter definiert werden, um die spezifische Produktqualität für die nachfolgenden Prozesse besser zu beschreiben. Ein derartiger Ansatz ist bisher nicht in der Papierindustrie angewendet worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein materialwissenschaftliches Modell entwickelt, um die verschiedenartigen Anforderungen an die Papieroberfläche zu beschreiben. Zur Erstellung des materialwissenschaftlichen Modells werden die Prozesse in der Wertschöpfungskette analysiert. Die Analyse ergibt eine wesentliche Unterscheidung in fügende und formende Materialprozesse nach der Blattbildung. Im Fügeprozess werden zwei Materialien fest miteinander verbunden, um einen neuen Werkstoff zu erzeugen. Der Fügeprozess in der Papierindustrie kann als Beschichtung der Papieroberfläche betrachtet werden.

Die Haftung der Materialien basiert in der allgemeinen Beschichtungstechnik auf der Benetzbarkeit der Materialoberfläche. Papier ist als anisotropes, inhomogenes, poröses Material ein Grenzfall in der Beschichtungstechnik.

Die naturwissenschaftlichen Modelle für die Haftung gelten bei der Papieroberfläche nicht oder nur eingeschränkt. Ein allgemein gültiges, handhabbares Werkstoffgesetz lässt sich für die Papieroberfläche aus den naturwissenschaftlichen Modellen nicht ableiten. Papier kann als Laminat mit einer Basis aus einem Faserverbund keinem Werkstoffgesetz genügen. Die bisher ermittelten Werte für die Benetzbarkeit sind daher nicht reproduzierbar. Die Messung der Benetzbarkeit hat sich bisher in der Papierindustrie nicht allgemein durchgesetzt.

In der industriellen Praxis sind vereinfachte Modelle brauchbar, um Materialparameter messtechnisch hinreichend zu definieren. Die messtechnische Erfassung von Materialparametern für die Papieroberfläche muss beschrieben und bewertet werden, damit die Messergebnisse für die Optimierung der technischen Prozesse verwendbar sind.

Die Bestimmung der Benetzbarkeit geht nach dem Young-Modell von einem stabilen, statischen Gleichgewicht zwischen Messflüssigkeit und Substrat aus. Dies ist bei Papier nicht gegeben. Im Applikationsspalt verändert sich die Oberfläche, so dass die traditionelle Kontaktwinkelbestimmung am Tropfen die technischen Gegebenheiten nicht abbildet. Die Kontaktwinkelbestimmung basiert auf dem Modell der reversiblen Adhäsionsarbeit und damit auf der thermodynamischen Haftung. Andere bekannte Modelle und mathematische Ansätze zur Adhäsion werden in der heutigen Messtechnik vernachlässigt.

Außerdem dringt ein Teil der Flüssigkeit in das Papier ein. Die geometrische Form des Fasernetzwerkes und die chemisch-physikalischen Wechselwirkungen lassen die Anwendung der naturwissenschaftlichen Modelle zur Kapillarbenetzung und Permeabilität nicht zu.

Der wesentliche Kern der Arbeit ist die Analyse der wissenschaftlichen Modelle und der Messmethoden, um die Benetzbarkeit als Materialparameter für die Papierindustrie zuverlässig verwendbar zu machen.

Mit der Bewertung der naturwissenschaftlichen Modelle kann ein stark vereinfachtes Modell zur Evaluation von Daten für die industrielle Praxis verwendet werden. Trotz der Vereinfachung sind die Messwerte für die Optimierung der Prozesse in der Papierbeschichtung brauchbar.

Papier wird in dieser Arbeit in einem vereinfachten Modell als ein Laminat betrachtet. In diesem Modell besteht Papier aus einer permeablen, rauen Oberfläche mit einem darunter liegenden Faserkontinuum. Benetzende Flüssigkeiten treffen im Applikationsspalt der Beschichtung auf diese raue, permeable Platte, spreiten auf der Oberfläche und dringen in sie ein. Damit ergeben sich die relevanten Parameter:

- Benetzbarkeit
- Oberflächentopografie
- Penetration

In dieser Arbeit wird die Papieroberfläche dynamisch in allen drei relevanten Parametern gemessen, um technisch verwendbare Messwerte unabhängig von einem stabilen statischen Gleichgewicht zu erhalten.

Papier ist inhomogen, porös und anisotrop. Die Messung der Oberfläche ist damit nicht ortsunabhängig reproduzierbar. Eine technisch relevante Messung muss sowohl einen statistischen Mittelwert einer handhabbaren Probengröße, als auch die Spannbreite der lokalen Variation erfassen. Diese komplexe Beschreibung der Oberfläche lässt sich nicht mehr mit einem einzelnen Messwert darstellen. In dieser Arbeit wird ein Set aus Messgeräten verwendet, um eine technische Beschreibung der Papieroberfläche zur Weiterentwicklung der Papiersorten und des Herstellprozesses zu erreichen. Diese Messergebnisse der Papieroberfläche können dazu verwendet werden, Materialien und Lösungswege aus anderen Beschichtungsindustrien auf die Wertschöpfungskette Papier zu übertragen.

Die Suche nach industriell verfügbaren Messgeräten, welche den gestellten Anforderungen genügen, war nicht erfolgreich. Daher wurde teilweise auf Prototypen zurückgegriffen. In Zusammenarbeit mit dem Hersteller konnten innerhalb dieser Arbeit die Prototypen zur Serienreife entwickelt werden. Insbesondere die Auswertung, die Messstabilität und die Reproduzierbarkeit der Messungen werden untersucht und nach den durchgeführten Fallstudien bewertet. Im Anschluss werden Prüfvorschrift, Probenvorbehandlung, Probenumfang und Auswertungsverfahren endgültig festgelegt. Die vorgestellten Messgeräte sind heute weltweit verfügbar.

Zur Überprüfung der Messmethoden wird eine Auswahl an Musterserien und Problemstellungen aus der industriellen Praxis ausgewählt, um die Aussagekraft der Messergebnisse zu bestätigen. Die Relevanz der Ergebnisse kann in einer ganzen Reihe von Fallstudien aufgezeigt werden.

Um bei umfangreichen Laboruntersuchungen zur Optimierung der Papierbeschichtung eine Schnellmethode zur Vorauswahl geeigneter Rezepturen zu haben, wird eine Sonderdruckfarbe für den Labordruck entwickelt. Damit lassen sich auch kleine Unterschiede in der Papieroberfläche schnell darstellen, um den Messumfang durch die Auswahl aussagekräftiger Muster zu reduzieren.

Im Fall der mechanischen Beschädigung der Papieroberfläche und deren Auswirkungen auf die Bedruckbarkeit konnten bisher keine ausreichenden Materialparameter definiert werden. Durch die Einführung eines Markierungsfaktors und die Änderung der Benetzbarkeit der

Oberfläche bei einem Scheuertest, konnten für diesen Fall Materialparameter für die Bedruckbarkeit bestimmt werden.

Aus den evaluierten Daten wird versucht, allgemein gültige Materialparameter abzuleiten. Dies kann für den Offsetdruck erreicht werden. In den anderen Anwendungsbeispielen werden nur für den Einzelfall Einflussfaktoren generiert.

Die vorgestellten Messgeräte genügen in ihrer serienreifen Entwicklung den Ansprüchen der Aufgabenstellung. Die Vorgehensweise zur Probenbehandlung und Auswertung ergeben technisch relevante Daten zur Spezifizierung der Papieroberfläche. Damit lassen sich sowohl die Papierherstellung als auch die Produktentwicklung signifikant verbessern. Additive und Lösungsstrategien aus anderen Beschichtungsindustrien lassen sich auf die Papierherstellung übertragen. Additive sind besonders geeignet, um bestimmte Materialeigenschaften gezielt zu beeinflussen und damit die Papiersorten spezifisch an die komplexen Anforderungen der heutigen Wertschöpfung im Sinne des materialwissenschaftlichen Ansatzes anzupassen. Die notwendige theoretische Analyse zeigt Möglichkeiten und Grenzen der Messtechnik auf.

Die erfolgreiche Steuerung der Papieroberfläche für den spezifischen Verarbeitungsprozess ist in vielen Anwendungsbeispielen geglückt. Die Messwerte können auch kleine Änderung in der gestrichenen Oberfläche aufzeigen, welche relevant für die nachfolgenden Prozesse sind. Die empirische Praxis wird durch gezielte Lösungsansätze effizienter.

## **Abstract**

The target of this thesis is to characterize the paper surface towards the needs of the value chain regarding printing and converting. While in other industries, material science is successfully used to define material properties for the needs of the next converting step, the paper industries lack some key parameter. Therefore the industrial value chain was analyzed. All major steps can be divided in the combination of two materials or the molding of the paper. The key parameter of material combination to describe liquid and substrate interaction is wettability of the substrate surface. Wettability is not a standard measuring procedure in paper testing, due to the difficulties of measurement at the paper surface. Paper is rough, anisotropic and inhomogeneous surface which sucks a liquid into the capillary system. In this thesis a set of instruments are introduced to allow a fast evaluation on a larger surface area to obtain statistically significant average values. The local variations are measured by these instruments to identify inhomogeneity in paper surface which were related to print mottling and similar printing and converting problems. The optimization of coated paper surface by using additives in the coating formulations is used to identify very small changes in the paper surface which significant changes in the printability and convertability. The set of measurements were combined in a scoring system to identify the successful optimization for enhanced coating formulation with additives. The theoretical discussion and the chosen measurement systems identify the strength and the weakness of the wettability measurement for paper surfaces und gives the possibility to develop a database for faster product development.

## **Danksagung**

Mein Dank gilt Prof. Wolfgang Bauer, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Dissertation berufsbegleitend durchzuführen, und trotz der sich daraus ergebenden Schwierigkeiten, immer als Diskussionspartner beratend zur Seite stand.

Ich bedanke mich bei Prof. Harald Großmann für die Zusammenarbeit bei der Durchführung der Dissertation.

Ich bedanke mich besonders bei Dr. Matias Daun, der mich auf die Idee der Dissertation brachte und in vielen konstruktiven Gesprächen hilfreich war. Desgleichen bedanke ich mich bei Bernt Boström, dessen unermüdlicher Einsatz zur Verbesserung der Prototypen und ständige Diskussionsbereitschaft viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ich danke der Firma BYK-Chemie und dem ALTANA-Konzern, dass ich die vorliegende Arbeit in Anlehnung an die berufliche Tätigkeit und der sich daraus ergebenden Messdaten erstellen durfte.

Ich danke insbesondere meinem Team, Frau Thegtmeier-Wanke, Frau Esch und Herrn Hübner, sowie den vier Studentinnen und weiteren Mitarbeitern welche Messdaten ermittelt haben, und die Schwierigkeiten von Prototypen bei Messgeräten ertragen mussten.

Der größte Dank gilt meiner Frau Ute, mit der ich die bisher schönste Zeit meines Lebens verbringen durfte. Ihre andauernde Unterstützung, Großzügigkeit und ihr Vertrauen haben diese Arbeit erst möglich gemacht.

Arne Krolle  
Wedel, den

## Inhalt

1.	Einleitung .....	1
2.	Die Wertschöpfungskette Papier .....	3
2.1.	Die Papierherstellung .....	3
2.2.	Die technische Entwicklung der Papierherstellung .....	5
2.3.	Die Papierverarbeitung .....	5
2.4.	Klassifizierung der Prozessschritte .....	6
2.5.	Die Materialkombinationen .....	7
2.5.1.	Die dynamische Zustandsänderung bei der Beschichtung von Papier .....	11
2.5.2.	Die technische Beschichtung .....	12
2.5.3.	Die Zugabe von Prozessadditiven .....	13
2.6.	Die Materialpaarung .....	15
2.7.	Zusammenfassung: Wertschöpfungskette Papier .....	16
3.	Theoretische Grundlagen .....	17
3.1.	Der materialwissenschaftliche Ansatz .....	17
3.1.1.	Das Werkstoffgesetz als Grundlage .....	17
3.1.2.	Die Bedeutung Materialkennwert .....	18
3.1.3.	Papier als Werkstoff .....	18
3.1.4.	Zusammenfassung: Papier im materialwissenschaftlichen Ansatz .....	19
3.2.	Die Papieroberfläche als Grenzfläche zur Beschichtung .....	20
3.3.	Die naturwissenschaftlichen Modelle der Adhäsion .....	22
3.3.1.	Die Adhäsionsmodelle .....	23
3.3.2.	Definition von molekularen Wechselwirkungskräften .....	24
3.3.3.	Die reversible Adhäsionsarbeit .....	27
3.3.4.	Die Kontaktwinkelbestimmung .....	29
3.3.5.	Die Einflussfaktoren auf den Kontaktwinkel .....	31
3.3.6.	Zusammenfassung: Benetzung der Oberfläche .....	48
3.4.	Die Flüssigkeitsaufnahme im Papier .....	49
3.4.1.	Definition der Poren und Kapillaren .....	49
3.4.2.	Die Kapillarpenetration .....	57
3.4.3.	Die Permeabilität .....	59
3.4.4.	Der Flüssigkeitstransport durch Dampfdiffusion .....	65
3.4.5.	Die physikalischen Größen der Flüssigkeiten .....	68
3.4.6.	Zusammenfassung der Flüssigkeitsaufnahme im Papier .....	68
4.	Schlussfolgerung aus den theoretischen Betrachtungen .....	70
4.1.	Die Festlegung des verwendeten Modells .....	71
4.2.	Bestimmung der Messfläche .....	73
4.3.	Ableitung der Arbeitshypothese für das Arbeitsziel .....	74
4.4.	Aktuelle Messverfahren .....	76
4.4.1.	Erstellung der Analyse .....	78
5.	Durchführung der Messungen .....	78
5.1.2.	Die Kontaktwinkelmessung: .....	80
5.1.3.	Die Messung der Oberflächentopographie .....	80

5.1.4.	Messung der Flüssigkeitspenetration .....	83
5.1.5.	Bewertung der Druckoberfläche .....	85
5.2.	Zusammenstellung der Messverfahren .....	87
5.2.1.	Erarbeitung einer Prüfvorschrift für die Bestimmung der dynamischen Oberflächenenergie .....	88
5.2.2.	Messung der dynamischen Oberflächentopographie .....	101
5.2.3.	Messung der dynamischen Flüssigkeitsaufnahme .....	106
5.2.4.	Einführung eines Scoringsystemes.....	114
5.2.5.	Statistische Auswertung der Messsysteme.....	115
5.3.	Fallstudien .....	118
5.3.1.	Fallbeispiel: Variationen von reinen Additiven .....	118
5.3.2.	Fallstudie: Der Einfluss der Additive in der Streichfarbe .....	123
5.3.3.	Fallstudie: Klebprobleme beim Faltschachtelkarton .....	130
5.3.4.	Fallstudie: Laminierbarkeit von Folie auf Papier.....	131
5.3.5.	Fallstudie: Tiefdruckbedruckbarkeit von Dekorpapieren.....	135
5.3.6.	Fallstudie: Bedruckbarkeit Flexodruck .....	136
5.3.7.	Fallstudie: Druckprobleme Ghosting .....	139
5.3.8.	Fallstudie: Offset-Druckprobleme bei LWC-Papieren.....	143
5.3.9.	Fallstudie: Agglomeratbildung im Strichauftrag.....	146
5.3.10.	Fallstudie: Die Tiefdruckbedruckbarkeit von LWC .....	148
5.4.	Der Einfluss der Oberflächenmarkierung von Papier auf die Benetzbarkeit .....	155
5.5.	Papierauswahl für ein Sonderdruckverfahren.....	158
5.6.	Der Aufbau der Papieroberfläche beim Streichvorgang.....	162
5.7.	Einflüsse durch die Flüssigkeitsbenetzung auf etablierte Messverfahren .....	163
6.	Fazit und Ausblick .....	166
7.	Verzeichnisse .....	173
7.1.	Literaturverzeichnis .....	173
7.2.	Abbildungsverzeichnis .....	185
7.3.	Tabellenverzeichnis .....	189
7.4.	Liste der verwendeten Formelzeichen .....	190
7.5.	Liste der Veröffentlichungen und Vorträge.....	192

# 1. Einleitung

Papier wird industriell überwiegend als Substrat für weitere Prozesse verwendet. Das Basispapier wird getränkt, beschichtet, bedruckt oder mit anderen bahnförmigen Materialien kombiniert, um als Endprodukt nutzbar zu sein. Damit ist die Papieroberfläche die Kontaktfläche für die nachfolgenden Bearbeitungsschritte. Die bisherige Bewertung der Papieroberfläche beinhaltet Messmethoden aus dem Beginn der Industrialisierung des Handwerks. Diese Untersuchungsmethoden entsprechen immer weniger den heutigen Anforderungen an den komplexen, hoch automatisierten Prozess. Die unzureichende Charakterisierung der Papieroberfläche führt häufig zu Zeit- und Kostenverlusten bei der Entwicklung von neuen Produkten und bei der Fehleranalyse in bestehenden Wertschöpfungsprozessen.

Papier ist traditionell ein wichtiges Kulturgut, welches in Kombination mit dem Druckhandwerk unsere heutige Welt geprägt hat (Glaser, 1990; Kricheldorf, 2012). Die Spezialisierung in der Anwendung hat heute zu weltweit 4000 Sorten und 5000 Produktionsstandorten geführt (Fischer International Inc., 2011). Wirtschaftlich gesehen ist Papier mit einer Produktion von 400 Millionen Tonnen global bedeutsam. In der Papierindustrie sind in Europa über eine Million Menschen beschäftigt. Der Umsatz beträgt in Europa 200 Milliarden Euro, allerdings kann in der gesamten Wertschöpfungskette von der Rohstoffherzeugung bis zu technischen Zulieferern, Dienstleistungen und Papierverarbeitung vom 50fachen Wirtschaftswert ausgegangen werden (Drupareport, 2008; Drupareport, 2012). Die technischen Anforderungen an Papier steigen mit der Anzahl der Anwendungen, der Verarbeitungsverfahren und dem ökonomischen Druck im Wettbewerb zu neuen Medien.

Die Entwicklung der Wertschöpfungskette Papier aus verschiedenen Handwerksberufen hat nicht zu einer gemeinsamen Fachsprache innerhalb der Industrie geführt. Die papierverarbeitende Industrie arbeitet nicht mit einheitlichen Messstandards (Krolle, 2008). Die etablierten Messmethoden in den optischen und mechanischen Materialkennwerten sind für die Papierherstellung messtechnisch beschrieben (Göttsching, et al., 2000). Die Verarbeitbarkeit der Papieroberfläche hat bisher keine messtechnisch eindeutige Beschreibung, sondern ist nur in Einzelfällen aufgrund von empirischen Grundlagen definiert (Klein, 2007). Die fehlende technische Spezifikation der Papieroberfläche zwingt zu empirischen Versuchen bei der dynamischen Veränderung von Anwendungen, Märkten und Verarbeitungsprozessen. Diese Versuche reduzieren eine systematische Prozess- und Produktentwicklung und führen zu wirtschaftlichen Verlusten.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Bewertung der Papieroberfläche durch die Kombination verschiedener, neuer Messgeräte zu vereinfachen und an die heutigen Anforderungen der Industrie anzupassen. Die wesentlichen Forderungen sind die Einsetzbarkeit der Papiere in unterschiedlichen Anwendungen zu prüfen und empirische Ergebnisse mit Messergebnissen zu verifizieren. Bei verbesserter Messtechnik können die Daten verwendet werden, um technische Materialeigenschaften für den Verarbeitungsprozess gezielt zu steuern. Mit Hilfe der Messmethodik kann die Zusammenarbeit zwischen Produktion, Entwicklung und Verarbeiter effizienter werden, um den Wertschöpfungsprozess technisch und ökonomisch zu verbessern. Zusätzlich können Lösungsstrategien, Additive und Rohstoffe aus anderen Industrien, wie beispielsweise der Beschichtungstechnik, auf ihre Einsetzbarkeit in der industriellen Papierherstellung geprüft werden.

Zur Ermittlung von geeigneten Messsystemen wird die Wertschöpfungskette beschrieben und nach dem materialwissenschaftlichen Ansatz untersucht. Die Notwendigkeit eines Werkstoffgesetzes zur Definition der Papieroberfläche mit Materialparametern wird geprüft.

Aus diesem Ansatz wird die Analogie der Papierbeschichtung zur allgemeinen Beschichtungstechnik abgeleitet. Aus der Beschichtungstechnik wird die Benetzbarkeit der Oberfläche als wesentliche Materialeigenschaft übernommen. Die Benetzbarkeit der Papieroberfläche ist bereits in mehreren aktuellen wissenschaftlichen Arbeiten eingesetzt worden, allerdings liegt bisher keine systematische Untersuchung und Bewertung der Messmethodik im Sonderfall Papier vor. Papier als inhomogenes, anisotropes, poröses Material stellt für die theoretischen Grundlagen der Beschichtungstechnik einen Grenzfall dar. Als Grenzfall müssen die theoretischen Grundlagen und die naturwissenschaftlichen Modelle hinsichtlich ihrer Gültigkeit und ihrer Auswirkung auf die Messmethodik bewertet werden.

Durch die Analyse der naturwissenschaftlichen Modelle können die Messgeräte ausgewählt werden. In dieser Arbeit ist die industrielle Verfügbarkeit der Messgeräte wesentlich. Die Messgeräte müssen auf ihre Handhabbarkeit und Ergebnisrelevanz überprüft werden, um zu einer geeigneten Messmethodik zu kommen. Die Aussagekraft der Ergebnisse wird durch Messungen überprüft.

Zur Prüfung der industriellen Nutzbarkeit werden Fallstudien einzelner Musterserien durchgeführt um die Brauchbarkeit der ausgewählten Messmethoden zu überprüfen. Hier wird auf die Unterscheidung der Papieroberfläche auch bei kleinen Veränderungen durch den Einsatz von Additiven besonderen Wert gelegt. Additive können verwendet werden, um technische Eigenschaften gezielt zu steuern, ohne die Papierrezeptur gleichzeitig wesentlich zu verändern (Ihalainen, 2011). Weiterhin werden Kombinationen mit traditionellen Messmethoden untersucht, um zu beweisen, dass die Erkenntnisse aus den zusätzlichen Messungen signifikante Verbesserungen in der Charakterisierung der Oberfläche erreichen. Die Lösungsstrategien, welche sich aus der Analyse der Messergebnisse ableiten, werden kurz dargestellt.

Weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, Materialparameter der Papieroberfläche mit industriell verfügbaren Messmethoden zu charakterisieren. Damit stehen der Produktentwicklung und der Papierverarbeitung Aussagen über die Eignung eines Papiers für dessen spezifische Anforderung zur Verfügung. Mit Hilfe der Laboranalysen kann der zeitliche und wirtschaftliche Aufwand in der Produktentwicklung optimiert werden. Die materialwissenschaftliche Analyse und die daraus entstehende Messmethodik eröffnen der Wertschöpfungskette ein Werkzeug zur Optimierung und zur Verbesserung des wirtschaftlichen Erfolges. Als Voraussetzung für den materialwissenschaftlichen Ansatz wird die Wertschöpfungskette Papier beschrieben und deren wesentliche Prozessparameter ermittelt.

## 2. Die Wertschöpfungskette Papier

Die Wertschöpfungskette Papier umfasst alle wesentlichen Prozesse, von der Rohstoffherstellung bis zum Endprodukt. Die Hauptprozesse sind die Faserherstellung, die Papierherstellung und die Papierverarbeitung mit dem Sonderfall Drucken. Weitere Gebiete wie beispielsweise die Pigmentherstellung oder das Füllen von Verpackungen werden im Allgemeinen nicht mehr zur Wertschöpfungskette Papier gezählt. In dieser Arbeit ist der Fokus auf der Papieroberfläche als Substrat für die nachfolgenden Prozessschritte.

### 2.1. Die Papierherstellung

Die Papierherstellung beschreibt alle Prozessschritte, um aus Fasern und anorganischen Pigmenten ein flächiges Substrat zu erzeugen. Die DIN 6730 definiert Papier als einen flächigen Werkstoff, der im Wesentlichen aus Fasern meist pflanzlicher Herkunft besteht. Er wird durch Entwässerung einer Faseraufschwemmung auf einem Sieb gebildet. Der entstandene Faserfilz wird ausgepresst, verdichtet und getrocknet (DIN 6730, 2011-02). Wie in Abbildung 1 in 500-facher Vergrößerung zu sehen ist, handelt es sich dabei um ein poröses anisotropes Fasernetzwerk.

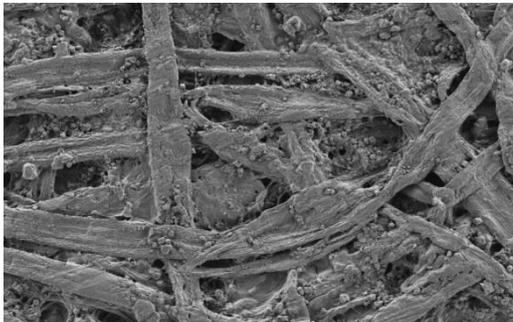


Abbildung 1: Fasernetzwerk in der Blattebene

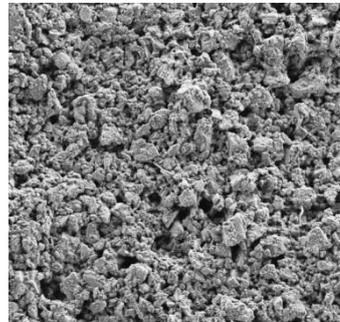


Abbildung 2: Gestrichene Papieroberfläche

Zur Steuerung von Materialeigenschaften werden Fasermischungen, anorganische Pigmente, Stärke, chemische Hilfsmittel und Additive benutzt. Zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften und der Gleichmäßigkeit werden bei vielen Sorten auf das Basispapier pigmentfreie oder pigmenthaltige Striche aufgetragen. Die Strichpigmente sind mit einer Größenordnung von  $0,5 - 2\mu\text{m}$  nicht mehr mit dem bloßen Auge zu erkennen. Die Papierfasern sind besonders aufgrund ihrer Länge von  $0,8 - 3,4\text{ mm}$  gut erkennbar. In den Abbildungen 2 ist die Strichoberfläche sichtbar. Deutlich sind bei 500-facher Vergrößerung Pigmente, Poren und Porengrößen zu erkennen.

Papier hat durch die verwendeten Rohstoffe und den Herstellungsprozess als Werkstoff eine deutliche Anisotropie. Die Verteilung der Rohstoffe ist inhomogen. Papier enthält Poren mit einem Durchmesser bis zu  $10\mu\text{m}$ . Die gestrichene Oberfläche ist rau und mikroporös. Papier ist ein Material das aus einer Kombination von organischen Faserstoffen und anorganischen Pigmenten besteht. Durch den Herstellungsprozess entsteht ein anisotroper, inhomogener und poröser Werkstoff.

Zur Analyse werden im Folgenden die wesentlichen Prozessschritte für die Papierherstellung im Einzelnen betrachtet (Blechsmidt, 2010):

1. Fasererzeugung:  
Herauslösen der Fasern aus dem Faserverbund durch chemische, thermische und mechanische Verfahrensschritte, Faserbleiche, Entfernung unerwünschter Bestandteile
2. Faseraufbereitung:  
Mechanische Oberflächenbehandlung der Fasern (Mahlung), Reinigung, Sortierung, Entfärbung (Deinking)
3. Blattbildung:  
Erzeugung des Fasernetzwerks durch Entwässerung und Verdichtung, mehrlagige oder geformte Fasernetzwerke sind möglich. Steuerung der Flockenbildung und der Retention von anorganischen Füllstoffen, Faserbruchstücken und Feinstoffen durch chemische Hilfsmittel (Additive).
4. Pressen und Verdichten der nassen Papierbahn
5. Trocknen der Papierbahn
6. Oberflächenleimung:  
Pigmentfreie Imprägnierung der Blattoberfläche mit wässrigen, natürlichen oder chemischen Polymerlösungen.
7. Streichen:  
Oberflächenbeschichtung mit einer Streichmasse aus anorganischen Pigmenten, Bindemittel und Additive.
8. Glätten, Kalandrieren, Satinieren: Glätten und Verdichten der Oberfläche durch Temperatur und Druck in einer oder mehreren Walzenpaarungen.
9. Kreislaufführung: Wasser und Stoffkreisläufe sowie zusätzliche Stoffrückführung aus den gesamten acht Stufen des Herstellungsprozess führen zu komplexen Stoffsystemen und Rohstoffmischungen in der Faseraufbereitung.

Die Punkte 6-8 könnten nach DIN 6730 als Papierverarbeitung aufgefasst werden, gehören jedoch aus prozesstechnischen Gründen zur Papierherstellung. Die Prozessschritte können auf mehrere Produktionseinheiten verteilt werden. Alle Prozessschritte werden durch die Technologie, die Anlagen und die Fahrweise bestimmt. Dadurch entsteht eine große Variationsmöglichkeit bei der Papierherstellung. Die Durchführung der gesamten Prozessschritte und die resultierenden technischen Papiereigenschaften sind nicht immer eindeutig und beruhen in erster Linie auf Erfahrungswerten in den einzelnen Anlagen. Je nach Papiersorte und Rohstoffquellen ergibt sich eine spezifische Rezepturzusammensetzung. Die Rezepturzusammensetzung der Papiersorte hängt dabei von folgenden Faktoren ab:

- Geografische, historisch gewachsene oder wirtschaftlich verfügbare Rohstoffe
- Alter, Aufbau und Fahrweise der Fertigungsanlagen
- Differenzierung des Teilmarktes, beispielsweise Faltschachtel für gedruckte Verpackungen, Flüssigverpackung, Wellpappenliner, Siegelverpackungen, Tiefkühlware oder Zigarettenverpackung.
- Regionale oder firmenpolitische Besonderheiten, beispielsweise Energie- und Dampfbezug, Frischwasser, strategische Produktaufteilung, Kundenmärkte
- Interne Kreislaufführung, Rohstoffschwankungen, Ausschussaufarbeitung
- Alterung von Papier und Rohstoffbestandteilen

Die Rezepturvariationen und die prozesstechnischen Variationen ergeben einen individuellen Fingerabdruck des Papiers, der einer beliebigen Austauschbarkeit der Produkte einer Sortengruppe widerspricht. Die Übertragung einer Sorte auf eine andere Maschine benötigt viel Anpassungsarbeit, um dem Kundenkreis ein gleichwertiges Produkt zur Verfügung zu stellen. Obwohl die spezifischen Materialkenndaten nach dem Anlagenwechsel erreicht werden, ist die Änderung in den nachfolgenden Prozessen spürbar.

## 2.2. Die technische Entwicklung der Papierherstellung

Seit der Erfindung der ersten Papiermaschine 1798 hat sich die Prozesstechnik in der Papierindustrie deutlich entwickelt. Dies lässt sich besonders gut an der Entwicklung der Geschwindigkeit von Papiermaschinen in Abbildung 3 ablesen.

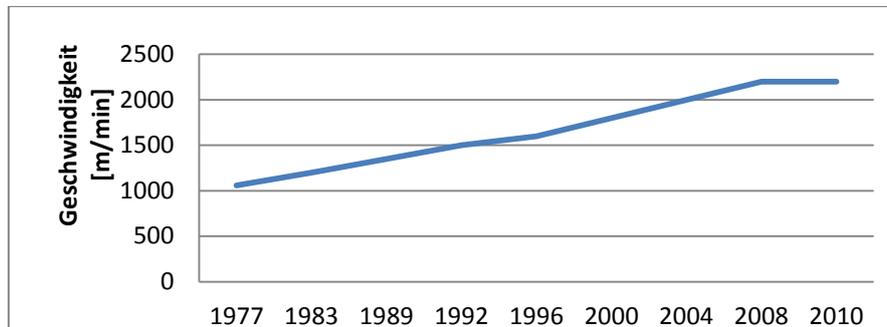


Abbildung 3: Entwicklung der Papiermaschinengeschwindigkeiten

Durch die hohen Investitionskosten sind je nach Sorte und Maschinenalter eine große Bandbreite an Maschinen mit Arbeitsbreiten von 2-12 m und Papiermaschinengeschwindigkeiten von 200-2200 m/min in Betrieb. Diese Anlagengeschwindigkeit erfordert ein hohes Maß an Automatisierung und EDV-gestützter Prozesssteuerung. Generell hat sich die Produktivität der Papiermaschinen durch die Verdoppelung der Arbeitsbreiten und die Verdoppelung der Geschwindigkeiten seit 1980 etwa vervierfacht (Potter, 2011; Karlsson, 2000). Vergleicht man die Entwicklungen in der Papierverarbeitung, so gelten ähnliche Geschwindigkeitssteigerungen auf für die nachfolgenden Prozesse. Die Komplexität der Papierverarbeitung nimmt durch neue Verfahren und die Kombination der Verfahren in einer Maschine zu (Drupareport, 2008; Drupareport, 2012). Die maschinen- und verfahrenstechnischen Neuerungen und die allgemein steigende Anforderung an die Qualität durch ähnliche Entwicklungen im Papierverarbeitungsprozess führen zu einem veränderten Eigenschaftsprofil bei Papier (Völkel, et al., 1998).

## 2.3. Die Papierverarbeitung

Die Papierverarbeitungstechnik umfasst alle Prozessschritte, um aus dem flächigen Substrat ein fertiges Produkt herzustellen. Der Bereich Papierverarbeitung ist sehr groß und stellt eine wesentliche Wertschöpfung in der gesamten Industrie dar. Diese Wertschöpfung kann in sechs wesentliche Verarbeitungsschritte unterteilt werden (Blechschildt, 2010):

1. Umformende Verfahren:  
Herstellen von bleibenden Formänderungen, Prägen, Rillen oder Wellenformen
2. Trennende Verfahren:  
Aufhebung des Stoffzusammenhalts, Schneiden, Stanzen
3. Verbindende Verfahren:  
Herstellung des Stoffzusammenhalts, Kleben, Heften
4. Verfahren zur Kombination von Materialien:  
Imprägnieren, Beschichten, Laminieren
5. Verfahren zum Übertragen von Informationen:  
Drucken
6. Verfahren zum Transport in den Maschinen: zielgenauer Transport, Wickel- und Stapelbildung

Die Verarbeitungsschritte können in nahezu beliebiger Reihenfolge auftreten, da fast alle Kombinationen in der Industrie verwendet werden. Die Papiersorte als Substrat wird von der weiterverarbeitenden Industrie nicht aus rein funktionellen Gründen ausgewählt. Aufgrund

der ökonomischen Entwicklung stehen Produkte im Wettbewerb, die unterschiedlich gefertigt worden sind. Beispielsweise werden gestrichene als auch ungestrichene Papiere für Zeitungsbeilagen verwendet. Frischfaserkarton und Recyclingkarton werden in der Lebensmittelverpackung verwendet. Die Klassifizierung einer Papiersorte mit spezifischen Materialdaten, kennzeichnet nicht die Kombination oder Reihenfolge der Verarbeitungsschritte. Aufgrund ökonomischer, markttechnischer Verfügbarkeit oder marketingtechnischer Überlegungen ist die Wertschöpfungskette nicht mehr linear. Die Anforderungen an das Material ergeben sich nicht mehr automatisch aus einer Sorten-bezeichnung. In den Produktspezifikationen werden meist keine Materialparameter für die Papierverarbeitung angegeben (Klein, et al., 2007).

## **2.4. Klassifizierung der Prozessschritte**

Zur Vereinfachung der Wertschöpfungskette muss der Gesamtprozess klassifiziert werden. Aus der vorangegangenen Beschreibung der Wertschöpfungskette lassen sich folgende Klassifizierungen ableiten:

1. Papier ist ein inhomogenes, poröses, anisotropes Material. Bei Bestimmung von Materialkennwerten muss sowohl auf ausreichende Messfläche für einen statistischen Mittelwert, als auch auf die Streuung als Maß für die lokalen Unterschiede geachtet werden.
2. Die Entwicklungen in der Anlagen- und Prozesstechnik machen ein verbessertes Eigenschaftsprofil des Substrates Papier notwendig.
3. Es handelt sich um einen hoch dynamischen Prozess, bei dem wesentliche Prozessschritte weniger als eine Sekunde dauern. Die erzeugte Papierfläche/Stunde ist sehr groß, daher müssen Verfahren zum Einsatz gebracht werden, welche ein schnelles Ergebnis zur Prozesskorrektur oder Prozessplanung ermitteln können.
4. Es handelt sich um einen nicht linearen Prozess, da die Prozessschritte je nach Papiersorte und Produkt sehr unterschiedlich zusammengesetzt sind und die Kreislaufführung keine konstanten Bedingungen ermöglicht.
5. Die Sortenbezeichnung definiert nicht den Verwendungszweck der Papiere. Es stehen Oberflächen im Wettbewerb, die keine einheitlichen spezifischen Materialkennwerte für die Weiterverarbeitung aufweisen.

Die Festlegung von Materialkennwerten gemäß dem heutigen Anforderungsprofil ist eine wesentliche Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz von Papier in der Wertschöpfungskette. Die Analyse der Prozessschritte aus der Papierherstellung und der Papierverarbeitung ergibt folgende Klassifizierung:

- a. Blattbildung
- b. Geometrische mechanische Umformung
- c. Materialkombination im Fügeprozess

Die Blattbildung und die Umformung der Papieroberfläche werden in den traditionellen Messverfahren bereits im Wesentlichen erfasst. Dieser Anteil der Materialkennwerten kann auf die modernen Anforderungen übertragen werden. In dieser Arbeit wird daher dieser Aspekt nicht weiter betrachtet.

Die Materialkombination umfasst alle Verfahren, welche auf das Papier nach der Blattbildung aufgetragen werden, um die Materialeigenschaften gezielt zu verändern. Die Materialkombination umfasst die Tränkung, Beschichtung, Bedruckung und Verklebung der Papieroberfläche mit einem weiteren Material. Die technische Anforderung an das Papier zur Optimierung dieser Prozesse ist zu wenig definiert. Der Kern dieser Arbeit ist die Verbesserung der Messbarkeit der Materialkennwerten um die technischen Anforderungen an das Papier für den Verarbeitungsprozess bei der Materialkombination zu optimieren.

## **2.5. Die Materialkombinationen**

Papier ist bei der Materialkombination das Trägermaterial für eine weitere Materialkomponente. Diese Komponente wird über eine technische Applikation auf das Papier aufgebracht. Zur weiteren Analyse werden die wesentlichen Materialkombinationen kurz vorgestellt. Die Materialkombination in den Verarbeitungsschritten nach der Blattbildung kann folgendermaßen definiert werden (Göttsching, et al., 2000):

**Oberflächenleimung:**

Die Oberflächenleimung ist eine Tränkung der obersten Blattschicht mit einer pigmentfreien Stärke- oder Polymerlösung. Dadurch werden im Papier mechanische aber auch physikalische Eigenschaften gezielt verändert. Die mechanischen Eigenschaften sind vor allem Steifigkeit, und Festigkeit. Die physikalischen Eigenschaften sind Wasseraufnahme, Benetzbarkeit und Glätte. Das Porenvolumen wird verkleinert und die Anzahl der Poren reduziert.

**Streichen:**

Unter Streichen versteht man das Auftragen eines wässrigen Gemisches aus Pigmenten und Bindemitteln. Das poröse ungleichmäßige Rohpapierblatt wird durch den Auftrag von einer Pigmentschicht abgedeckt. Das Streichen verbessert vor allem die optischen Eigenschaften der Papieroberfläche und dessen Topographie. Der getrocknete Strich ist immer noch porös, allerdings verringern sich die Porendurchmesser von ca. 1-8 µm im Rohpapier auf 200 – 700 nm in der Strichschicht. Der Auftrag von 5-30g/m<sup>2</sup> Strich pro Papierseite kann auf mehrere Strichlagen verteilt werden und verbessert vor allem die Bedruckbarkeit. Streichen ist eigentlich ein Sonderfall des Beschichtens. Traditionell sind die Oberflächenleimung und der Strich bereits im Papierhandwerk verwendet worden.

**Beschichten:**

Nach DIN 8580 (Spur, et al., 1981) wird unter Beschichtung die Aufbringung einer fest haftenden formlosen Schicht auf ein Substrat verstanden. Die Beschichtung auf Papier hat das Ziel, die Papieroberfläche komplett abzudecken, um eine weitgehende porenfreie technische Materialkombination zu bekommen. Die Beschichtung soll dabei möglichst wenig in das Trägerpapier eindringen, sondern eine eigene funktionale Schicht bilden. Klassische Beschichtungen verwenden dazu filmbildenden Materialien wie Wachs, Bitumen, Silikon oder Klebstoff. Es werden auch reaktive Polymere für die chemische oder die Strahlungs-Vernetzung aufgebracht. Zu den Beschichtungsverfahren gehören neben dem Walzen-, Luftbürsten- oder Rakelauftrag von wässrigen oder lösemittelhaltigen Beschichtungen auch das Schmelzen (Extrudieren) und das Hochvakuum- Bedampfen wie z.B. Metallisieren. Die Abgrenzung zum Streichen ist mehr historisch als technologisch zu sehen.

**Laminieren (Kaschieren)**

Unter Laminieren versteht man die Herstellung von Verbundmaterialien durch die Verbindung von zwei flächigen Materialien aus gleichen oder verschiedenen Stoffen unter Verwendung eines Klebstoffes. Typische Verbundmaterialien sind dabei Wellpappe, Buchumschläge oder Getränkekartons. Die beiden flächigen Materialien werden durch eine Klebeschicht miteinander verbunden. Als Sonderfall gibt es hier das Laminieren unter Druck und Temperatur ohne Klebeschicht, es wird davon ausgegangen, dass in diesem Fall im Druckspalt ein kurzfristiges Materialfließen stattfindet, um eine Haftung zu erreichen.

**Kleben:**

Nach DIN 16920 (Spur, et al., 1981) ist das Kleben ein Fügeverfahren unter Verwendung eines Klebstoffes und ist damit den stoffschlüssigen Fügeverfahren zuzuordnen. Dabei

werden sowohl lösemittelhaltige, wässrige, als auch Heissklebstoffe (Schmelzkleber) verwendet. Eine häufig verwendete Einteilung geht vom Abbindemechanismus des Klebstoffes aus, danach wird zwischen chemisch und mechanisch abbindenden Klebstoffen unterschieden. Kleben ist ein sehr komplexer Prozess, der je nach Methode und Klebstoff in sehr unterschiedlichen Verfahren verwendet werden kann. (Pristavok, 2006)

**Imprägnieren:**

Das Imprägnieren ist die Verbindung einer formlosen Masse mit einem Trägermaterial, in dem die Imprägniermasse im gesamten Fasergefüge verteilt wird. Imprägniermittel können sowohl vor der Blattbildung in der Faseraufbereitung zugegeben werden, als auch später durch eine Bahntränkung. Verwendet werden dabei Echtlösungen, Dispersionen, Emulsionen als auch Polymerschmelzen. Durch die Imprägnierung werden die Eigenschaften des Imprägnierrohspapiers völlig verändert und es entsteht ein Faserverbundwerkstoff.

**Drucken:**

Druckverfahren sind technologische Verfahren zur mechanischen Herstellung einer beliebigen Anzahl von Text- oder Bildvervielfältigungen durch Übertragung der Druckfarbe auf einen Bedruckstoff. Die sichtbaren Farben werden dabei in verschiedenen Farben und Auftragsmengen dargestellt. Traditionell ist die Aufteilung in vier Farben, allerdings werden auch deutlich mehr Farben bis hin zu Spezialpigmenten gedruckt. Die vier Farben Cyan, Magenta, Yellow und Kontrast-Black (CMYK) ergeben durch die substantive Farbmischung die druckbare Farbe, also den Farbraum. Die Bildelemente werden in Form von Druckpunkten (Raster) übertragen. Ein Rasterpunkt hat etwa 5- 80 µm Durchmesser und liegt damit unter dem Auflösungsvermögen des menschlichen Auge. Der erzielte Farbton, die Farbdichte, sowie der darstellbare Farbraum sind durch diese Aufteilung und die Porosität des Bedruckstoffes beschränkt (Kippahn, 2000). Je nach Verfahren werden die Druckfarben vollständig (Inkjet) oder nur teilweise im Druck übertragen. Die Anzahl der Farbspaltungen, die mechanische Anordnung, die Materialien der Druckformen und die verschiedenen Lösemittel sind dabei von großer Bedeutung. In den meisten Fällen wird die Druckfarbe unter Druck appliziert, welches zu einer Veränderung der Oberflächentopographie im Druckspalt führt. Die Benetzbarkeit, bzw. das Wegschlagen der Druckfarbe in das Substratgefüge wird vom Applikationsdruck beeinflusst. Die Bestandteile der Druckfarben werden durch das Wegschlagen getrennt und dringen in die Oberfläche ein (Dousa, et al., 2000; Kappel, et al., 2008; Mattila, et al., 2003).

Die Druckverfahren werden nach der geometrischen Gestalt der Druckformoberfläche unterschieden in:

1. Hochdruck:

Der Hochdruck ist ein Druckverfahren, bei dem die druckenden Elemente auf der Druckwalze erhaben sind. Beim Einfärben werden nur die druckenden Elemente mit Druckfarben beschichtet. Der Flexodruck ist die industriell bedeutendste Drucktechnik im Hochdruck und basiert auf einer Pigmentdispersion in einem Wasser/Alkoholgemisch oder in einem Reaktionspolymer.

2. Flachdruck

Beim Flachdruck liegen die druckenden Elemente auf der Druckwalze in einer Ebene mit den nichtdruckenden Elementen. Die Trennung der verschiedenen Elemente erfolgt entweder durch hydrophil/hydrophobe Eigenschaften wie beim Offsetdruck oder durch elektrostatische Unterschiede beim Elektrodruck. Als Lösemittel werden beim Offsetdruck Ölemulsionen (hydrophob) und Wasser/Alkoholgemische (hydrophil) verwendet. Die drucklosen Flachdruckverfahren wie das Elektrodruckverfahren, Tonerdrucken oder Indigo verwenden eine pulverförmige

Druckfarbe, welche durch eine elektrische Ladung auf der Oberfläche haftet. Diese Druckfarben sind Polymere, die ähnlich wie Schmelzkleber durch Hitze auf der Oberfläche fixiert werden.

3. Tiefdruck

Im Tiefdruckverfahren werden die druckenden Elemente auf der Druckwalze durch mechanische oder chemische Verfahren tiefer gelegt. Die entstehenden Farbnapfchen können je nach Größe, Form und Tiefe verschiedene Farbmengen enthalten. Als Lösemittel wird in erster Linie Toluol verwendet. Im Bereich von Lebensmittelverpackungen und Tabak haben sich auch Ethanol, Ethylacetat und Wasser etabliert.

4. Inkjet

Im Gegensatz zu den vorher genannten Druckverfahren ist der Inkjet nahezu drucklos. In diesem Falle werden Tintentröpfchen gezielt auf die Oberfläche geschossen, wobei jedes Farbtröpfchen einen Druckpunkt erzeugt. Die Farben sind dünnflüssig und bedürfen einer speziellen chemischen Fixierung, um einen guten Rasterpunkt zu formen.

5. Sonderdruckverfahren

Die weiteren Druckverfahren umfassen eine Vielzahl von Übertragungsmechanismen und Farbzusammensetzungen. Wichtige Merkmale sind die Zusammensetzung der Farben, die verwendeten Lösemittel, die Druckform, die Haftmechanismen auf dem Papier und die Trennung zwischen bedruckter Oberfläche und nicht bedruckter Oberfläche. Beispiele sind Elektrodruck, Sublimationsdruck, Tonerdruck, Durchdruck und Tampondruck.

Die notwendigen technischen Materialparameter für das Papier sind spezifisch für das Druckverfahren und der daraus entstehenden Fehlermöglichkeit für die Qualität des Druckpunktes. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die einzelnen Druckverfahren und die Charakterisierung des Papiers als Drucksustrat. Damit wird deutlich, dass eine einheitliche Charakterisierung allgemein gültiger Materialkennwerte sehr stark den einzelnen Randbedingungen der Prozessschritte unterliegt.

Tabelle 1: Übersicht über ausgewählte Druckverfahren

	Offset	Tiefdruck	Flexodruck	Inkjet	Toner
Farbtransfer	Hydrophil/ Hydrophob	Farbnapfchen	Relief	Tröpfchen	Elektr. Feld
Papier Qualität	Glätte, Oberflächen festigkeit Saug- fähigkeit Planlage	Benetzbarkeit Hohe Glätte, Kompressibilität	Oberflächen- spannung Saug- fähigkeit	Tinten- aufnahme Oberflächen- spannung	Elektrische Eigen- schaften Glätte
Druckpunkt problematik	Ungleich- mäßigkeit	Fehlende Druckpunkte	Quetsch- rand	Linien- schärfe Bluten	Linien- schärfe, Punkte

Die Auswertung der verschiedenen Verfahrensschritte zur Materialkombination zeigt, dass im Wesentlichen die Paperoberfläche mit einer Flüssigkeit kombiniert wird. Bei der Laminierung und innerhalb der Sonderdruckverfahren werden trockene Materialien kombiniert. Zur Vereinfachung der Betrachtung wird im Applikationsspalt ebenfalls von einer Verflüssigung der Oberfläche ausgegangen, um den Formschluss in der Kontaktebene zu erhalten. Damit ist ein einheitliches Modell möglich. Die unterschiedlichen Verfahren können

also über den Anteil der flüssigen Phase und den Druckverhältnissen im Applikationsspalt klassifiziert werden. Diese Klassifizierung wird in Abbildung 4 qualitativ aufgezeigt:

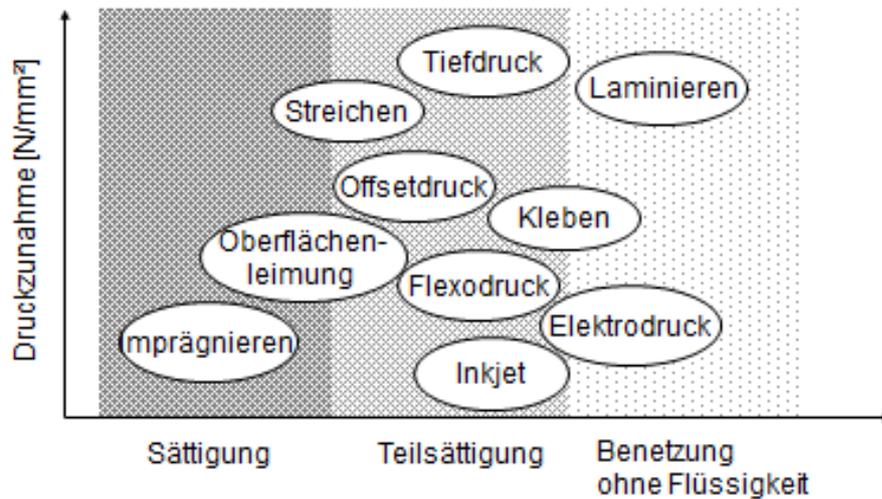


Abbildung 4: Klassifizierung der Materialkombination Papierbeschichtung

Die Materialkombination in der Papierverarbeitung ist der Kontakt einer flüssigen Phase mit der Papieroberfläche. Je nach Flüssigkeitsmenge ist nicht nur die Papieroberfläche im Kontakt mit der Flüssigkeit. Der Druck im Applikationsspalt presst die vorhandene Flüssigkeit in das Kapillarsystem des Papiers. Diese Flüssigkeitsfront bildet keine gerade Linie mit klar definierten Zuständen im Papier.

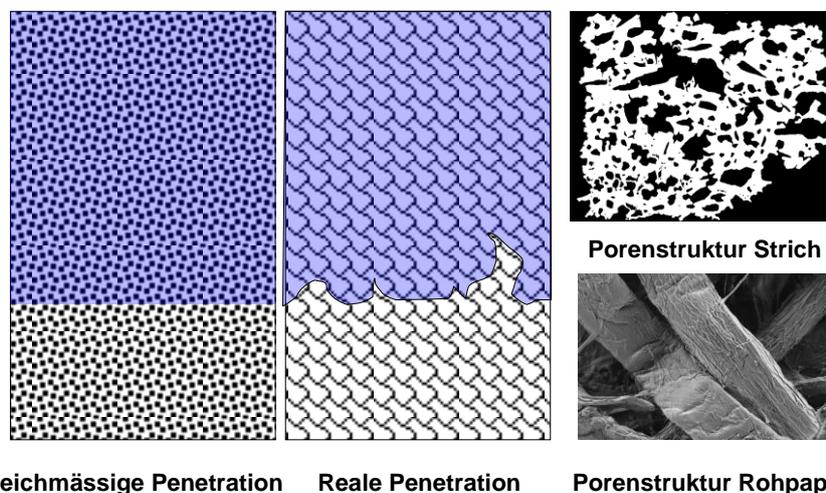


Abbildung 5: Penetration in die Papierhohlräume (Middendorf, 2000; Byholm, et al., 2006)

Durch die Inhomogenität des Papiers löst sich die klare Flüssigkeitsfront bei der Penetration sofort auf. In Abbildung 5 sind der ideale Zustand der Flüssigkeitsverteilung z.B. in einer Glaskugelschüttung und die Veränderung der Flüssigkeitsfront durch die Porenstruktur dargestellt (Middendorf, 2000). Rechts daneben sind Darstellungen von der Strichporenverteilung (Byholm, et al., 2006) und ein REM-Foto von Rohpapier sichtbar. Die Inhomogenität führt zu einer ungleichmäßigen Flüssigkeitsaufnahme in der Verarbeitung. Im Bereich der Auftragsmengen von 30g/m<sup>2</sup> bei Gussstrich (Göttsching, et al., 2000) und 0,2-3g/m<sup>2</sup> bei der Übertragung von Feuchtmitteln im Offsetdruck (Kippahn, 2000) sind die Flüssigkeitsmengen sehr unterschiedlich. Die Aufnahmekapazität des Papiers ist je nach Anwendung extrem verschieden, beispielsweise ist Silikonroh papier sehr dicht, während viele Verpackungen stark saugfähig sind. Einzelne Untersuchungen um den Zusammenhang von

Flüssigkeitstransport und Veränderung in der Applikation sind bereits veröffentlicht worden (Dittrich, 2007; Dousa, et al., 2000; Kappel, et al., 2008; Mattila, et al., 2003).

Die Kombination der Papieroberfläche mit einer Flüssigkeit im Applikationsspalt unterliegt physikalischen und chemischen Wechselwirkungen. Für die weitergehende Betrachtung werden die wesentlichen technischen Flüssigkeiten in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2: Verwendete Flüssigkeiten in der Papierbeschichtung und in der Papierverarbeitung

Flüssigkeiten	Wirkprinzip	Anwendungsbeispiele
Wässrige Flüssigkeiten	Wegschlagen und Verdunsten des Wassers – starke Wechselwirkung mit Fasern. Verwendung von Zusatzstoffen	Oberflächenleimung, Strich, Polymer/Stärkekleber, Wischwasser
Lösemittelhaltige Flüssigkeiten	Wegschlagen und Verdunsten von Lösemitteln wie Alkohole, Toluol, Öle, Harze	Kleber, Druckfarben, chemische Imprägnierung von Filtern
Reaktive Flüssigkeiten	Chemische Reaktionen nach der Benetzung und Penetration	UV-Lack, UC Farbstoffe, Imprägnierharze
Lösemittelfreie Flüssigkeiten	Polymerschmelzen	Schmelzkleber, Toner, HP-Indigo
Technische Sonderfälle	Material fließen an der Grenzfläche durch Druck und Temperatur	Folienlaminiert ohne Klebstoff

Die Verarbeitung der Papieroberfläche besitzt eine umfangreiche Bandbreite an technischen Applikationen und verwendeten Beschichtungen. Das Papier wird durch die Applikation verformt. Der Kontakt der Beschichtung mit der Oberfläche ist wesentlich von der Zustandsänderung innerhalb der Applikation abhängig. Die Zustandsänderungen der unterschiedlichen Anwendungen müssen in ein Modell einfließen.

### 2.5.1. Die dynamische Zustandsänderung bei der Beschichtung von Papier

Bei der Beschichtung der Papieroberfläche durchläuft das Papier verschiedene Zustände welche die Eigenschaften der Materialoberfläche laufend verändern. Dies bedeutet, dass die Materialoberfläche in vielen kleinen Teilschritten betrachtet werden kann. Diese hohe Differenzierung ist für die industrielle Praxis nicht sinnvoll, da in einem Verarbeitungsschritt eine Vielzahl von einzelnen Zuständen durchlaufen wird. Eine Beschichtung kann aus mehreren Strichschichten bestehen, welche in einer Maschine aufgetragen werden. Eine Druckmaschine trägt vier bis zehn verschiedene Farben auf. Exemplarisch werden die Zustandsänderungen in einem Auftragschritt in Abbildung 6 dargestellt:

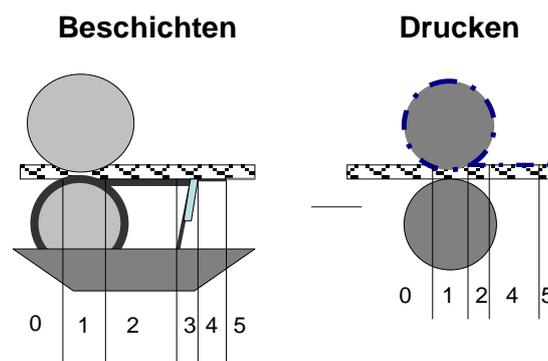


Abbildung 6: Darstellung der Zustandsänderung bei der Papierbeschichtung

- Der Zustand 0 beschreibt die Ausgangslage. Sie ist abhängig von der Papiersorte, Feuchtigkeit und Temperatur.
- Der Zustand 1 ist eine Kompression der Papieroberfläche bei gleichzeitiger Befeuchtung. Die wesentlichen Einflussfaktoren sind der aufgebrachte Druck, die Flüssigkeitsmenge, die Zusammensetzung der Flüssigkeit und die Verformbarkeit des Papiers im Spalt
- Zustand 2 stellt die Verteilung des Massenstroms dar. Es bildet sich ein Filterkuchen und das Lösemittel migriert in das Porensystem. Bei der Trennung des Flüssigkeitsfilms am Ende des Kontakts mit dem Auftragssystem wirken Zugkräfte auf die Papieroberfläche. Das Papier expandiert nach dem Druckspalt.
- Zustand 3 ist ein erneuter Druckeinfluss bei dem Applikationselement wie Blade oder Rakelstab auf die Papieroberfläche gepresst wird. Die Flüssigkeit wird geschert.
- Zustand 4 beschreibt eine erneute Expansion des Papiers und eine Egalisierung der Strichoberfläche. Im Druckverfahren findet hier der Druckpunktzuwachs statt
- Zustand 5 wird als Immobilisierung der Pigmente definiert, das Lösemittel ist überwiegend verdunstet und in das Substrat weggeschlagen. Die verbleibenden Pigmente und Bindemittel sind für den weiteren Trocknungsvorgang fixiert.

Nach einem Verarbeitungsschritt hat sich der Gesamtzustand durch die Materialkombination geändert. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Zustandsänderungen innerhalb eines mehrfarbigen Druckprozesses oder mehrfachen Strichauftrags sehr komplex sind. Technisch muss die Summe der Änderungen als eine Materialkombination zusammengefasst werden. Die technischen Anforderungen an das Substrat können nicht in jedem Teilschritt erfasst und bewertet werden, da die Teilschritte keinen einzelnen Prozessschritt darstellen. Aus Verfahrenstechnischer Sicht muss die Materialkombination auf die technische Einheit bezogen werden. Damit kann ein industriell handhabbares Modell nur die Summe aller Teilschritte in einer Materialkombination beinhalten. Eine Differenzierung in zu kleine Teilschritte ist wissenschaftlich möglich, aber technisch nicht sinnvoll.

Die Materialkombination umfasst eine breite Anwendung von Flüssigkeitskontakt mit dem Fasernetzwerk nach der Blattbildung. Die Flüssigkeiten unterscheiden sich chemisch und physikalisch. Die Applikationsbedingungen variieren in Druck, Temperatur, Geschwindigkeit und Auftragsmenge. Die Papierverarbeitung besteht aus einer Abfolge mehrerer Verarbeitungsschritte, um das Endprodukt zu erzeugen. Die Kombination verschiedener physikalischer Zustände erfolgt innerhalb eines Prozessschrittes. Dies erschwert eine einfache Modellbildung und führt zu komplexen Bewertungen einzelner messtechnisch erfassbarer Materialdaten (Wind, 2011). Jede Applikation hat daher eine spezifische Materialpaarung mit spezifischen Randbedingungen. Zur Modellbildung wird im nächsten Schritt die Erfahrung aus anderen Industrien herangezogen. Zur Bewertung der Übertragbarkeit können gleichartige Prozessaussagen wie die Klassifizierung der Produktfehler herangezogen werden.

### **2.5.2. Die technische Beschichtung**

Die Übertragbarkeit der technischen Beschichtung auf die Papierverarbeitung kann anhand der Fehlerdefinition bewertet werden. Die technische Fehlerbezeichnung in der Papierwertschöpfungskette ist nicht einheitlich. In der industriellen Praxis wird häufig eine firmenspezifische Nomenklatur verwendet. Der Vergleich der Produktfehler in Tabelle 3 zeigt die Ähnlichkeit der Beschichtungstechnik mit der Papierbeschichtung auf.

Tabelle 3: Fehlerbeschreibungen bei der Beschichtung

Fehlerbeschreibung	Beschichtungstechnik	Papierverarbeitung
Beschichtungslöcher durch Luftblasen oder Substratporen	Nadelstiche	Nadellöcher
Lokale Unterschiede in der Oberflächenspannung	Fischaugen, Krater	Fischaugen
Penetration der Farbe/Lösemittel in das Substrat	Absacken	Durchschlagen
Unebenheiten durch die Applikation	Bürstenstriche	Rakelstreifen, Schallplattenrillen
Unverträglichkeit der Bestandteile, Agglomerate	Orangenhaut	Orangenhaut, Pickel
Lokale Pigmentkonzentrationsanhäufung durch lokale Unterschiede bei Lösungsmittel und Emulgatoren	Bernardsche Zellen	Unbekannt
Negative Benetzung, Zusammenziehen der Flüssigkeit	Schrumpfen	Filmrisse, Splits
Welligkeit, Unebenheit durch Feuchtigkeit und Trocknungsprozesse		Schnallen, Wellen, Falten

Der Vergleich in Tabelle 3 zeigt auch, dass ein Wegschlagen der Lösemittel bei porösen Substraten eine technische Besonderheit ist. Vergleiche lassen sich mit der Textilbeschichtungen und Baustoffbeschichtungen herstellen. Die Materialkombination in der Wertschöpfungskette Papier kann als Sonderfall der Beschichtung bewertet werden. Erkenntnisse aus anderen Beschichtungsanwendungen können auf die Papierindustrie übertragen werden. Damit können theoretische Betrachtungen und auch Lösungsansätze aus anderen Beschichtungsindustrien erfolgreich in der Papierindustrie eingesetzt werden. Ziel dieser Arbeit ist es, Additive aus anderen Industrien zur Steuerung von spezifischen Materialparametern einzusetzen. Die Zahl der Additive ist so umfangreich, dass die wesentlichen Additive kurz dargestellt werden soll:

### 2.5.3. Die Zugabe von Prozessadditiven

Die Optimierung der Produkte wird in der Beschichtungstechnik durch Zugabe von Additiven in die Beschichtungsmasse erreicht. Diese Additive greifen insbesondere in die Grenzflächenchemie zwischen den Phasengrenzen von Fest/Flüssig/Gasförmig ein, um zwischenmolekulare Aktivitäten zu steuern. Die Benetzung, die Flüssigkeitsaufnahme und die gleichmäßige Verteilung der Bestandteile werden optimiert. Die verschiedenen Additive haben bestimmte spezielle technische Eigenschaften, die durch die Struktur der Chemie oder durch die Kombinationen von einzelnen chemischen Verbindungen erzeugt wird (Kane, 1995).

Tabelle 4: Additive in der Strichrezeptur

Additive	Funktion	Chemie
Entschäumer	Steuerung der Luft/Flüssigkeit- Grenzfläche	Hydrophil/hydrophob Steuerung Öl/Polymer oder Siloxanechemie
Netzmittel, Dispergieradditive	Steuerung der Fest/Flüssig - Grenzfläche, Pigmentbenetzung	Polysiloxane, Polymere
Emulgatoren	Steuerung der Flüssig/Flüssig Grenzfläche	Fettalkohole
Wachsadditive	Hydrophobierung, mechanische Stabilität	Paraffine, Polyethylene, Polypropylene, natürliche Wachse
Verlaufsadditive Netzmittel	Substratbenetzung, Verlaufsmittel, Verbesserung der Verträglichkeit	Polysiloxane, Polymere, Acrylate, Fluortenside
Rheologieadditive	Einstellung der Fließfähigkeit	Acrylate, Urea, Stärke, CMC
Gleitmittel, Releaseadditive	Verarbeitbarkeit, Kalandrierbarkeit Releaseeigenschaften	Stearate, Wachse
Biozide	Mikrobiologische Stabilisierung	Oxidative oder Schwefelverbindungen
Farbstoffe, optische Aufheller	Einstellung Farbort,	aromatische Farbstoffe
Vernetzer, Härter	Wasserfeste Bindemittel	Zirkonium, Polymere

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der verwendeten Additive in der Beschichtung. Auswirkungen dieser Additive auf die Verarbeitbarkeit in der Papierindustrie sind vereinzelt untersucht worden (Ihalainen, 2010), aber selten im Gesamtzusammenhang auf die Materialeigenschaften der Papieroberfläche. Dass diese Additive einen Einfluss auf die Aktivität an der Grenzfläche haben ist jedoch nachgewiesen (Ihalainen, 2011), (Grankvist, 2007; Ihalainen, 2011).

Aus technischen Gründen bestehen Additive oft aus Mischungen verschiedener Rohstoffe oder speziell modifizierter Polymere. Die Sekundäreinflüsse der grenzflächenaktiven Substanzen, die aufgrund technischer Eigenschaften im Produkt sind, werden häufig nicht spezifiziert. Bindemittel enthalten Entschäumer, deren chemische Verträglichkeit im Beschichtungssystem unbekannt ist. Der Einfluss der Unverträglichkeiten kann zu lokalen Störungen der Beschichtung führen. Bei der Störungsanalyse von Produktfehlern sind die Betrachtung der lokalen Konzentration der Additive, ihre Wechselwirkungen, und ihre zeitliche Veränderung durch technische, chemische und physikalische Einflüsse notwendig.

Die Weiterverarbeitung der Papieroberfläche ist sehr komplex und umfasst eine Vielzahl von unterschiedlichen Beschichtungen. Für ein Modell kann die Materialkombination als technische Einheit definiert werden, obwohl die Zustandsänderungen kleinere Teilschritte aus wissenschaftlichen Gesichtspunkten zulassen. Zur Modellbildung in der Wertschöpfungskette Papier kann die allgemeine Beschichtungstechnik herangezogen werden. In der Beschichtungstechnik wird eine Flüssigkeit auf ein Substrat aufgetragen um neue Materialeigenschaften zu erhalten. Der Fügeprozess ist durch die dynamische Kombination

der Materialien zum Zeitpunkt der Applikation beschrieben. Zur Modellbildung wird die Materialpaarung für die Papieroberfläche definiert.

## 2.6. Die Materialpaarung

Die Beschichtungsprozesse in der Papierherstellung und -verarbeitung können als Materialpaarung betrachtet werden. In dem Modell sind alle Materialpaarungen die Kombination einer Flüssigkeit mit einem Substrat. Die Bestimmung von physisorptiver und chemisorptiver Aktivität an der Grenzfläche Substrat/Flüssigkeit erfolgt bei anderen Beschichtungen durch die Bestimmung der Benetzung als freie Oberflächenenergie (Wedler, 1970). Die Messung der Benetzbarkeit ist keine klassische Messmethode in der Papierindustrie. Bisher wird überwiegend die Flüssigkeitsaufnahme in das Papier bestimmt. Die traditionell verwendete Materialkenngröße zur Flüssigkeitsaufnahme ist die Cobb-Messung. Sie wurde ursprünglich für die Messung Tintenaufnahme verwendet (Cobb, et al., 1934). Verschiedene Untersuchungen haben das Verhalten von Papier gegenüber Flüssigkeiten im Detail modelliert (Akinli-Kocak, 2001; Bristow, 1967; Daun, 2005; Järnström, 2010; Middendorf, 2000; Wind, 2011). Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen haben keine moderne dynamische Messung der Oberflächenenergie der Papieroberfläche in der Industrie etabliert (Kipphahn, 2000; Fogra, 2012).

Eine Materialpaarung kann nicht allein mit den Materialkennwerten des Substrats beschrieben werden, sondern alle Einflussfaktoren in der Applikation sind wesentlich. In Abbildung 7 ist eine Applikation mit Einflussfaktoren als Modell dargestellt. Die Wechselwirkung an der Grenzfläche in der Materialpaarung kann durch die dynamische Benetzung des Substrats durch die Beschichtung beschrieben werden (Somborn, 2006).

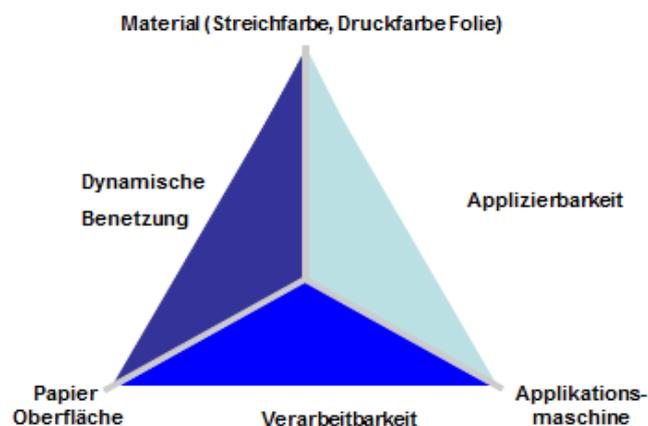


Abbildung 7: Modell der Beschichtung in der Papierwertschöpfungskette

Die Applizierbarkeit beschreibt die technische Übertragbarkeit der Beschichtung durch die Applikation auf das Substrat. Die Verarbeitbarkeit beschreibt den technischen Transport des Substrates durch die Maschine. Die Wechselwirkungen zwischen dem Substrat Papier und der flüssigen Beschichtung durchläuft damit folgende Schritte:

- Benetzungsprozess zwischen Substrat und Beschichtung
- Absorption der Lösemittel (Wegschlagen, Migration),
- Anlagerung der Partikel auf der Oberfläche (Filterkuchen)
- Haftung der Partikel und Bindemittel auf der Oberfläche (Adhäsion)

Daraus lassen sich folgende Betrachtungsfelder für die Modellbildung ableiten:

- Beschreibung der in Kontakt tretenden Oberfläche von Papier
- Benetzungsvorgänge und Adhäsion
- Flüssigkeitstransport in das Substrat
- Zusammensetzung der Beschichtung

Die dynamische Betrachtung umfasst:

- Dynamische Randbedingungen im Applikationsmoment (Geschwindigkeit, Druck, Temperatur, Festkörper)
- Zeitliche Veränderungen der Zustände
- Reaktion der Materialbestandteile auf die Veränderung der Randbedingungen

Die Benetzung ist die Beschreibung der physisorptiven und chemisorptiven Wechselwirkung in der Materialpaarung von Substrat und Beschichtung. Mit dieser Beschreibung wird die Wechselwirkung von Papier und Flüssigkeit in einem vereinfachten handhabbaren Modell dargestellt. In diesem Modell wird die dynamische Benetzbarkeit der Papieroberfläche als wesentliche Größe zur Charakterisierung der Papieroberfläche für die spezifische Verarbeitbarkeit festgelegt.

## **2.7. Zusammenfassung: Wertschöpfungskette Papier**

Papier ist aufgrund seiner Variation bei der Herstellung und Verarbeitung sehr komplex. Die technischen Entwicklungen benötigen ein verbessertes Eigenschaftsprofil des Papiers, um die Eignung des Substrats in der spezifischen Verarbeitung zu bewerten. Die Erstellung einer industriell nutzbaren Bewertung bedarf einer Klassifizierung der Prozessschritte. Die Prozessschritte nach der Blattbildung lassen sich als geometrische Umformung und als Materialkombination klassifizieren. Die geometrische Umformung wird bereits ausreichend durch die mechanischen Messmethoden abgedeckt. Die Materialkombination kann als Fügeprozess Beschichtung und damit als Kontakt einer Flüssigkeit mit der Papieroberfläche in der Applikation beschrieben werden. Modelle aus der allgemeinen Beschichtungstechnik sind auf den Papierwertschöpfungsprozess übertragbar. Der wesentliche Vorgang in der Beschichtungstechnik ist die Benetzung und damit die physisorptive und chemisorptive Wechselwirkung als Voraussetzung für eine Haftung des Materials auf der Oberfläche. Aus der Beschichtungstechnik ist die Steuerung der Wechselwirkung durch Additive bekannt.

Die Betrachtung der Benetzbarkeit als wesentlicher Materialparameter aus der Wertschöpfungskette Papier kann auf den materialwissenschaftliche Ansatz angewendet werden. Der materialwissenschaftliche Ansatz verbindet die naturwissenschaftlichen Modelle und die Praxiserfahrungen aus der Industrie, um den industriellen Prozess der Papierverarbeitung durch die Festlegung von besonderen Materialeigenschaften gezielt zu verbessern. Die Materialeigenschaften charakterisieren ein geeignetes Substrat für einen spezifischen Verarbeitungsprozess.

## 3. Theoretische Grundlagen

### 3.1. *Der materialwissenschaftliche Ansatz*

Die Materialwissenschaft ist eine interdisziplinäre Wissenschaft, die sich mit der Erforschung, Charakterisierung, Entwicklung, Herstellung und Verarbeitung von Werkstoffen befasst. Es werden verschiedene Fachgebiete wie die Ingenieurwissenschaften, Chemie, Physik und Mathematik herangezogen, um die Beziehungen zwischen der Struktur und den Eigenschaften eines Werkstoffes zu erklären. Die Kenntnis dieser Beziehung führt zu einer gezielten Rohstoffauswahl, einer Optimierung der Materialherstellung und einer verbesserten Materialanalyse (Föll, 2012). Die klassische Werkstoffkunde ermittelt vorwiegend empirische Erkenntnisse. Aus der Verbindung der empirischen Erkenntnisse mit den naturwissenschaftlichen Modellen können im materialwissenschaftlichen Ansatz technische Eigenschaften gesteuert werden, welche von der Industrie gefordert sind. Damit bildet die Materialwissenschaft die Brücke zwischen den empirisch gewonnenen Daten und den naturwissenschaftlichen Erkenntnissen aus idealisierten Modellen zur industriellen Prozesssteuerung (Hornbogen, 2008). Ein materialwissenschaftlicher Ansatz bietet in heutigen Herstellungsprozessen technisch und wirtschaftlich sinnvolle Lösungen zur Prozessoptimierung an. Idealerweise wird für die Vorhersagbarkeit von Materialeigenschaften und für die Veränderungen innerhalb des technischen Prozesses ein Werkstoffgesetz formuliert. Damit ein Werkstoffgesetz für ein Material gültig ist müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein.

#### 3.1.1. **Das Werkstoffgesetz als Grundlage**

Ein Werkstoffgesetz beschreibt ein Materialmodell, um daraus Vorhersagen in der Materialverarbeitung zu bestimmen. Im Allgemeinen soll ein Werkstoffgesetz ein physikalisches Modell sein, meist wird jedoch eine mathematische Vereinfachung zur Reduzierung der Komplexität verwendet. Ein überwiegend homogener Werkstoff wie Stahl lässt sich über Werkstoffgesetze als Material sehr gut definieren. Grundsätzlich muss ein Werkstoffgesetz folgenden Kriterien genügen (Gummert, 1978):

1. Einem Werkstoffgesetz sollen physikalische Prinzipien zugrunde liegen (Physikalische Kompatibilität)
2. Ein Werkstoffgesetz soll experimentell nachprüfbar sein, mit einer sinnvollen Übereinstimmung zwischen empirischen und berechneten Werten (empirische Kompatibilität)
3. Ein Werkstoffgesetz soll unterschiedliche Zustände unterscheiden können.
4. Die Handhabbarkeit der Formel, die Verwendbarkeit und das Verständnis des Modells sind ebenfalls Kriterien, die zur Bewertung herangezogen werden.

Bei der Festlegung eines Werkstoffgesetzes muss zwischen homogenen und inhomogenen Werkstoffen sowie Verbundwerkstoffen unterschieden werden. Ein Verbundwerkstoff ist ein Werkstoff aus mehreren Einzelmaterialien, die durch Stoffschluss oder Formschluss miteinander verbunden sind. Der Materialverbund hat andere Eigenschaften als die Einzelkomponenten. Der Faserverbundstoff als Materialverbund besteht aus Fasern, die in eine verbindende Materialmatrix eingebettet sind.

Technisch gesehen ist ein Werkstoffgesetz nicht notwendig, oft sogar nicht möglich. Es gibt in der Industrie verschiedene Beispiele, bei denen einzelne Materialkennwerte sich nicht in Werkstoffgesetzen abbilden lassen. Trotzdem werden diese Kennwerte in der Industrie als internationaler Standard verwendet. Der Reibkoeffizient  $\mu$  ist ein solches Beispiel.

### 3.1.2. Die Bedeutung Materialkennwert

Die industrielle Verwendung eines Materialkennwertes ohne gültiges Werkstoffgesetz kann an dem Beispiel des Reibkoeffizienten  $\mu$  sehr gut aufgezeigt werden. Die DIN 50281 beschreibt Reibung als Hindernis, welches an den Berührungsflächen zweier Körper auftritt und damit eine gegenseitige Bewegung beeinträchtigt. Die Reibung von Festkörpern ist ein ausgesprochen kompliziertes physikalisches Phänomen. Sie umfasst elastische und plastische Verformungen, Mikrobrüche, Anregungen von Protonen und chemische Reaktionen sowie die Wiederherstellung eines Materialkontinuums. Daher ist es erstaunlich, dass sich ein einfaches Reibungsgesetz formulieren lässt, welches für viele Ingenieur Anwendungen ausreichend ist (Povpov, 2009).

#### Formel 1

$$F_R = \mu F_N$$

Die Reibungskraft  $F_R$  ist linear abhängig von der Normalkraft  $F_N$ . Der Proportionalitätsfaktor unter idealen Bedingungen ist der Reibungskoeffizient  $\mu$ . Die Reibung ist unabhängig von der Geschwindigkeit, der Kontaktfläche und der Oberflächenrauigkeit. Die ursprünglichen Modellbetrachtungen der Reibung von Da Vinci wurden von Greenwood, Tabor, Bowden sowie Tomlinson erweitert (Povpov, 2009). Die unterschiedlichen Betrachtungen haben kein Modell gefunden, welches alle empirischen Daten erklären kann. Empirische Ergebnisse zeigen, dass Feuchtigkeit, Temperatur aber auch die Kontaktzeit den Reibkoeffizient  $\mu$  beeinflussen (Grossmann, 2009). Damit erfüllt das Reibungsgesetz nicht die Kriterien eines Werkstoffgesetzes, da es die empirische Kompatibilität aus Kapitel 3.1.1 nicht erfüllt.

Es gibt eine Vielzahl von technisch sehr unterschiedlichen Messmethoden, um den Reibungskoeffizienten zu bestimmen (Roymech, 2012). Die Messmethoden sind:

- Ein Block wird gegen einen rotierenden Ring gepresst
- Ein Block rutscht auf einer Oberfläche
- Ein Block rutscht eine Steigung hinab (Rutschwinkel)
- Eine Stiftspitze wird gegen eine rotierende Oberfläche gedrückt

Offensichtlich produzieren die unterschiedlichen Methoden unterschiedliche Messergebnisse des Reibungskoeffizienten. Trotz der unterschiedlichen Methoden und den unzureichenden Modellen wird der Reibkoeffizient bei der Bestimmung von Bremswegen zur Optimierung von Autoreifen erfolgreich verwendet. Durch den Vergleich der Reibungskoeffizienten in einer definierten Materialpaarung werden die technischen Prozesse beschrieben. Der Reibkoeffizient  $\mu$  ist im materialwissenschaftlichen Ansatz gültig, da er für Prozessverbesserungen erfolgreich verwendet wird (Povpov, 2009). Der materialwissenschaftliche Ansatz benötigt zur Prozessverbesserung kein Werkstoffgesetz. Eine Verwendung von stark vereinfachten Modellen ist bei der Optimierung von Materialprozessen technisch erfolgreich. Die Festlegung eines stark vereinfachten Modells muss spezifisch zum Werkstoff erfolgen. Als erster Schritt zur Modellbildung muss der Werkstoff Papier mit gängigen Werkstoffmodellen verglichen werden.

### 3.1.3. Papier als Werkstoff

Papier ist ein inhomogener Werkstoff, der aus sehr unterschiedlichen Rohstoffen besteht. Papier ist als Faserverbundstoff ein Sonderfall, da eine einbettende Matrix zwischen den Fasern weitgehend fehlt. Die Fasern bilden ein Materialkontinuum, bei dem die Fasern durch Wasserstoffbrücken verbunden sind. Extrem trockenes Papier wird brüchig, zu viel Feuchtigkeit löst die Wasserstoffbrückenbindungen wieder auf. Man kann Papier daher als faserverstärkte Wassermatrix verstehen. Die Feuchtigkeit in der Faserstruktur und die beteiligten Additive erzeugen einen Materialverbund, der andere Eigenschaften als die

Einzelbestandteile hat. Das Materialkontinuum ist in seiner mathematischen Beschreibung sehr komplex und wird bei naturwissenschaftlichen Modellbetrachtungen unterschiedlich dargestellt. Ein Beispiel ist die Elastizitätsbetrachtung von Papier. Dort wird Papier im Allgemeinen als heterogene zwei- oder dreidimensionale Struktur aus Fasern beschrieben, die als statistische oder mathematische Beschreibung der Faseranordnung definiert wird (Dodson, 1976). Andere Modelle beschreiben Papier als homogenen Körper und finden nur in kleinen Bereichen Übereinstimmungen zwischen empirischen und mathematischen Ansätzen (Nissan, 1974). Papier ist ein Substrat für die in Kapitel 2.3 genannten Auftragsverfahren. Durch die Verarbeitungsschritte in der Beschichtung wird aus dem ursprünglichen Faserwerkstoff ein Schichtverbundwerkstoff (Laminat) hergestellt. Das in Abbildung 8 vorgestellte Modell fasst die Bestandteile eines Schichtverbundwerkstoffes zusammen. Dieses Modell wird in dieser Arbeit auf Papier übertragen, um ein handhabbares Werkstoffmodell mit reduzierter Komplexität zu erhalten. Der Materialverbund (Laminat) wird als Verbundwerkstoff betrachtet, damit entfällt die Einzelbetrachtung der Fasern und Füllstoffe im Kontinuum Faserwerkstoff. Die perfekte Haftung der Schichten bildet die technisch wichtige Voraussetzung des Verbundwerkstoffes.

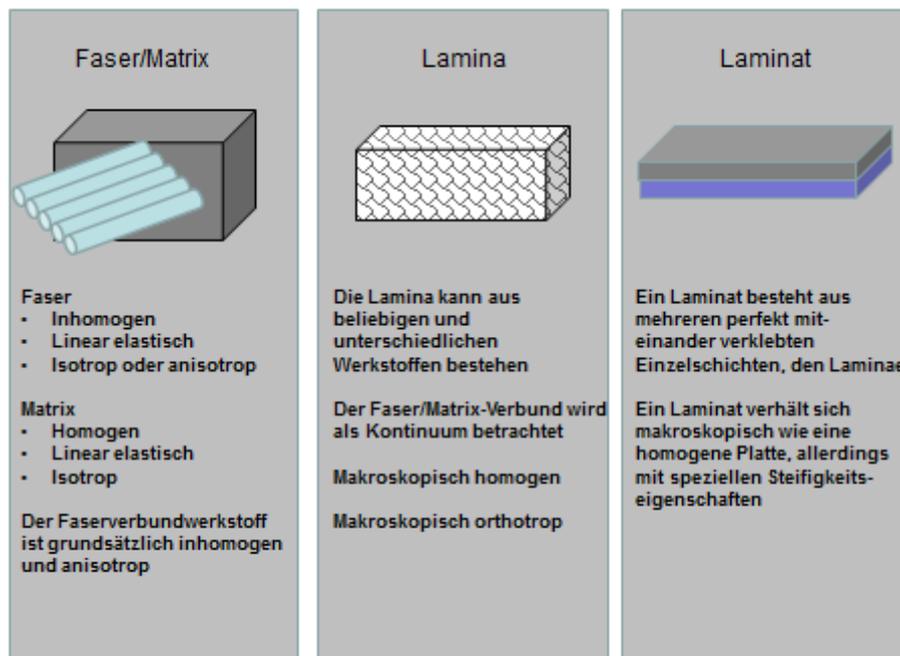


Abbildung 8: Definition Laminat (N.N. Zürich, 2012)

### 3.1.4. Zusammenfassung: Papier im materialwissenschaftlichen Ansatz

Papier und Beschichtung als Werkstoffpaarung müssen nicht zwingend in einem Werkstoffgesetz beschrieben werden, um einen Materialkennwert zu erhalten. Es können auch ohne Werkstoffgesetz Materialkennwerte definiert werden, um ausreichende Prozessverbesserungen für Ingenieursanwendungen zu erreichen (Kawashima, et al., 2008).

In dieser Arbeit wird Papier als flächiges Substrat betrachtet, dessen Oberfläche als Träger für weitere Beschichtungen zur Verfügung steht. Damit entfällt eine Auflösung des Faserverbundwerkstoffes in die einzelnen Schichten oder Fasern. Papier ist nach diesem Ansatz makroskopisch eine anisotrope, poröse Platte. Es entfallen alle Betrachtungen über die Erzeugung des Faserverbundes, und eine Detailkenntnis der Herstellung ist nicht mehr notwendig. Eine Beschichtung wird auf die betrachtete Oberfläche aufgebracht und dringt teilweise in die Oberfläche ein. Die, für die Beschichtung verfügbare, Oberfläche in der Materialpaarung muss damit definiert werden.

### 3.2. Die Papieroberfläche als Grenzfläche zur Beschichtung

Papier dient in den meisten Verarbeitungsschritten als Substrat, also ist die Oberfläche die Grenzfläche für den Kontakt mit der Beschichtungsmasse. Die Papieroberfläche ist ein wesentlicher Faktor für die Qualität der Beschichtung. Untersuchungen von Druckunruhe (Klein, et al., 2011) haben diesen Zusammenhang bestätigt. Die Oberfläche eines Körpers ist die Summe der Flächen, die einen Körper geometrisch begrenzen. Diese Beschreibung der Oberfläche ist im Wesentlichen skalenabhängig. Je nach Skala kann ein Material geschlossen oder bis in den Molekularbereich als porös gesehen werden. Insbesondere bei porösen Materialien wird zwischen einer inneren und äußeren Oberfläche unterschieden. Die innere Oberfläche ist die Oberfläche aller Hohlräume im Materialinneren; die äußere Oberfläche ist die sichtbare Oberfläche. Im Gegensatz zu anderen Faserverbundwerkstoffen benötigt die Oberfläche von Papier jedoch eine deutlich komplexere Betrachtungsweise, da sich dessen Bestandteile durch Quellvorgänge stark verändern (Forseth, et al., 1997; Stumm, 2007). Papier hat eine elastische, raue, äußere Oberfläche, welche sich im Applikationsspalt verändert. Damit entspricht die benetzbare Oberfläche von Papier der dynamischen, verfügbaren Oberfläche im Applikationsspalt. Diese komplexe Betrachtung der Papieroberfläche umfasst einen statischen und einen dynamischen Bestandteil:

Die statische Oberfläche:

- Geometrische Oberfläche eines Papiers in den drei Raumrichtungen [mm,  $\mu\text{m}$ ]
- Topographische Oberfläche (DIN 4760; DIN 4768; DIN ISO 11562) [ $\mu\text{m}$ ]
- Geometrie und Verteilung der Poren und Kapillaren [ $\mu\text{m}$ ][nm]
- Geometrie und Verteilung der Poren in der Faserwand [nm]
- Zusammensetzung in der Molekularebene [pm]

Die dynamische Oberfläche:

- Zeitliche Veränderung der Oberfläche durch Quellvorgänge von Bindern und Fasern, Hygroskopie, Alterung der Fasern, Einfluss von Rohstoffen und Prozesshilfsmitteln
- Veränderung der Oberfläche durch äußerlich aufgebrachte Einwirkung, beispielsweise Druck, Feuchte und Trocknungsenergie
- Veränderung der Oberfläche durch die Kombination von Materialien

In der DIN 4760 und 4768 wird die Gestaltabweichung der Oberfläche durch die mechanische Bearbeitung beschrieben. Die Gestaltabweichung wird als zweidimensionale Betrachtung definiert, es sind die Querschnitte durch einen Körper. In Tabelle 5 sind die wesentlichen Gestaltabweichungen der Oberfläche nach der genormten Definition zusammengefasst.

Tabelle 5: Gestaltabweichung in der Oberfläche nach DIN 4760/4768

Gestaltabweichung	Art	Ursache
Formabweichung	Unrund	Maschinenführung thermischer Verzug
Welligkeit	Wellen	Einspannungen
Sub mm-Rauheit	Rillen	Maschinenschwingungen
$\mu$ -Rauheit	Riefen und Schuppen	Form der Schneide, Vorschub
Sub $\mu$ -Rauheit	Gefügecharakter	Kristalline Effekte, Korrosion
Nano Rauheit	Gitteraufbau im Werkstoff	Atomeinlagerungen
Sub Nano Rauheit	Elektronenbahnen	Wechselfunktionen der Elektronen

In Tabelle 5 werden die Skalen der Oberflächenabweichung in verschiedenen Ordnungen zweidimensional wiedergegeben. Eine genaue Beschreibung der dreidimensionalen

Oberfläche kann nur durch eine Einführung von fraktalen Kennwerten geschehen. Für Papier existiert eine mathematische Beschreibung nicht, sondern nur für Bleche (Doege, et al., 1998). Diese ermittelt eine fraktale Oberfläche nach:

Formel 2

$$P_t(x) = G^{D-1} \sum_{n=D}^{\infty} \frac{\cos(2\Pi f^n x)}{f^{(2-D)n}}$$

Mit  $P_t(x)$  = Profilverlauf über der Oberfläche

G= Amplitudenskalierung der Oberfläche

D = Fraktale Dimension  $1 < D < 2$

f = Frequenzspektrum der Oberflächenrauheit.

Die Verwendung dieser Formel (F2) würde eine Zerlegung der Papieroberfläche in eine wahrscheinliche Fraktion, wie sie sich durch eine Frequenz darstellen lässt, erfordern. Das ist mit einem inhomogenen Körper nicht möglich, also muss eine andere messtechnisch erfassbare Methode gewählt werden.

Tabelle 6: Optische Topographiemessverfahren (Klein, et al., 2009; Wygant, et al., 1995)

Messung	Verfahren	Kennzeichen	Bemerkung
Laseroptische Profilmessung	Laserstrahlen	Berührungslos Max. 5nm	Lineares Rauigkeitsprofil
Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)	Optisch	Berührungslos 45.000fache Vergrößerung	Besputterung mit Gold verdeckt Details
Streifenprojektion	Verzerrung des Streifenmusters	Berührungslos	Auflösungsschärfe zu niedrig
Fokusvariation	Mikroskopie	Berührungslos	Einzelmessfläche 0,5x0,4 mm
Stylusmessung	Kontaktmessung	1nm vertikal, 10µm lateral	
Optische Profilometrie	Optisch, Kontaktlos	1nm vertikal, 1-2µm lateral	
Atomic force Mikroskopie (AFM)	Optisch	1nm	

Eine Verformung der Papieroberfläche im Applikationsspalt wie in Kapitel 2.3 beschrieben ist, wird durch die in Tabelle 6 verwendeten Messverfahren nicht gemessen. Für eine dynamische Betrachtung muss ein neues Messverfahren gefunden werden, welches die Verformung der Oberfläche im Applikationsspalt messbar macht.

In dieser Arbeit wird die Definition der Oberfläche als tatsächliche Kontaktfläche mit Flüssigkeiten aus der Beschichtung verwendet. In der Literatur wird zwischen der geometrischen, der wahren und der wirksamen Oberfläche unterschieden (Bischof, et al., 1983).

1. Die geometrische Oberfläche ist die messtechnisch sinnvoll bestimmbare Oberfläche (in mm<sup>2</sup> oder µm<sup>2</sup>)
2. Die wahre Oberfläche ist die in Oberflächenmessungen gesamte äußere und innere Oberfläche. z.B. mit einer BET-Gasmessung nach DIN ISO 9277
3. Die wirksame Oberfläche ist die Fläche, an der wirklich Kontakt mit der Beschichtungsmasse auftritt (Bischof, et al., 1987; Habenicht, 1997)

Die wirksame Oberfläche lässt sich nicht einmal bei der Imprägnierung von Papier bestimmen, da eingeschlossene Luft weiterhin unbenetzte Hohlräume belegt. Die innere Oberfläche der Fasern, welche durch Quellvorgänge Flüssigkeit aufnehmen, lässt sich ebenfalls nicht

bestimmen. Literaturdaten gehen von bis zu 1200 – 1400m<sup>2</sup>/g Oberfläche bei Zellstoff aus (Weise, et al., 1996). Eine Bestimmung der Porenoberfläche ist nur möglich, wenn man die Dichte dynamisch messen könnte. Das ist nicht möglich, da die Wechselwirkung in der Quellung nicht berücksichtigt wird (Akinli-Kocak, et al., 2001).

Die wahre Kontaktfläche zwischen einer Flüssigkeit und der Oberfläche wird bei der Betrachtung der verschiedenen technischen und messtechnischen Applikationen als wesentliche Einflussgröße gesehen. Die wirksame Oberfläche ist nicht bestimmbar und nicht konstant, daher müssen die verwendeten naturwissenschaftlichen Theorien auf ihre Zulässigkeit überprüft werden, um herauszufinden, ob eine Übereinstimmung mit den empirischen Daten möglich ist.

Nach der Definition der Papieroberfläche als wirksame Oberfläche müssen die Eigenschaften der Oberfläche betrachtet werden. Im Kapitel 2.4 ist die chemische und physikalische Aktivität als wichtige Eigenschaft für Benetzung in der Materialpaarung definiert. Wird die Beschichtung eines Werkstoffes mit einem formlosen Material nach DIN 8580 als die Aufbringung einer fest haftenden Schicht auf die Oberfläche bezeichnet, so muss die Haftung als Definition der Materialpaarung betrachtet werden (Bischof, et al., 1983).

Haftung ist die Wechselwirkung in einer Grenzschicht zwischen zwei Materialoberflächen (Bischof, et al., 1987). Der Zustand beschreibt den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Grenzschichten, welcher durch die molekularen und atomaren Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht hervorgerufen wird. Dabei handelt es sich nicht nur um die oberste Molekülschicht, sondern je nach Substrat sind mehrere Molekülschichten beteiligt (Bischof, et al., 1987). In der Adhäsionspraxis wird von einer Verbundfestigkeit ausgegangen, welche neben den intermolekularen Wechselwirkungen weitere Einflüsse aus der Materialoberfläche einschließt. Die Rauigkeit der Oberfläche und die viskoelastische Struktur des Substrates bilden dabei wesentliche Einflussfaktoren (Peykova, 2010). Zur Festlegung der Benetzbarkeit als wesentlichen Materialparameter in der Beschichtung müssen im Folgenden die naturwissenschaftlichen Modelle der Haftung betrachtet werden. Die Haftung beruht auf den Modellen der molekularen Adhäsion aus der industriellen Fügetechnik.

### **3.3. Die naturwissenschaftlichen Modelle der Adhäsion**

Die Adhäsion beschreibt die Haftung aufgrund physikalisch-mechanischer und chemisch-sorptiver Wirkung auf der Molekülebene. Es kommt zur Ausbildung von intermolekularen Kräften zwischen den Materialbestandteilen, die vom molekularen Aufbau der Materialpaarungen abhängen. Wechselwirkungspartner sind beispielsweise polare Carbonyl-, Carboxyl-, Alkohol oder Estergruppen oder unpolare Gruppen wie Olefin oder andere Kohlenwasserstoffgruppen. Die Betrachtung der molekularen Wechselwirkung zeigt, dass der chemische, physikalische und thermodynamische Zustand der Oberfläche wesentliche Einflussfaktoren für die Adhäsion vom Beschichtungsmaterial an das Substrat ist. Theoretische Berechnungen der Adhäsionskräfte haben deutlich höhere Werte als die empirisch gemessenen Werte ergeben (Bischof, et al., 1983). Daraus resultiert die Annahme, dass Störungen aus der Oberflächenmorphologie, bzw. eine ungleichmäßige Verteilung der Wechselwirkungspartner in realen Systemen auftreten. Die Anzahl und die Verteilung der realen adhäsiven Verbindungen sind nicht messbar. Generell gilt jedoch, dass adhäsive Bindungskräfte nur über wenige Nanometer hinweg wirken. Es ist bis heute schwierig, die einzelnen Kraftkomponenten quantitativ zu beschreiben. Untersuchungen haben ergeben, dass je nach Stoffsystem und Oberflächenstruktur von einem sehr spezifischen Zustand der Materialpaarung auszugehen ist (Bischof, et al., 1987).

### 3.3.1. Die Adhäsionsmodelle

Adhäsion wird als Summe aller Wechselwirkungen in der Materialpaarung definiert. Die komplexen Adhäsionsvorgänge werden seit mehreren Jahrhunderten untersucht. Es entstanden verschiedene Modelle, die jedoch bis heute das empirisch gefundene Verhalten nicht vollständig beschreiben. Diese Modelle sind:

1. **Mechanische Adhäsion**  
Mechanische Verzahnung des gehärteten Materials in der Oberfläche und in den Hohlräumen des Substrat
2. **Molekular-physikalische Interpretation der Grenzfläche**
  - Polarisationstheorie nach de Bruyne (De Bruyne, 1957)  
Aufbau von möglichst vielen polaren Verbindungen verstärkt die Adhäsion. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bei polaren Gruppen an der Moleküloberfläche verstärkt die Adhäsion (Elektronen-Donatoren-Akzeptoren-Modell)
  - Elektrostatistische Theorie nach Derjaguin (Derjaguin, et al., 1973)  
Die Ladungsträgerdiffusion erzeugt eine elektrische Doppelschicht
  - Diffusionstheorie nach Vojuckij (Vojuckij, 1963)  
Diffusion von Molekülen in die Materialoberfläche durch die temperaturabhängige Brown'sche Molekularbewegung. Erzeugung einer größeren Grenzschicht in der Materialpaarung (Temperatur- oder Lösemittelabhängig, Materialabhängig).
  - JRK-(Johnson, Kendall, Roberts) (Johnson, 1985; Greenwood, 1997)  
Erweiterung der Hertz'schen Pressung durch Adhäsion unter Einbeziehung der elastischen Verformung und der Topographie an der Berührungsstelle
  - DMT(Derjaguin, Muller, Toporov) (Derjaguin, et al., 1975)  
Erweiterung der JRK These an einem Kugel-Platte-Modell, bei dem auch Adhäsionskräfte über die reine Berührungsfläche hinaus wirken.
3. Thermodynamische Theorie nach Dupre (Good, et al., 1991).  
Die im Materialinneren ausgeglichene Kohäsionskraft bewirkt an der Phasengrenze eine Potenzialdifferenz. Zur Herstellung eines stabilen Energieminimums werden energetische Wechselwirkungen mit dem Materialpartner erzeugt (Marmur, 2009).
4. Chemisorption (Brockmann, 1975)  
Bildung von starken, chemischen Bindungen (Hauptvalenzbindungen) zwischen den Fügepartnern.

In den theoretischen Ansätzen zur Adhäsion wurde versucht, die Ausbildung von Haftungskräften mathematisch darzustellen. Die Energien der zwischenmolekularen Wechselwirkungen lassen sich nach den Thesen von Coulomb, Debye-Hückel, Keesom, Debye und London berechnen (Bischof, et al., 1987). Die Wechselwirkungen in idealisierten Dispersionen (McLachlan, 1963) beinhaltet auch die frequenzabhängige Polarisierbarkeit der Dispersionswechselwirkung. Bei der Einbeziehung von molekularen Wechselwirkungen wird auch das Lennard-Jones-Potential und nach der Lifschitz-Theorie das Hamaker-Potential einbezogen, obwohl diese Ansätze teilweise von verschiedenen Voraussetzungen über die Addierbarkeit der Einzelkräfte an einer realen Oberfläche ausgehen (Habenicht, 1997), (Jacobasch, et al., 1979), (Bischof, et al., 1983). Diese kurze Übersicht zeigt die uneinheitliche Betrachtung der Adhäsion bis heute. Damit die Modelle in ein Messsystem umgesetzt werden können, müssen zumindest die wesentlichen Wechselwirkungen der Molekularphysik und -chemie erläutert werden. In den folgenden Darstellungen der theoretischen Modelle werden die einzelnen molekularen Wechselwirkungskräfte betrachtet. Zur Übersicht werden die molekularen Wechselwirkungskräfte beschrieben.

### 3.3.2. Definition von molekularen Wechselwirkungskräften

#### Van-der-Waals-Kräfte

Die elektrostatischen Van-der-Waals-Kräfte sind nicht lokal definiert, da ein Molekül gleichzeitig zu mehreren anderen Molekülen Wechselwirkungen aufbauen kann. Die Kräfte hängen von dem Ausmaß der möglichen Ladungsverschiebung durch die lokale Position des Elektrons im Molekülinneren ab. Dabei werden die Auswirkungen der fluktuierenden (momentanen) und der permanenten Dipole unterschieden.

#### London-Kräfte:

Fluktuationen des elektrischen Feldes infolge von lokaler Position des Elektrons im Orbital ergeben eine Wechselwirkung, die ihrerseits eine Verschiebung des benachbarten Moleküls induziert. Obwohl der mittlere Wert des Dipolmomentes Null ist, entstehen Kräfte, die als Dispersionskräfte, induzierte Dipol-Kräfte oder London-Kräfte bezeichnet werden.

#### Keesom-Kräfte

Die Anziehung zwischen polaren Molekülen mit permanenten Dipolen heißt Dipol-Dipol Wechselwirkung oder Keesom-Kraft und führt zu einer räumlichen Orientierung der Moleküle zueinander.

#### Debye-Kräfte

Die Ausbildung eines elektrischen Feldes durch das Dipolmoment eines Moleküls induziert einen momentanen Dipol in einem unpolaren Molekül. Diese Kräfte werden als Debye-Kräfte oder Dipol – induzierter Dipol bezeichnet.

#### Donator- Akzeptor-Wechselwirkung

Im Gegensatz zu den unspezifischen Van-der-Waals – Wechselwirkungen sind die atomaren Wechselwirkungen eindeutig in ihrer Position im Molekül definiert. Durch die Verschiebung eines freien Elektronenpaares entsteht eine reversible atomare Bindung. Diese Bindung wird als Lewis- Säure – Base Wechselwirkung bezeichnet, da ein Atom ein Elektron als Bindungsenergie abgibt (Donator) und ein anderes Atom dieses Elektron aufnimmt (Akzeptor). Die Wasserstoffbrückenbindung ist ein Sonderfall der Lewis-Säure-Base-Kraft. Nach der Adhäsionstheorie von Derjaguin (Derjaguin, et al., 1975) findet an der Kontaktfläche der Materialpaarung ein Elektronenaustausch statt, welcher durch die unterschiedlichen, aktiven Gruppen definiert ist. Ein Austausch dieser Donator-Akzeptorreihe wurde für ein Polymersystem von Halbleitern von Krotova aufgebaut (Jacobasch, et al., 1979).



Die Reihe geht vom energiereichsten Donator zum niedrigsten Akzeptor.

#### Atomare chemische Bindungen

Die chemischen Hauptvalenzverbindungen können bei der Materialpaarung entstehen (Brockmann, 1975). Diese Bindungen sind ebenfalls in ihrer Position im Molekül definiert.

#### Coulomb-Kraft

Ursache für alle Molekularkräfte ist die Coulomb-Kraft. Zwischen zwei geladenen Körpern wirkt eine gerichtete Kraft. Allgemein kann die Coulomb-Kraft als die Summe der Kräfte zwischen zwei Körpern definiert werden, welche die Körper aufgrund ihrer Ladung verbindet oder abstößt. Dies gilt vor allem für ionische Bindungen.

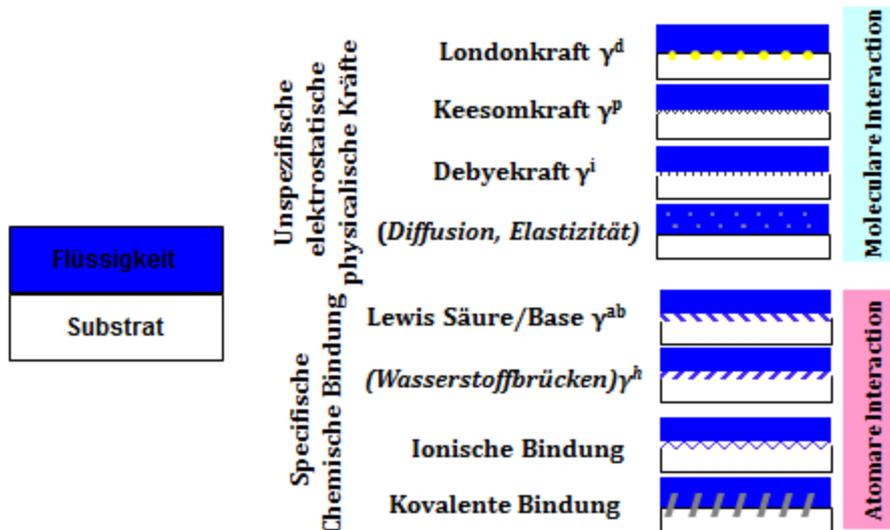


Abbildung 9: Übersicht über die molekularen Wechselwirkungskräfte

Abbildung 9 zeigt die Übersicht über die Wechselwirkungskräfte aus den Adhäsionstheorien. Die drei unspezifischen, elektrostatischen Kräfte werden durch die Brownsche Molekulardiffusion und die Oberflächenelastizität ergänzt, da sich durch diese Modelle der Kontakt der Moleküle über die monomolekulare Kontaktfläche an der Phasengrenze hinaus verschiebt. Die molekularen Wechselwirkungen haben eine Phasengrenzfläche von 3-6 Moleküllagen.

Die spezifischen Bindungskräfte der Säure-Base mit dem Sonderfall Wasserstoffbrückenbildung werden in den thermodynamischen Theorien verwendet. Klassische ionische und kovalente chemische Bindungen werden als nicht reversible Verbindungen im thermodynamischen Modell nicht verwendet. Die Ausbildung der Wechselwirkungen ist auch von kinetischen und räumlichen Randbedingungen abhängig, wie in Tabelle 7 sichtbar ist.

Tabelle 7: Bindungsenergien atomarer und molekularer Bindungen (Kutzelnigg, 2002)

Typ	Reichweite [nm]	Energie [kJ/mol]
Zwischenatomare Bindung		
Ionenbindung	0,15 – 0,24	335 - 1050
Kovalente Bindung	0,15 – 0,24	63 - 920
Metallische Bindung	0,26 – 0,30	110 - 350
Zwischenmolekulare Bindung		
Keesom-Kräfte		4,0 - 21
Debye- Kräfte		~ 2,0
London-Kräfte	0,5 - 10	4,0 - 42

Die kinetischen Einwirkungen auf die Entstehung der molekularen Wechselwirkungen sind:

- Temperatur
- Geschwindigkeit der Bindungsbildung
- Zugänglichkeit
- Funktionelle Gruppen

Das Lennard-Jones-Potential addiert zu den anziehenden Van-der-Waals-Kräften die abstoßenden Kräfte durch die Überlappung der Orbitale bei zu kleinen Abständen. Quantenmechanisch müssen die Elektronen dann einen höheren Level einnehmen, da in den

Orbitalen kein Platz vorhanden ist. Lifschitz und Hamaker betrachten die Additivität der Kräfte und ihre Verteilung innerhalb von Molekülsystemen (Good, 2003; Good, et al., 1991).

Die Benetzung der Oberfläche wird in der Beschichtung als führende Größe für die Adhäsion betrachtet und mit Erfahrungswerten belegt. So gilt die Verarbeitbarkeit der Papieroberfläche als gegeben, wenn eine Oberfläche folgende Oberflächenspannung hat (Rasche, 2005):

- Bedruckbarkeit – 38-40 mN/m
- Kaschierbarkeit – 44-46 mN/m
- Verklebbarkeit – 48-52 mN/m

Die Messwerte für die Papieroberfläche geben ohne Angaben der spezifischen Messmethodik keine ausreichende Aussage über die Verarbeitbarkeit von Papier, zeigen jedoch eine empirische Erfahrung mit der Oberflächenenergie der Papieroberfläche. Die Untersuchungen von Connors (Connors, et al., 1995) zeigen, dass die Materialpaarung von Farbe und Papier passen muss, um beste Druckergebnisse zu erreichen. Generell sollte die Oberflächenspannung der Druckfarbe immer ca. 10 mN/m niedriger als die der Substratoberfläche sein, um eine schnelle, vollständige Benetzung zu erreichen. Bassimer und Krishnan (Bassimer, et al., 1990; Bassimer, et al., 1991) haben herausgefunden, dass folgende Faktoren kritisch für die Flexobedruckbarkeit eines Papiers sind:

- Die Oberflächenspannung der Druckfarbe
- Die dynamischen Effekte auf der Papieroberfläche
- Die Polarität der Druckfarbe

Mit diesen Aussagen wird deutlich, dass eine Bestimmung der Oberflächenenergie einen wesentlichen Beitrag zur Beschichtung von Papier darstellt. Die Literaturangaben sind ohne die Definition des Messverfahrens und der theoretischen Grundlagen der Messapparatur nicht übertragbar.

Bevor die Verknüpfung der theoretischen Ansätze der Oberflächenenergie an Festkörpern und die Angaben der Oberflächenspannung näher betrachtet werden, müssen die verwendeten Begriffe geklärt werden, da in der Literatur häufig Begriffe unterschiedlich verwendet werden.

- Die Oberflächenspannung ist ein Messwert einer Flüssigkeitsoberfläche [N/m]
- Die Oberflächenenergie ein Messwert einer Festkörperoberfläche [N/m]

Die Oberflächenenergie beschreibt die freie spezifische Energie der Oberfläche aus der Gibbs'schen Fundamentalgleichung am absoluten Temperaturnullpunkt. In den Messungen der Substratoberfläche wird der Temperatureinfluss vernachlässigt. Die Oberflächenenergie, manchmal fälschlich auch Oberflächenspannung genannt, wird für Festkörperoberflächen verwendet. Betrachtet man die freie Oberflächenenergie nach dem Gibbs'schen Ansatz so ist die Einheit [J] oder [Nm]. Die Einheit der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ist jedoch [N/m]. In der Auswertung der Gibbs'schen Gleichung wird eine Ableitung der Oberflächenenergie auf die Fläche bezogen. Es entsteht mit [Nm/m<sup>2</sup>] jetzt wieder die Einheit [N/m], bzw. [mN/m]. Diese Betrachtung wird in den theoretischen Modellen konsequent verfolgt.

Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie erfolgt in der heutigen Messpraxis nach der Kontaktwinkelmethode (Tavana, 2011). Diese Methode ist in der Beschichtungsindustrie weit verbreitet, die Relevanz für die Beschichtung der Papieroberfläche kann nur durch eine Analyse der theoretischen Ansätze zur Messung bewertet werden. Die theoretische Basis für die Bestimmung der Oberflächenenergie nach der Kontaktwinkelmethode ist die reversible Adhäsionsarbeit auf der Basis der thermodynamischen Adhäsionstheorie.

### 3.3.3. Die reversible Adhäsionsarbeit

Die reversible Adhäsionsarbeit ist ein wesentlicher Ansatz der Adhäsion in der thermodynamischen Theorie der Haftung. Dieses Modell wird aktuell in der Literatur vertreten (Bischof, et al., 1983; Marmur, 2009) und wird bei den gängigen Messapparaturen verwendet. Aus diesem Grund wird es in dieser Arbeit als wesentliches theoretisches Modell genauer betrachtet. Zwischenmolekulare Kräfte wirken in einer Flüssigkeit auf alle Flüssigkeitsmoleküle in allen geometrischen Richtungen. Die Moleküle sind im Gleichgewicht. An der Oberfläche sind die Moleküle nicht im Gleichgewicht, da hier an der Phasengrenze Flüssigkeit/Gas die Moleküle nicht überall von anderen Molekülen umgeben sind. Diese Molekülkräfte bilden die Grundlage für das thermodynamische Modell.

Die spezifische freie Oberflächenenergie kann nach der Gibbs'schen Fundamentalgleichung für Grenzflächenphasen abgeleitet werden (Callen, 1985). Die partielle Ableitung nach der Fläche ergibt demnach bei konstanter Temperatur, Druck und Stoffmenge den Gleichgewichtszustand an der Grenzflächenphase. Die partielle Ableitung wird Grenzflächenspannung oder Oberflächenspannung  $\gamma$  genannt und hat die Einheit [J/m<sup>2</sup>] oder [N/m, mN/m] (Chaudhury, 1996). Praktisch kann die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit auch als reversible Arbeit definiert werden.

#### Formel 3

$$\gamma_{fl} = \frac{dW}{dA}$$

Mit  $\gamma_{fl}$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit,  $dW$  = die aufgebrachte Arbeit und  $dA$  = die erzeugte Oberfläche der Flüssigkeit. Die Oberflächenspannung ist die Arbeit, die aufgebracht werden muss, um die Oberfläche einer Flüssigkeitslamelle zu vergrößern.

Die Oberflächenspannung  $\gamma$  ist im Allgemeinen gleich der Oberflächenenergie an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und dem umgebenden Gas. Als Zustand aus der Gibbs'schen Gleichung ist sie die Ableitung der freien Energie  $F$  an dem Punkt der Oberfläche  $A$ .

#### Formel 4

$$\gamma_{fl} = \frac{dF}{dA}$$

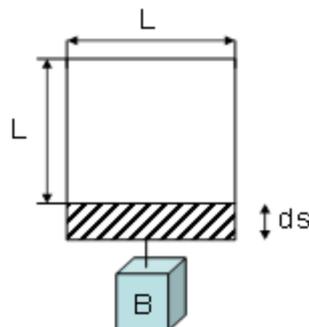


Abbildung 10: Modell zur Oberflächenenergie

Diese Energie  $F$  wirkt tangential an der Tropfenoberfläche und ist an jedem Punkt gleich. Da die freie Energie  $F$  auch später in der Kapillarbenetzung eine wesentliche Position einnimmt, wird sie als Kapillarkraft bezeichnet. Die Oberflächenspannung kann vereinfacht als Fläche

betrachtet werden, die durch eine Kraft erzeugbar ist. Die Oberflächenspannung ist die Arbeit  $dW$  um  $1 \text{ cm}^2$  Oberfläche zu erzeugen. Alternativ kann die Oberflächenspannung wie in Abbildung 10 dargestellt werden. Die Lamelle wird mit einem Gewicht  $B$  bis zur Zerstörung der Lamelle um den Anteil  $ds$  vergrößert.

Damit ergibt sich die Arbeit  $dW$  unter Einbeziehung der Erdbeschleunigung:

**Formel 5**

$$dW = Bg \cdot ds = L\gamma \cdot ds = \gamma \cdot dA$$

Die Arbeit  $dW$  zur Vergrößerung der Lamelle wird verrichtet, um ein Molekül aus dem Inneren des Tropfens an die Oberfläche zu bringen. Anders formuliert ist jedes Molekül im Inneren der Flüssigkeit in einem energetisch stabilen Zustand, da es Bindungspartner in den umgebenden Molekülen der Flüssigkeit hat. An der Grenze zur Gasphase fehlen diese Bindungspartner, da die Moleküle der Gasphase nicht nah genug sind, um gleichwertige, energetische Beziehungen auszubilden. Daher haben die Moleküle an der Phasengrenze einen energetisch instabilen Zustand. Daraus resultiert eine Bewegung der Moleküle nach innen, um die kleinstmögliche Oberfläche zu bilden. Durch diese Bewegung entsteht der kugelförmige Tropfen einer Flüssigkeit. Die Summe der Bindungskräfte (Kohäsionskräfte) zieht die Moleküle nach innen, um einen energetisch stabilen Zustand zu erreichen. Kohäsion ist definiert als eine Kraft zwischen gleichen Molekülen einer Flüssigkeit. Aufgrund der spezifischen Molekülstruktur treten Coulomb'sche Kräfte als auch Van-der-Waals-Kräfte auf. Bei der Verdampfung einer Flüssigkeit werden alle Molekülkräfte überwunden, also entspricht die Verdampfungsenergie der Kohäsionsenergie (Hansen, 2007). Die Beweglichkeit der Moleküle zueinander ist auch von der Molekülgröße, der Rheologie, der Viskosität und der Temperatur abhängig.

Die Kohäsionsenergie kann definiert werden als Arbeit  $W_{11}$ (pro Fläche), die nötig ist, um zwei Halbräume einer Flüssigkeit zu trennen (Salbeck, 2009). Mit reversibler Adhäsionsenergie wird die Trennung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten bezeichnet. Die Grenzflächenspannung zweier Materialien ist die Energie, welche benötigt wird, um zwei Oberflächen mit den Grenzflächen Flüssig/Gas zu schaffen.

**Formel 6: Dupre Gleichung**

$$\gamma_{12} = \frac{1}{2}W_{11} + \frac{1}{2}W_{22} - W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12}$$

Die reversible Adhäsionsarbeit  $W_A = W_{12}$  ist also die Stabilität der Verbindung von Flüssigkeiten. Sie kann als Maß für die Energie dargestellt werden, die eine Trennung der Bestandteile erfordert. Erfolgt die Trennung der beiden Flüssigkeiten in einem dritten Medium, so ist die Adhäsionsarbeit  $W_A$ :

**Formel 7**

$$W_A = W_{12} + W_{33} - W_{13} - W_{23} = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12}$$

Bei der Betrachtung von Festkörperoberflächen muss die Messung der spezifischen freien Oberflächenenergie anders erfolgen, da eine Verschiebung der Moleküle zur Erzeugung einer größeren Oberfläche nicht mehr möglich ist. Hier wurde als indirekte Messung die Kontaktwinkelbestimmung eingeführt (Young, 1805).

### 3.3.4. Die Kontaktwinkelbestimmung

Der Kontaktwinkel beschreibt die Reaktion einer Flüssigkeit mit einer Festkörperoberfläche. Quecksilber benetzt Glas nicht. Wasser benetzt Glas vollständig. Offensichtlich bestimmt die Materialpaarung die Tropfenform, d.h. die Wechselwirkungen an der Phasengrenze hängen von den spezifischen Materialeigenschaften ab. Zur Kohäsionskraft in der Flüssigkeit und der Oberflächenspannung an der Phasengrenze Flüssigkeit/Gas ( $\gamma_{fg}$ ) wird die Kraft an der Phasengrenze Fest/Flüssig ( $\gamma_{ffl}$ ) als Adhäsion definiert. Die Adhäsion an einen Festkörper (Substrat) kann vereinfacht auch als Kraft beschrieben werden, welche das Energieniveau der Oberflächenmoleküle ausgleicht, indem die Phasengrenze Fest/Gasförmig ( $\gamma_{fg}$ ) durch Fest/Flüssig ( $\gamma_{ffl}$ ) ersetzt wird. Diese Adhäsionskraft kann nur wirken, wenn die Materialien sich ergänzen, um ein stabiles Energieminimum zu erzielen. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und die Kohäsion müssen von der Adhäsion überwunden werden, um bei dem Tropfen eine größere Oberfläche zu erzeugen. Die Benetzung der Substratoberfläche ist die Veränderung der minimalen Tropfenoberfläche durch die molekularen und atomaren Wechselwirkungen aus der Adhäsionstheorie. Die energetische Stabilisierung der Moleküle durch deren Wechselwirkungen ergibt eine Spreitung des Tropfens auf der Substratoberfläche.

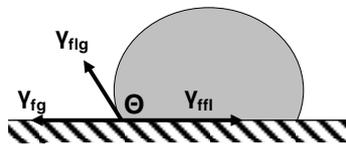


Abbildung 11: Bildhafte Darstellung der Vektoren

Der Kontaktwinkel  $\Theta$  ist der Winkel, der sich ausbildet, wenn die Energien an den Phasengrenzen im Gleichgewicht, also am energetischen Minimum sind, wie es in Abbildung 11 zu sehen ist. Zusätzlich werden auch Wechselwirkungen durch Gasadsorption an der Oberfläche wirksam. Beispielsweise bildet sich eine Molekülschicht durch Wasserdampfadsorption an der Oberfläche aus. Dies verändert die Benetzbarkeit von Flüssigkeiten, da jetzt nicht mehr die direkte Substratoberfläche, sondern die adsorbierte Molekülschicht benetzt wird. Der Einfluss der Gasadsorption kann an folgendem Beispiel deutlich gemacht werden. Nach Dörfler (Dörfler, 2002) haftet ein Glasfaden, der aus der Glasschmelze kommt, direkt auf einem anderen Glasfaden. Verzögert sich der Kontakt der Oberflächen, so bildet sich nach 20 Minuten keine Haftung mehr aus. Durch die Luftfeuchtigkeit adsorbieren Wassermoleküle an der abgekühlten Glasoberfläche und verhindern die Ausbildung von Adhäsionskräften.

Young definiert die Oberflächenenergie eines Festkörpers als geometrische Addition der drei Kräfte (Young, 1805).

#### Formel 8

$$\gamma_{ffl} = \gamma_{fg} - \gamma_{f lg} \cdot \cos \Theta$$

Der Kontaktwinkel  $\Theta$  kann über optische Messverfahren leicht bestimmt werden. Diese Messungen müssen für die Verwendung auf der Papieroberfläche genauer betrachtet werden, um Messwertabweichungen abzuschätzen. Daher werden die Herleitung der Young-Gleichung und die Kontaktwinkelbestimmung in dieser Arbeit ausführlich diskutiert.

### 3.3.4.1. Die Herleitung der Young- Gleichung

Das Modell Kontaktwinkel betrachtet einen idealen Tropfen auf einer idealen Oberfläche in einem äußeren Medium (Substrat=1; Flüssigkeit=2; Gas=3). Die Gesamtenergie  $G$  nach Gibbs ist dann:

Formel 9

$$G = \gamma_{23}(A_c + A_f) - W_{132}A_f$$

Mit  $A_c$  = die gekrümmte Fläche und  $A_f$  = die gerade Fläche des Tropfens .  
Damit gilt bei Gleichgewicht:

Formel 10

$$\gamma_{23}(dA_c + dA_f) - W_{132}dA_f = 0$$

Für einen Tropfen mit konstantem Volumen gilt die geometrische Beziehung des Kontaktwinkels:

Formel 11

$$\frac{dA_c}{dA_f} = \cos \theta$$

Formel 12

$$W_A = W_{132} = \gamma_{23}(1 + \cos \theta)$$

Formel 13

$$\gamma_{12} + \gamma_{23} \cos \theta = \gamma_{13}; \cos \theta = \frac{\gamma_{fg} - \gamma_{ff}}{\gamma_{f1g}}$$

Mit  $\theta$  als Kontaktwinkel;  $\gamma_{fg}$  = Oberflächenenergie an der Phasengrenze Fest/Gasförmig;  $\gamma_{ff}$  = Oberflächenenergie an der Phasengrenze Fest/Flüssig;  $\gamma_{fg}$  = Oberflächenenergie an der Phasengrenze Flüssig/Gasförmig. Der Kontaktwinkel beschreibt also die resultierende Oberflächenspannung an der Tropfenoberfläche durch die energetische Wechselwirkung der Adhäsionsarbeit und der Kohäsionsarbeit an den Phasengrenzflächen.

Der ideale Fall wurde von Young in der Materialpaarung Wasser und Glas beschrieben (Young, 1805). Young definiert den Kontaktwinkel als eine Messgröße für die freie Energie der Materialpaarung am stabilen Energieminimum. Der Kontaktwinkel entspricht der Benetzbarkeit einer reinen Flüssigkeit an einer idealen Oberfläche. Youngs Formel ist eine idealisierte Grenzwertbetrachtung und wurde bisher oft in der Literatur diskutiert (Marmur, 2006; Good, et al., 1991). Strenggenommen gilt die Young-Gleichung

- für den thermodynamischen Gleichgewichtsfall = statischer Tropfen
- für eine ideal glatte Oberfläche
- für eine reine newtonsche Flüssigkeit
- nicht bei Lösevorgänge oder sonstige chemisorptiven Vorgänge
- als mathematische Grenzbetrachtung des Tropfenvolumens = kein Volumen
- als physikalische Grenzbetrachtung, keine gravimetrischen Einflüsse, keine Linienkraft
- nicht bei zeitlichen Reaktionen, keine Verdampfungsvorgänge
- unter Ausschluss der Umgebungseinflüsse, wie Temperatur oder Druck
- für einen chemisch und physikalisch homogenen Körper

In realen Systemen gibt es eine ganze Reihe von Einflussfaktoren auf den Kontaktwinkel, welche in verschiedenen Einzeluntersuchungen modellhaft betrachtet werden. Eine Gesamtbetrachtung aller Korrekturen wird in den Messverfahren und Auswertungen nicht verwendet (Järn, 2010), (Krüss, 2012). Für Papier als inhomogenen anisotropen Körper müssen bei der Kontaktwinkelmessung alle Einflussfaktoren betrachtet werden, um mögliche Fehlerquellen zu bewerten. In der gängigen Praxis werden zwar theoretische Fälle dargestellt, diese fließen aber nicht in die aktuelle Messtechnik ein (Krüss, 2012). Zur Kontaktwinkelmessung müssen die Einflussfaktoren auf den Kontaktwinkel im Modell nach Young evaluiert werden.

### 3.3.5. Die Einflussfaktoren auf den Kontaktwinkel

Betrachtet man die Young-Dupre-Gleichung (F13), so ist die Verbindung der Adhäsionsarbeit mit dem Kontaktwinkel hergestellt. Die Adhäsionsarbeit  $W_A$  bezeichnet die reversible thermodynamische Arbeit die aufgebracht werden muss, um eine Flüssigkeit wieder von einem Festkörper zu trennen, also ist der größte Energiegewinn  $W_{\max}$  beim Randwinkel von  $0^\circ$  bei vollkommener Benetzung.

Daraus ergibt sich eine maximale Adhäsionsarbeit  $W_{\max}$  von:

Formel 14

$$W_{\max} = 2\gamma_{f\lg}$$

#### 3.3.5.1. Die Abweichung im thermodynamischen Gleichgewicht

Die Abweichung von der Young-Formel (F8) entsteht, wenn die Gibb'sche Energie nicht auf einem energetischen Minimum im Gleichgewicht ist. Dieses bedeutet, dass der reale Tropfen eine Grenzfläche besitzt und damit einen Einfluss auf den realen Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der vorliegenden Energie von dem thermodynamischen Gleichgewicht ausübt.

Formel 15

$$\Delta G = \Delta A(\gamma_{ffl} - \gamma_{fg}) + \Delta A\gamma_{f\lg} \cos(\theta - \Delta\theta)$$

Wenn jetzt alle anderen Einflussfaktoren wie z.B. gravimetrische Einflüsse weggelassen werden, ergibt sich mit  $\lim_{(\Delta \rightarrow 0)} \Delta G / \Delta A = 0$  wieder die bekannte Young-Gleichung (F8). In dieser Arbeit wird der Einfluss der thermodynamischen Abweichung durch den Tropfen vernachlässigt. Die Gleichung (F15) zeigt den Einfluss der kinetischen Energie beim Tropfenabwurf, bzw. die Hysterese zwischen Tropfenspreitung und negativer Benetzung durch Absaugen der Flüssigkeiten. Nach Toivakka ist eine wesentliche Deformation erst bei 10m/s und einem Tropfendurchmesser von 40-100µm relevant (Toivakka, 2003). Insbesondere bei der Messung des Kontaktwinkels sind diese Einflussfaktoren konstant zu halten, da sonst Fehler auftreten.

#### 3.3.5.2. Die Linienspannung

In der Grenzfläche des Tropfens ergibt sich aus der Berührung der Phasen eine Linienspannung, die den Kontaktwinkel beeinflusst. Weijs (Weijs, 2011) stellt einen mikroskopischen Kontaktwinkel dem Young'schen makroskopischen Kontaktwinkel gegenüber. Die Veränderung der Linienspannung und der Tropfengröße und -form unterliegt komplexen kinetischen Modellen in der dynamischen molekularen Beziehung (Blake, et al., 1997). Der Einfluss der Tropfengröße ist über die Linienspannung deutlich gegeben. Pethica

zeigt auf, dass der Einfluss auf den Kontaktwinkel bei einem statischen System einfach in die Young-Beziehung eingebaut werden kann (Pethica, 1977).

Formel 16

$$\gamma_{f\lg} \cos \theta = -\gamma_{ffl} + \gamma_{fg} + \Psi / r$$

$\Psi$  ist die Linienspannung und  $r$  ist der Radius des Tropfens. Weijs gibt den Wert  $\Psi$  mit  $10^{-6} - 10^{-12}$  N an (Weijs, 2011). Aufgrund der geringen Größe kann der Term  $\Psi/r$  vernachlässigt werden, und es entsteht wieder die bekannte Young- Gleichung. Es gibt neuere, komplexere Modelle, welche die Linienspannung bzw. die dynamische Liniengeschwindigkeit vom Kontaktwinkel unterscheiden (Pasandideh-Fard, et al., 2002). Nach Lukyanov (Lukyanov, et al., 2007) ist die Linienspannung bei technischen Beschichtungen, z.B. curtain coating, nicht zu vernachlässigen, da die Ausformung der Linie einen deutlichen Bezug zur Beschichtungsstruktur bildet. Bei nicht-newtonschen Flüssigkeiten wirken die Van-der-Waals-Kräfte weniger als die Scherverdünnung und der Kontaktwinkel wird kleiner (Rafai, et al., 2004).

### 3.3.5.3. Gasadsorption an der Materialoberfläche

Das Phasenmodell in der Young-Gleichung geht von einer gesättigten Gasphase aus. Das bedeutet, dass durch Gasadsorption ein Molekülfilm auf der Festkörperoberfläche entsteht. Der Tropfen zur Kontaktwinkelbestimmung tritt damit nicht mit der realen Materialoberfläche in Kontakt, sondern es werden die Wechselwirkungen mit dem Molekülfilm bestimmt. Die Anlagerung der Moleküle an die Oberfläche lässt sich über die Adsorptionsisotherme beschreiben. Die atomaren Monolayer an einer Oberfläche werden beim BET- Verfahren (Kap 4.3) genutzt, um eine Oberfläche zu definieren. Dabei wird nicht nur die Oberflächenbelegung, sondern auch das Porenvolumen bestimmt. Beim Einfluss der Gasadsorption auf die Oberflächenbenetzung wird eine Differenz zwischen dem realen Spreitungsdruck  $S$  nach (de Gennes, et al., 2002) und einem theoretischen Spreitungsdruck  $S_e$  im Vakuum unterschieden.

Formel 17

$$S_e = \gamma_f - \gamma_{fg}$$

$S_e$  ist der Spreitungsdruck durch die adsorbierte Gasoberfläche;  $\gamma_f$  ist die Oberflächenenergie des Substrats im Vakuum. Bei Kontaktwinkeln  $> 10^\circ$  kann die Spreitungsdruckdifferenz durch die Gasadsorption vernachlässigt werden (Marmur, 2006). Der Spreitungsdruck wird auch bei der Oberflächenbetrachtung in Kapitel 4.4.5.5. verwendet. Die Adhäsion wird durch die Adsorption von Elektrolyten beeinflusst. Frumkin hat dazu den Begriff Filmspannung eingeführt, der bei einer Filmdicke von 0 der molekularen Adsorption entspricht (Ivanov, et al., 1975). Beispielsweise hat Metall durch die Anlagerung von Wasserdampfmolekülen eine Oberflächenenergie von Wasser. Messwerte im Vakuum sind deutlich höher (Derjaguin, et al., 1985). Der Einfluss der adsorbierten Moleküle ergibt neue stabile oder metastabile Zustände, welche die Oberflächenenergie in der industriellen Fertigung von Metall von den theoretischen Modellen deutlich unterscheidet.

Die Haftwahrscheinlichkeit eines Gasteilchens ergibt sich durch mehrere Faktoren (Clemens, et al., 2006).

- Die Adsorption benötigt eine Aktivierungsenergie
- Der Abfluss der Adsorptionsenergie aus der physikalischen oder chemischen Bindung ist notwendig um eine energetische Stabilität zu erreichen.
- Die Adsorption ist bei realen, heterogenen Oberflächen an der Adsorptionsstelle unterschiedlich groß
- Die Chemisorption benötigt ausreichend Oberfläche für die Anhaftung der Moleküle

Die Berechnung der Haftwahrscheinlichkeit und damit die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist relativ schwierig, zusätzlich können sich bei den unterschiedlichen Bindungsarten Physisorption und Chemisorption mehrlagige Moleküllayer herausbilden. Bei Wassermolekülen aus der Luftfeuchtigkeit und bei der Adsorptionsreinigung von Abgasen ist das weitgehend untersucht worden (Wedler, 1970).

Das Young Modell ist im letzten Jahrhundert weiter entwickelt worden um reale Materialkombinationen zu berechnen. Die unterschiedlichen Modelle wurden für eine bessere Handhabbarkeit auf bestimmte Einzelfälle reduziert. In der Literatur finden sich in den einzelnen Modellen kleine Abweichungen, welche in den anschließenden Diskussionen nicht konsequent verfolgt werden. Die Darstellung der Einflussfaktoren auf den Kontaktwinkel unterliegt Abweichungen. Die weitere Aufteilung der Wechselwirkungskräfte in Einzelkomponenten unterscheidet sich in den einzelnen Modellen. Für die Bestimmung der Substratoberfläche ist die Aufspaltung der Oberflächenenergie in die einzelnen Bestandteile sehr wichtig. Deshalb wird es auch in dieser Arbeit betrachtet.

#### **3.3.5.4. Die Aufteilung der Oberflächenenergie in Komponenten**

Die Benetzung ist eine Funktion der Materialpaarung, also müssen materialspezifische Eigenschaften einen Einfluss auf den Kontaktwinkel haben. Dazu werden in der reversiblen Adhäsionsarbeit die Wechselwirkungen in Einzelkomponenten differenziert. Die Herleitung der Grenzflächenspannung erklärt das reale Verhalten der Oberflächen in der Materialpaarung, die durch die Bestimmung der Einzelkomponenten gemessen wird.

Die bereits genannte Dupre Gleichung (F7) definiert die reversible Adhäsionsarbeit  $W_A$  als Energie, die bei der Trennung von zwei Einzelkomponenten aufgewendet werden muss. Dupre stellt das am Beispiel von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten dar, da hier von idealen Kontaktbedingungen ausgegangen werden kann. Danach ist die reversible Adhäsionsarbeit:

Formel 18

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\gamma_{12}$$

Der Term  $-2\gamma_{12}$  drückt die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten aus. An dieser Stelle werden die Oberflächenspannungen nicht als Grenzfläche zu einer Gasphase betrachtet, sondern nur die absolute Arbeit, welche die Erzeugung der beiden Gesamtoberflächen der einzelnen Tropfen darstellt. Die Grenzflächenspannung berechnet Antonow (Krüss, 2012) aus der Betrachtung der einzelnen Komponenten, indem er die Arbeit als Betrag definiert.

Formel 19

$$\gamma_{12} = \left| \gamma_1 - \gamma_2 \right|$$

Zisman definiert die vollständige Benetzung einer Oberfläche bei einem Kontaktwinkel von  $0^\circ$  (Zisman, 1964). Damit ergibt sich ein  $\cos \Theta = 1$  und den maximal möglichen Wert. Der Kontaktwinkel von  $0^\circ$  ist eine Grenzbetrachtung, die Zisman über die Messung verschiedener Flüssigkeiten linear extrapoliert. Er definiert die kritische Oberflächenspannung eines Festkörpers, bei der sich ein Kontaktwinkel von  $0^\circ$  einstellen muss. Er verwendete dabei die homologe Reihe der Alkane auf einer Polymeroberfläche. Der  $\cos \Theta$  des Kontaktwinkels der Flüssigkeit wird über der gemessenen Oberflächenspannung aufgetragen und als Gerade dargestellt.

**Formel 20**

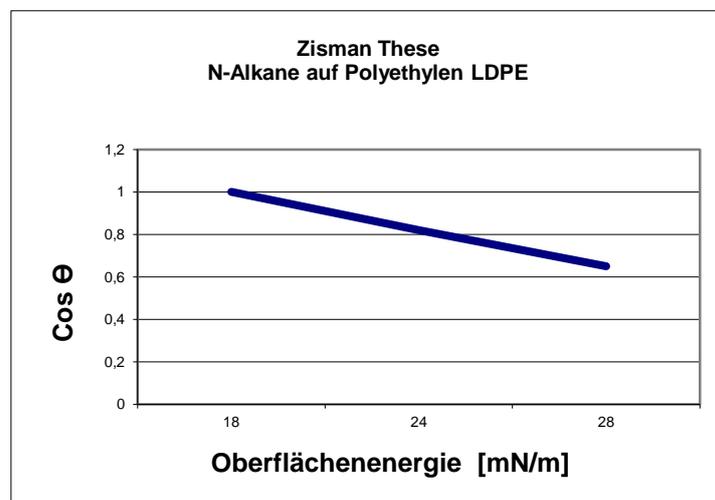
$$\cos \Theta = 1 + k(\gamma_c - \gamma_{fl})$$

Dabei ist  $k$  die Steigung der Geraden. Der Schnittpunkt der Geraden bei dem Wert von  $\cos \Theta = 1$  stellt dabei die kritische Grenzflächenenergie  $\gamma_c$  dar, bei der die vollständige Benetzung der Oberfläche beginnt.

**Formel 21**

$$\gamma_c = \gamma_f - \gamma_{ff}$$

Jede Flüssigkeit mit einer niedrigeren Oberflächenspannung wird diesen Körper benetzen. Dieser Ansatz sollte eine technische Auswahl von Flüssigkeiten ermöglichen. Zisman war sich bewusst, dass es keinen Beweis dafür gibt, dass bei der kritischen Oberflächenspannung  $\gamma_c$  auch das  $\gamma_{ff}$  null wird. Daher schlug er vor das  $\gamma_c$  nur den dispersen Anteil  $\gamma_s^d$  an dieser Stelle zu betrachten. Diese vereinfachte Betrachtung umfasst nur die London-Kräfte durch die fluktuierenden Elektronen in den Molekülen.



**Abbildung 12: Darstellung der kritischen Oberflächenspannung**

Diese Bedingungen sind ausschließlich bei bestimmten Materialkombinationen von z.B. Polyethylen und Alkanen erfüllt. In Abbildung 12 ist die kritische Oberflächenspannung als Gerade für die Alkane dargestellt. Die „Dyne Solutions“, industriell verwendete Testtinten zur Bestimmung der Benetzbarkeit basieren auf dem Zisman'schen Ansatz. Bei polaren Polymeren wie Polyester oder Polyacrylat gilt dieser Ansatz allerdings als falsch, da sich die empirischen Daten nicht mit den berechneten decken. (van Oss, et al., 1987) Weitere Ansätze, die auf der Zismanthese aufbauen, werden wiederholt kontrovers diskutiert. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind komplexer, als die Zismanthese darstellt (Chaudhury, 1996; Krüss, 2012).

Die Betrachtung der Oberflächenspannung von Zismann wird von Good und Girifalco (Good, et al., 1979) mit der Einführung des Wechselwirkungsparameters auf alle möglichen Wechselwirkungen erweitert:

Formel 22

$$\gamma_s = \frac{\gamma_c}{\Phi^2}$$

Der Wechselwirkungsfaktor  $\Phi$  ist dabei eine empirische Größe, welche die atomare und intermolekulare Wechselwirkung zusammenfasst. Aus Gleichung 22 wird ersichtlich, dass nur bei dem Wechselwirkungsparameter  $\Phi=1$  der Zismann'sche Ansatz gilt, das dann  $\gamma_c = \gamma_s$  ist. Die Einführung eines empirischen Wertes erklärt das Spektrum an gemessenen Werten. Eingesetzt in die Dupre-Gleichung ergibt sich:

Formel 23

$$W_{12} = 2\Phi\sqrt{\gamma_1 \cdot \gamma_2}$$

In Formel 23 ergibt sich neben der Einführung des Wechselwirkungsparameters  $\Phi$  die Betrachtung der Wechselwirkungskräfte als geometrisches Mittel (Chaudhury, 1996). Die Formel 23 folgt damit dem Berthelot'schen Ansatz, bei der die Van-der Waals Konstante  $C_{12}$  zwischen verschiedenen Molekülen durch das geometrische Mittel der Wechselwirkungskräfte berechnet wird. Der Wechselwirkungsparameter  $\Phi$  beschreibt die gesamten intermolekularen Kräfte (Keesom, Debye, London), also auch die Wechselwirkung von Kräfte ungleicher Art. Der Wechselwirkungsparameter für Kräfte gleicher Art liegt bei  $\sim 1$ , bei ungleicher Art zwischen 0,5 und 0,8 (Chaudhury, 1996).

Fowkes (Fowkes, 1964) postulierte im Gegensatz, dass nur Kräfte gleicher Art miteinander reagieren können. Er definierte den Parameter  $\Phi$  als reine Wechselwirkung der Londonkräfte, da die anderen molekularen Kräfte keinen wesentlichen Einfluss bei der Adhäsion haben.

Bei Girifalco (Girifalco, et al., 1957) wird sogar von der Möglichkeit von negativen Wechselwirkungsparameter ausgegangen, wenn an der Grenzfläche chemische Reaktionen auftreten, welche einen höheren Energiegewinn haben als die molekularen Wechselwirkungen. Beim Auftreten von chemisorptiven Bindungen kann der Wechselwirkungsparameter  $\Phi$  auch Wert  $>1$  erreichen. Das ergibt mit  $W_{12}$  aus Formel 23 eingesetzt in die Grenzflächenspannung (F7):

Formel 24

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi\sqrt{\gamma_1 \cdot \gamma_2}$$

Good definiert den Wechselwirkungsparameter  $\Phi$  als Funktion der Hamakerkonstante (Good, 2003). Die Hamakerkonstante beschreibt die Wechselwirkung der van-der-Waals-Kräfte, damit wieder der Summe aller physisorptiven Kräfte.

Fowkes beschreibt in seiner ursprünglichen Betrachtung (Fowkes, 1964) eine Aufsummierung von allen möglichen Wechselwirkungen:

Formel 25

$$\gamma_f = \gamma_f^d + \gamma_f^p + \gamma_f^h + \gamma_f^i + \gamma_f^{ab} + \gamma_f^0$$

$\gamma_f^d$  = disperse Wechselwirkung (London)

$\gamma_f^p$  = polare Wechselwirkung

$\gamma_f^h$  = Wechselwirkung aus Wasserstoffbrückenbindungen

$\gamma_f^i$  = Wechselwirkung durch permanente Dipole (Keesom und Debye)

$\gamma_f^{ab}$  = Wechselwirkung aus Lewis- Säure/Base-Interaktionen

$\gamma_f^0$  = sonstige Wechselwirkung

Damit summiert er die unterschiedlichen bisher diskutierten Parameter auf und lässt alle Einflussgrößen zu (Chaudhury, 1996). Fowkes postulierte 1987 eine vereinfachte Grenzflächenspannung, da seiner Meinung nach die verschiedenen, intermolekularen Wechselwirkungen nur begrenzt miteinander reagieren können (Fowkes, 1987). Dabei vernachlässigte er die Keesom- und Debye-Kräfte mit der Begründung, dass die London-Kräfte den wesentlichen Anteil an den zwischenmolekularen Adhäsionskräften darstellen. Es reagieren also nur die fluktuierenden Dipole als disperser Anteil miteinander und stellen somit den genannten Wechselwirkungsparameter  $\Phi$  dar.

Formel 26

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}$$

Im Gegensatz dazu unterscheiden andere Ansätze den Einfluss von polaren und dispersen Komponenten auf die Wechselwirkung. Im Ansatz von Girifalco, Good und Fowkes werden disperse und nicht-disperse Anteile der intermolekularen Wechselwirkung unterschieden. Owens und Wendt unterscheiden Wasserstoffbrückenbindung und Dipol-Dipol Aktivitäten (Marmur, 2006).

Formel 27

$$\gamma_{flg} = \gamma_{flg}^d + \gamma_{flg}^h$$

Kaelble (Kaelble, 1970) definierte polare (Keesom, Debye) und disperse (London) Kräfte in ähnlicher Art. Die Kombination von (F27) und der Young-Dupre-Gleichung (F13) ergibt die Owens-Wendt-Kaelble-Gleichung:

Formel 28

$$\gamma_{f1g} (\cos \Theta_{ffl} + 1) = 2(\sqrt{\gamma_{sg}^d \cdot \gamma_{f1g}^d} + \sqrt{\gamma_g^p \gamma_{f1g}^p})$$

In der Gleichung F28 ist der Dipol-Dipol (London)-Anteil und der Wasserstoffbrückenteil aus F 27 in einen dispersen und einen weiteren polaren Teil umgewandelt worden. Der polare Anteil umfasst hier die gesamten Lewis-Säure-Base-Aktivitäten. Letztendlich definiert diese Unterscheidung eine Benetzung von unpolaren Flüssigkeiten mit gleicher Elektronennegativität wie CH-basierte Öle und polare Flüssigkeiten wie beispielsweise Wasser oder Alkohol. Diese Gruppierung der Wechselwirkungskräfte in einen polaren und einen dispersen Anteil ermöglicht die Definition von Wechselwirkungen der einzelnen Messflüssigkeiten auf eine Substratoberfläche.

Viele Flüssigkeiten besitzen einen polaren und einen dispersen Anteil, der auf das Benetzungsverhalten Auswirkungen hat. Nach dem Ansatz von Fowkes lassen sich diese Anteile einfach bestimmen. Bei bekannten  $\gamma_{fl}$ , aus der Messung der Oberflächenspannung und der Bestimmung von  $\gamma_{fl}^d$  aus der Wechselwirkung mit einer rein dispersen Oberfläche, lassen sich die Anteile polar und dispers bestimmen. Damit sind der disperse und der polare Anteil der Oberflächenspannung aus einer Kontaktwinkelmessung mit verschiedenen Flüssigkeiten bestimmbar. Bei der Verwendung von unterschiedlichen Messflüssigkeiten ergeben sich praktische Probleme in der Handhabung der Literaturwerte, welche in Kapitel 5.2 erläutert werden.

Die Unterscheidung in polare und disperse Anteile lässt sich nach van Oss (van Oss, et al., 1988) auch noch allgemeiner darstellen:

**Formel 29**

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

In dieser Gleichung ist  $\gamma^{LW}$  die Lifshitz-van-der-Waals Komponente, die neben den dispersen London-Kräften auch die Dipol Kräfte nach Keesom und Debye einschließt. Der zweite Term  $\gamma^{AB}$  beschreibt allgemein die Säure – Basen- Wechselwirkungen nach Lewis. Hier erfolgt die Klassifizierung der Wechselwirkungskräfte in physisorptive und chemisorptive Kräfte.

Der Ansatz von van Oss, Chaudhury und Good wird ebenfalls in der Literatur zur Definition der Oberfläche verwendet (Marmur, 2006). Darin wird der Anteil  $\gamma^{AB}$  aus F29 noch weiter in die Säuren- und Basenkomponenten differenziert.

**Formel 30**

$$\gamma_{f\lg} (\cos \Theta_{ffl} + 1) = 2 \left( \sqrt{\gamma_{fg}^{LW} \gamma_{f\lg}^{LW}} + \sqrt{\gamma_{fg}^+ \gamma_{f\lg}^-} + \sqrt{\gamma_{fg}^- \gamma_{f\lg}^+} \right)$$

Zur Bestimmung der dispersen und polaren Bestandteile der Oberflächenenergie einer Substratoberfläche können die Ergebnisse der Kontaktwinkel von verschiedenen Materialpaarungen genutzt werden. Dabei wird aus der Bestimmung der einzelnen Materialpaarungen abgeleitet, dass ein Gemisch der Messflüssigkeiten einem Durchschnittswert der Einzelergebnisse gleichgestellt werden kann. Damit gilt, dass die flüssige Phase als Mischung von zwei Flüssigkeiten betrachtet wird, die gemeinsam auf eine Oberfläche einwirken, so wird die resultierende Oberflächenenergie durch die geometrische Addition der Einzelmesswerte bestimmt.

**Formel 31**

$$\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - \sqrt{\gamma_1 \gamma_2}$$

Diese geometrische Addition ist eine Vereinfachung, die nur zulässig ist, wenn von gleicher Molekülverteilung, chemischer Interaktion und Viskosität in den Bestandteilen der Messflüssigkeiten ausgegangen wird (Marmur, 2009). Bei einer realen Dispersion oder Emulsion sowie Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen wie Dispergierhilfsmitteln wird die mathematische Beziehung komplex.

Der Ansatz von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) folgt dieser vereinfachten Darstellung des geometrischen Mittels. In diesem mathematischen Ansatz benötigt man für

die Bestimmung der Oberflächenspannung zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlichem polarem und dispersem Anteil an molekularer Wechselwirkung. Eingesetzt in die Formel 31 ergibt sich dann der polare und disperse Anteil der Oberflächenspannung eines Substrates als:

Formel 32

$$\gamma_i(1 + \cos \theta_i) = 2\left(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_s^p}\right) \quad i=1, 2$$

Kontaktwinkel Testtropfen  $i$ ;  $\gamma$ = Oberflächenspannung des Tropfen  $i$

$\gamma_i^d, \gamma_i^p$  disperse und polare Energie des Tropfens;  $\gamma_s^d, \gamma_s^p$  disperse und polare Energie der Substratoberfläche

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Wechselwirkungskräfte aus der reversiblen Adhäsionsarbeit klassifizieren lassen. Disperse Wechselwirkungskräfte (Londonkräfte) finden zwischen allen Molekülen statt (Good, et al., 1992). Alle weiteren Kräfte (Keesom-, Debye-, Lewis-Säure-Base-Kraft) werden als polare Kraft zusammengefasst. Die polaren Kräfte lassen sich als geometrisches Mittel darstellen. Weitere Einflussgrößen aus dem Wechselwirkungsparameter  $\Phi$  sind bekannt, werden bei der reversiblen Adhäsionsarbeit nicht betrachtet. Im Ansatz von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) leitet sich aus der polaren und dispersen Molekülinteraktion die Oberflächenspannung eines Substrates gemäß Formel 32 ab (Krüss, 2012), (Marmur, 2006).

Formel 33

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

Daraus ergibt sich für die Betrachtung der Grenzflächenspannung der Ansatz nach OWRK:

Formel 34

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\left(\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p}\right)$$

Die Bestimmung von OWRK gilt vor allem für die Messung der Oberflächenspannung von polaren Substraten.

Wu hat nachgewiesen (Wu, 1973), dass dieses Konzept nur gilt, wenn die Ionisierungsenergien der Moleküle von Substrat und Flüssigkeit nahezu identisch sind. Wu schlägt bei niedrigen Kontaktwinkeln von  $< 10^\circ$  statt der geometrischen Mittelung eine harmonische Mittelung der verschiedenen Flüssigkeiten vor (Wu, 1982). Die Verwendung des harmonischen Mittels gilt bei besonders kleinen Kontaktwinkeln von  $\Theta < 10^\circ$  und unpolaren Substratoberflächen als exakteres Modell.

Formel 35

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4\left[\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}\right]$$

Die Gleichung von OWRK (F34) als geometrisches Mittel hat sich in der Messtechnik für die Beschichtung einer Oberfläche weitgehend durchgesetzt (Krüss, 2012). OWRK wurde in den Messungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie in dieser Arbeit verwendet. Dies bedeutet, dass eine Oberfläche komplett benetzt ist, wenn  $\Theta=0$  oder wenn  $1+\cos\Theta=2$ . Keine stabile Benetzung erfolgt, wenn  $\Theta>90^\circ$  oder wenn  $1+\cos\Theta<1$ . Praktisch gibt es aber durchaus

Kontaktwinkel, die oberhalb von  $90^\circ$  bestimmbar sind. Mathematisch werden die Werte für den  $\cos \Theta > 90^\circ$  negativ. Die praktische Erfahrung mit den Messwerten wird in Kapitel 5.2 weiter erläutert.

Papier entspricht als raues Material nicht der Vorstellung von Young einer idealen glatten Oberfläche. Der Einfluss der Oberfläche auf den Kontaktwinkel muss daher gesondert betrachtet werden.

### 3.3.5.5. Der Einfluss der Oberfläche auf den Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel nach Young basiert auf einer idealen, gleichmäßigen, glatten Oberfläche, welche in der Realität selten vorhanden ist. In der praktischen Durchführung der Messungen ergeben sich aus der realen Oberfläche verschiedene Abweichungen zum Ansatz von Young, die in erweiterten Modellvorstellungen definiert worden sind. Die Benetzung der Substratoberfläche kann in verschiedene Zustände unterschieden werden. De Gennes (de Gennes, et al., 2002) führt dazu den Spreitungsfaktor S ein.

Formel 36

$$S = \gamma_{fg} - (\gamma_{ff} + \gamma_{ng})$$

Der Spreitungsfaktor S klassifiziert die Benetzung in Abbildung 13 in verschiedene Bereiche. Bei der vollständigen Benetzung ist der Spreitungsfaktor  $S > 0$ , bei der teilweisen Benetzung  $S < 0$ . Es stellt sich die Frage, ob das definierte statische Gleichgewicht des Tropfens aus der energetischen Betrachtung bei realen Systemen wirklich erreichbar ist.

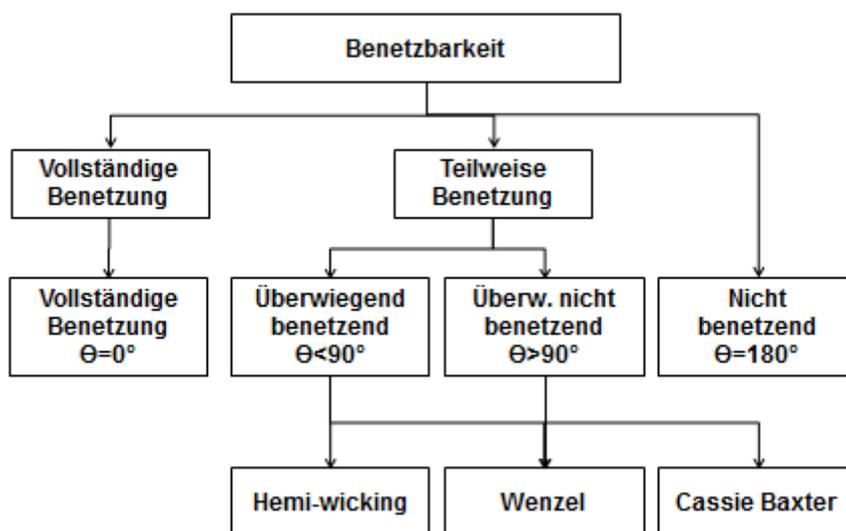


Abbildung 13: Darstellung der Benetzbarkeit nach Gennes (de Gennes, et al., 2002)

Der Spreitungsdruck  $P_{\text{spreit}}$  nach Habenicht (Habenicht, 1997), ist ebenfalls ein Maß für das Spreiten des Tropfens.

Formel 37

$$P_{\text{spreit}} = W_{\text{Ad}} - W_{\text{K}}$$

Der Spreitungsdruck  $P_{\text{spreit}}$  ist die Differenz aus der Adhäsionsarbeit  $W_{\text{Ad}}$  von der Kohäsionsarbeit  $W_{\text{K}}$ . Da durch die Formel Young-Dupre die maximale Adhäsionsarbeit  $W_{\text{A}} = 2 \gamma_{\text{fl}}$  ist, wird die teilweise Benetzung bei  $90^\circ$  Kontaktwinkel dann erreicht, wenn

Adhäsionsarbeit und Kohäsionsarbeit gleich groß sind. Die Verwendung Spreitungsdruck ist nur ein Term, da es sich von den Einheiten um eine Arbeit handelt und nicht um eine Kraft /Fläche.

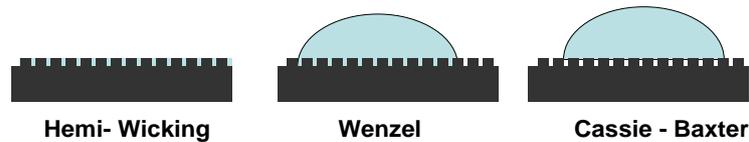


Abbildung 14: Darstellung der Benetzung in der Topographie (Spori, 2010)

Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, kann eine vollständige Benetzung trotz ausgeprägter Topographie stattfinden. Das sogenannte Hemi-Wicking entspricht nicht dem Kontaktwinkel  $\Theta=0$ , obwohl scheinbar eine vollständige Benetzung in der Topographie vorliegt. Hemi-Wicking entsteht nur bei Oberflächen mit sehr hoher Oberflächenenergie. Eine Benetzung in die Topographie hinein wird im Wenzel-Modell abgebildet. Die Benetzung einer chemisch heterogenen Benetzung z.B. durch eingeschlossene Luftblasen entspricht dem Cassie-Baxter-Modell. Das Cassie-Baxter-Modell gilt auch für den sogenannten Lotus-Effekt, bei dem eine sehr niedrige Oberflächenenergie, gekoppelt an eine raue Topographie, die lokale Benetzung verhindert. Interessanterweise sind Materialeigenschaften der Flüssigkeiten in den Modellen nicht vorgesehen. Die Materialpaarungen sind insofern festgelegt, als die wesentlichen Untersuchungen mit Wasser durchgeführt worden sind. Bei Wasser haben, im Gegensatz zu anderen Flüssigkeiten, die Viskosität und die chemische Interaktion der Moleküle keinen wesentlichen Einfluss auf den Kontaktwinkel.

Benetzt ein Tropfen eine reale, raue Oberfläche, so ist die Oberfläche größer als bei einer ideal flachen Oberfläche. Wenzel (Wenzel, 1936) führt dazu einen gemittelten Korrekturfaktor  $K_W$  ein, der die größere Oberfläche darstellt.

#### Formel 38

$$K_W = \text{reale Oberfläche} / \text{projizierte Oberfläche}$$

Dieser Rauigkeitsfaktor  $K_W$  bezieht sich nur auf die Oberflächenenergie der Festkörpergrenzflächen und erweitert den Young'schen Kontaktwinkel  $\Theta_\gamma$ . Demnach ist der messbare Kontaktwinkel  $\Theta^W$  einer realen Oberfläche:

#### Formel 39

$$\cos \Theta^W = K_W (\gamma_{fg} - \gamma_{fm}) / \gamma_{ng} = K_W \cos \Theta_\gamma$$

Wenzel geht davon aus, dass die Flüssigkeit in die Topographie einsickert und damit das Rauigkeitsvolumen vollständig füllt. Messmethoden zur Bestimmung von  $K_W$  liegen vor (Khan, et al., 2009). Bei Tropfen die deutlich größer als die Oberflächenrauigkeit sind, gilt Wenzel als bewiesen, allerdings gibt es auch experimentelle Abweichungen. Die Hysterese der Kontaktwinkel wird nicht im Wenzel-Modell abgebildet (Marmur, 2009). Die Untersuchungen von Khan (Khan, et al., 2009) ergeben, dass der Kontaktwinkel  $\Theta^W$  bei rauen Papieren nicht ausreicht, sondern dass die Tropfenhöhe (Volumen) und die Tropfenbreite (Basis) ein besseres Bild abgeben. Die drucklose Benetzbarkeit von rauen Oberflächen ist mehrfach untersucht und deren Zusammenhang mit dem Kontaktwinkel bewiesen worden (Seemann, 2005), (Ashutosh, et al., 2012).

Zur Beschreibung der Benetzung einer chemisch heterogenen Oberfläche wird der Ansatz von Cassie-Baxter verwendet. Das Modell (Cassie, et al., 1944) bezieht sich auf eine ideale

Oberfläche mit zwei unterschiedlichen chemischen Zuständen. In dem Modell kann bei einem Punkt mit schlechter Benetzbarkeit der Zwischenraum übersprungen werden. Die hydrophil/hydrophoben Abstoßungsreaktionen bei dem Einschluss einer Luftblase durch die Flüssigkeit findet keine lokale Benetzung statt. Die Flüssigkeit überspringt die nicht benetzbare Oberfläche.

Formel 40

$$\cos \Theta^{CB} = f_1 \cos \Theta_1 + f_2 \cos \Theta_2$$

Bei flachen, gleichmäßigen Oberflächen gilt  $f_1+f_2=1$ , bei unregelmäßigen Oberflächen gilt  $f_1+f_2>1$ . Der Sonderfall einer überbrückten Luftblase gilt als eine absolute Unbenetzbarkeit mit dem Kontaktwinkel  $\Theta = 180^\circ$ , also  $\cos \Theta = 0$ . Es kommt zu entsprechender Nichthaftung der Flüssigkeit. Nach Paterson (Paterson, 1995) umfließt die Kontaktlinie des Tropfens die unbenetzbare Oberfläche und eine Luftblase bleibt zurück. Dieses Umfließen ist von der Tropfengröße und der Größe der nicht benetzbaren Oberfläche abhängig. Israelachvili (Israelachvili, et al., 1989) nutzt eine andere Beschreibung bei chemisch heterogener Oberfläche:

Formel 41

$$(1 + \cos \Theta_A)^2 = f(1 + \cos \Theta_1)^2 + f(1 + \cos \Theta_2)^2$$

In Formel 42 unterscheidet sich vom Cassie-Baxter-Modell dadurch, dass die Benetzung auch bei der absoluten Unbenetzbarkeit  $\cos \Theta = 0$  in die Gleichung eingeht.

Je nach Struktur der Oberfläche, deren Reinheit und der verwendeten Tropfengröße, ist von einem Einfluss auf den Kontaktwinkel auszugehen (Neeharika, 2007). In der Literatur wird festgestellt, dass die Cassie-Baxter-Formel nur gilt, wenn die chemische Heterogenität deutlich kleiner ist als der Messtropfen (Brandon, et al., 2003), (Iliev, et al., 2003). Dies gilt für die gestrichene Papieroberfläche, aber nicht für die ungestrichene Papieroberfläche mit Poren im Bereich von 1-10  $\mu\text{m}$ . Neuere Quellen gehen davon aus, dass der Kontaktwinkel viel stärker von der Linienkraft und weniger von der Kontaktfläche bei rauen oder chemisch heterogenen Oberflächen beeinflusst wird (Gao, et al., 2007). Deshalb lässt sich die Kontaktwinkelhysterese auch nicht mit der Cassie-Baxter-These vorhersagen (Choi, 2009). Im Folgenden wird auf die Kontaktwinkelhysterese eingegangen, um zu prüfen ob die Messung der Hysterese für Papier relevant ist.

### 3.3.5.6. Die Kontaktwinkelhysterese und der Tropfenabrollwinkel

Die Adhäsionsarbeit  $W_A$  aus dem Ansatz von Dupre (F7) ist per Definition reversibel, sofern sie sich nur auf die zwischenmolekularen Kräfte bezieht. Die von Hussain (Hussain, 1996) erarbeiteten realen Bedingungen zeigen jedoch anschaulich auf, dass die rein thermodynamische, reversible Adhäsionsarbeit nicht alle Phänomene zwischen Flüssigkeit und Oberfläche ausreichend beschreiben kann. Die Kontaktwinkelhysterese entspricht der Änderung des Kontaktwinkels zwischen Spreitung und Benetzungsrückzug der Flüssigkeit. Dazu wird der Tropfen der Messflüssigkeit auf die Messfläche aufgesetzt und bei eingetauchter Nadelspitze das Tropfenvolumen stetig vergrößert. Danach wird das Tropfenvolumen durch Flüssigkeitsabzug stetig wieder verringert. Als Kontaktwinkelhysterese wird der Unterschied bezeichnet, der zwischen dem maximalen Kontaktwinkel bei der Spreitung und dem minimalen Kontaktwinkel vor dem Rückzug entsteht. Die Differenz beträgt üblicherweise 5-20° kann aber auch deutlich höher sein (Extrand, 2004). Bei der realen Oberfläche ergeben sich durch Chemiesorption sowie durch Rauigkeit wesentliche Unterschiede zwischen dem fortschreitenden und dem rückziehenden

Kontaktwinkel (Blake, et al., 1997), (Hussain, 1996). Folgende Effekte werden dabei unterschieden:

- Der Stick-Slip-Effekt beschreibt die sprungartige Bewegung der Dreiphasengrenze bei Flüssigkeitszufuhr in den Tropfen.
- Der Pinning-Effekt beschreibt das Hängenbleiben des Tropfens bei der Verkleinerung des Tropfenvolumens.

Um den Einfluss der Oberfläche messtechnisch zu erfassen, bedient man sich häufig der Hysteresemessung oder der Rollneigung des Tropfens an der Oberfläche. Diese Untersuchungsmethode wird besonders bei der Erstellung von superhydrophoben Oberflächen wie dem Lotus-Effekt eingesetzt (Öner, et al., 2000).

Der Tropfen wird bei einer rauen Oberfläche von „Gipfel zu Gipfel“ springen, um dort jeweils den Kontaktwinkel anzunehmen, welcher der lokalen Oberflächenenergie entspricht. Auf dem Gipfel wird der Tropfen der weiteren Ausbreitung gemäß der Cassie-Baxter-Formel gehindert, bis das Volumen so groß geworden ist, dass wieder ein Benetzungssprung ausgeführt werden kann. Der Tropfen kann von flüssigkeitsabweisenden Einschlüssen an der Ausbreitung gehindert werden (stick-slip) oder durch hydrophile Bereiche bei entsprechendem Rückzug (pinning) des Wassertropfens festgehalten werden. Die Ausdehnung und der Rückzug der Flüssigkeit auf der Oberfläche sind von der Chemiesorption an der Oberfläche abhängig (Extrand, 2004), (McHale, et al., 2004), (Gao, et al., 2006).

Als Sonderfall wird bei porösen Materialien die Reduktion der Tropfenbasis nach der maximalen Benetzung durch die Penetration beobachtet. Hier kann nicht von Hysterese gesprochen werden, da die Volumenreduktion durch Interaktion mit dem Substrat entsteht. Nach Starov (Starov, et al., 2002) kann der negative Rückzugskontaktwinkel verbunden mit der Volumenreduktion auf das Substrat Papier übertragen werden. Die Stabilität des Rückzugskontaktwinkels bedarf eine lokal gleichmäßige Penetration in das Papier.

Bei dem Tropfenabrollwinkel handelt es sich um den Neigungswinkel eines Substrates, ab dem der Tropfen anfängt zu rollen, also die Gravitationskraft die Adhäsion überwindet. Auch diese Messung ist besonders aus dem Bereich der hydrophoben Oberflächen bekannt (Spori, 2010). Die Kombination von sehr hohen Kontaktwinkeln und niedrigen Tropfenabrollwinkeln wird bei der Herstellung von wasserabweisenden Oberflächen als Messkriterium herangezogen (Spori, 2010). Je geringer die Kontaktfläche des Tropfens mit der Oberfläche ist, umso schneller kann er ins Rollen geraten. Die Lotuspflanze in Abbildung 20 nutzt dieses, indem der Tropfen praktisch auf einem Nadelkissen liegt. Diese Messung des Tropfenabrollwinkels ist für hydrophob beschichtetes Papier anwendbar, da dann keine Kapillarkräfte bzw. Quellvorgänge durch Penetration auftreten.

### **3.3.5.7. Der Einfluss der Tropfenapplikation auf den Kontaktwinkel**

Ein weiterer Sonderfall der Kontaktwinkelhysterese ist die Veränderung des Kontaktwinkels bei der Tropfenplatzierung. Tadmor (Tadmor, et al., 2008) beweist in seinen Untersuchungen, dass die Tropfenbildung im Moment des Aufpralls einen anderen Kontaktwinkel hat als danach. Der Unterschied zwischen dem Aufpralltropfen und dem Benetzungstropfen ist abhängig von der Tropfengröße und kann bei sehr kleinen Tropfen (0,7  $\mu\text{l}$ ) vernachlässigt werden, wogegen bei großen Tropfen (70 $\mu\text{l}$ ) eine deutliche Abweichung entsteht. Daraus lässt sich eine kritische Betrachtung der Messauswertung bezüglich der Tropfengröße ableiten. Manche Hersteller von Kontaktwinkelmessgeräten verweisen auf den Vorteil des Tropfenabsetzens, da dann ein gleiches Tropfenvolumen bei unterschiedlichen Flüssigkeiten erreicht wird (Krüss, 2012).

Die Messmethoden zur Kontaktwinkelbestimmung unterscheiden zwischen dem Tropfenabwurf und der Tropfenablage. Bei nicht porösen Substraten wird der Tropfen in den meisten Fällen abgelegt und danach mittels der Variation der Flüssigkeitsmenge die Hysterese bestimmt (Krüss, 2012). Dies ist bei Papier aufgrund der Wechselwirkung mit der Messflüssigkeit und der Penetration schwierig. Im Modell von Young wird ein gravimetrischer oder kinetischer Einfluss ausgeschlossen. Bei Filmaufnahmen ist eine Tropfenverformung durch den Abwurf deutlich sichtbar, allerdings haben Untersuchungen an Regentropfen gezeigt, dass Wasser sehr schnell in einen kinetisch stabilen Zustand übergeht (Nearing, et al., 1986; Kalantari, 2009). Hochviskose Flüssigkeiten wie Glycerin zeigen einen größeren kinetischen Einfluss auf den Tropfenabwurf. Durch die Tropfenapplikation in der Abwurfmethode sind die Tropfengrößen von verschiedenen Messflüssigkeiten unterschiedlich, da die Stabilität eines Tropfens sehr von der Oberflächenspannung der spezifischen Flüssigkeit abhängt. Manche Flüssigkeiten wie Toluol haben eine so große Benetzbarkeit, dass der Tropfen an der Dosierspitze empowandert und sich nicht abwerfen lässt.

In dieser Arbeit wurden Ergebnisse aus der Abwurfmethode verwendet, aber der Einfluss der Tropfenverformung nach 0,1s vernachlässigt. Der kinetische Einfluss nach 0,1 Sekunden wird bei den zuletzt verwendeten Flüssigkeiten Wasser, DIM und Ethylenglycol als gering eingestuft.

Papier ist ein bahnförmiges Material, daher treten bei den Verarbeitungsgeschwindigkeiten statische Aufladung der Oberfläche in Abhängigkeit von der Materialfeuchte auf (Fogra, 2012).

### 3.3.5.8. Die Veränderung des Kontaktwinkels im elektrischen Feld

Wie bereits bei der Adhäsion erwähnt, hat der elektrostatische Zustand der Oberfläche einen Einfluss auf die Benetzbarkeit. Insbesondere bei rauen und porösen Materialien ist der Einfluss einer angelegten Spannung erheblich (Wang, et al., 2008). In der Industrie wird die Coronabehandlung eingesetzt, um die Benetzung der Oberfläche zu erhöhen und die chemische Aktivierung von unpolaren Drucksubstraten zu verbessern. Die Aktivierung der Folienbahn durch eine Hochspannungsentladung erzeugt dabei polare Gruppen wie Alkohole, Aldehyde und Ester. Diese Erhöhung der Benetzbarkeit ist zeitlich begrenzt. Sie beträgt bei Folien ca. 4 Wochen und bei Papier je nach Feuchte nur wenige Minuten. Mittlerweile ist die Steuerung der Benetzbarkeit durch Anlegung von Strom im Bereich von elektrischen Displays und Flüssiglinsen zu einem Industriezweig geworden (Pollack, et al., 2000).

In der Young-Lippmann-Gleichung ist die Änderung des Kontaktwinkels in Bezug auf die angelegte Spannung beschrieben (Shamai, 2008).

Formel 42

$$\gamma_{f1g} \cos \theta = \gamma_{fg} - \gamma_{ffl} + \frac{1}{2} C_e V_e^2$$

Mit  $V_e$  = elektrische Spannung und  $C_e$  = elektrische Ladung pro Fläche. Die polaren Moleküle und Ionen in der Flüssigkeit können sich frei bewegen und richten sich nach der geladenen Oberfläche aus. Mit zunehmender Ladungsdichte nimmt die Benetzung zu und der Kontaktwinkel wird reduziert. Allerdings beschreibt die Young-Lippmann-Formel nur den statischen und nicht den dynamischen Zustand der Benetzung (Kang, 2002). In der Abbildung 15 ist das Benetzungsmodell einer Benetzungsänderung durch eine angelegte Spannung zu erkennen.

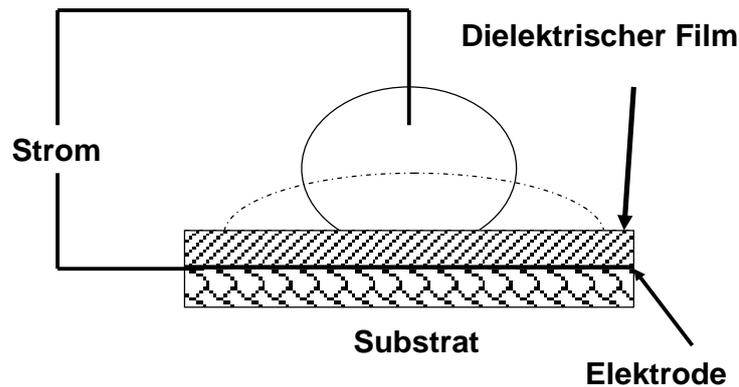


Abbildung 15: Modell der Elektrobenetzung (Dai, et al., 2008)

Bei der Bahnverarbeitung von Papier können hohe statische Spannungen durch Reibung erzeugt werden. Die Ableitung der statischen Spannung von der Papierbahn auf die Metallteile der Maschine hängt von verschiedenen Faktoren wie Feuchtigkeit, Walzenoberfläche und Bahngeschwindigkeit ab. In dieser Arbeit wird auf die Veränderung durch Elektrobenetzung nicht weiter eingegangen, da im Laborbereich nicht von geladenen Papieren ausgegangen wird. Die Papierverarbeitung und Drucktechnik verwendet verschiedene elektrische Systeme um die Benetzung und Haftung im Prozess zu verbessern. (Rabel, 1971). Die Erfahrung aus diesen Systemen zeigt, dass die polare Oberflächenbenetzbarkeit beim Druckvorgang eine große Rolle spielt. Die polaren Kräfte sind in den industriellen Verfahren wichtig für die Haftung, wie es bei der Coronabehandlung für die Bedruckbarkeit aufgezeigt wird (Gourianova, 2005). Whitesides zeigt beispielsweise die Verringerung des Kontaktwinkels mit Wasser durch die Coronabehandlung von  $103^\circ$  auf  $60^\circ$  (Connors, et al., 1995). In weiteren Untersuchungen ist auch die Änderung der Benetzbarkeit in Abhängigkeit von Plasmabehandlung aufgezeigt worden (Xia, 2010).

In den Abbildungen 16 und 17 ist die Steigerung der polaren Benetzbarkeit durch die Coronabehandlung deutlich sichtbar. Die Druckpunkte sind in Abbildung 17 regelmäßiger und die Farbmenge ist höher.

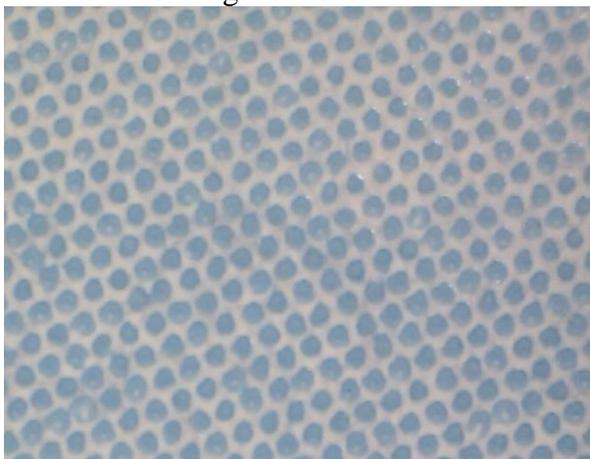


Abbildung 16: Druck ohne Coronabehandlung

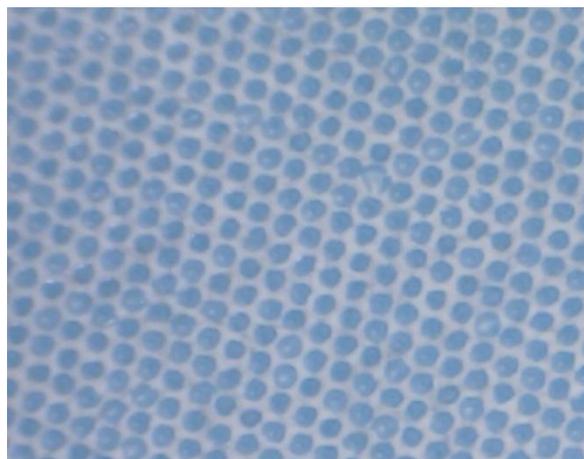


Abbildung 17: Druck mit Coronabehandlung

Die Oxidation der Oberfläche durch die Coronabehandlung ergibt damit eine Veränderung der Lewis-Kräfte. Allerdings wirken Plasma- oder Coronabehandlungen bei Folie dauerhafter als bei Papier. Dies wird von Connors (Connors, et al., 1995) auf die hygroskopischen

Eigenschaften von Papier und die Anlagerung von Wassermolekülen an der Faseroberfläche zurückgeführt.

### 3.3.5.9. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und damit die Benetzung des Substrates ist grundsätzlich temperaturabhängig. Für nicht assoziierende Flüssigkeiten gilt mit guter Näherung für die molare Oberflächenspannung die Gleichung nach Eötvös (Tuckermann, 2006).

Formel 43

$$\gamma_m = \gamma V_m^{2/3} N_A^{1/3} = k_E [(T_K - T^\infty) - T]$$

Mit  $V_m$ = Molvolumen;  $N_A$ = Avogadro-Konstante;  $\gamma$ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit;  $k_E$ = die Eötvös Konstante für nicht assoziierende Flüssigkeiten  $\sim 17,8$  J/Kmol (für assoziierte Flüssigkeiten mit stark ausgeprägten H-Brückenbindungen ist diese Konstante wesentlich kleiner),  $T_K$ =kritische Temperatur in Kelvin,  $T^\infty$ =Temperatur-Korrekturglied  $\sim 4,7$ K

Die molare Oberflächenspannung ist die Oberflächenarbeit, welche notwendig ist, um ein Mol Moleküle an die Oberfläche zu bringen. Damit zeigt die Eötvös-Gleichung, dass mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung linear abfällt. Sie konvergiert in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_K$  gegen 0. Allerdings ist deren Einfluss auf die Kontaktwinkelmethode bei 20°C als gering einzustufen (Bernardin, 1997). Nur bei Flüssigkeiten mit hoher Weberzahl und deutlichem Temperaturunterschied zwischen Substrat und Flüssigkeit kann der Temperaturtransfer eine signifikante Rolle spielen (Bhardwaj, et al., 2007).

In der realen Papierbeschichtung werden keine reinen Flüssigkeiten verwendet. Der Einfluss der Benetzung auf Flüssigkeitsgemische im Unterschied zu den Messflüssigkeiten ist dann relevant.

### 3.3.5.10. Der Einfluss der Flüssigkeiten auf die Benetzung

In der technischen Weiterverarbeitung werden Flüssigkeiten verwendet, die sich aus Gemischen mehrerer Bestandteile zusammensetzen. Am einfachsten ist der Einfluss von oberflächenaktiven Substanzen auf die Benetzung nachzuweisen, beispielsweise bei Wischwasser im Offsetdruck. Hier sind deutliche Auswirkungen der Additive des Wischwassers auf die Benetzbarkeit nachgewiesen (Rozhkov, et al., 2006). Der Einfluss der Viskosität und der Grenzflächeneigenschaften der technischen Flüssigkeiten auf die Benetzung wird durch die Interaktion der Moleküle beeinflusst. Die Weberzahl charakterisiert die Trägheitskraft zur Oberflächenspannung und wird für die Tropfendeformation oder auch für Zerstäubungsvorgänge verwendet.

Formel 44

$$We = \frac{\rho v^2 L}{\gamma_{fl}}$$

Untersuchungen der Weberzahl bei reinen Messflüssigkeiten haben gezeigt, dass der Einfluss auf die Benetzung sehr hoch sein kann (Ravi, et al., 2010; Comeau, et al., 2007). Andere Untersuchungen (Bhardwaj, et al., 2010) zeigen, dass der Temperatureinfluss auf die Viskosität von Wasser und damit auf den dynamischen Kontaktwinkel deutlich grösser ist als der Einfluss der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Bei der Applikation auf Papier wird durch den Abzug der Lösemittel aus den technischen Gemischen in das Substrat die

Viskosität erhöht. Sie hat damit einen Einfluss auf die Tropfenspreitung, also z.B. beim Druckpunktzuwachs.

### 3.3.5.11. Definition von Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die gesamte Oberflächenspannung von Flüssigkeiten kann durch unterschiedliche Methoden bestimmt werden (Krüss, 2012). Bei der Messung wird der Umfang der eintauchenden Körper als Länge für die Linienkraft der Benetzung verwendet.

Die Ringmethode nach de Noüy (Krüss, 2012) beschreibt die Lamellenbildung einer Flüssigkeit an einem Platinring. Ein Ring wird unter die Oberfläche der Flüssigkeit getaucht und wieder herausgezogen. Es wird die Kraft gemessen, welche notwendig ist, um den Ring von der Oberfläche zu entfernen.

Formel 45

$$F = 2\Pi(r_i + r_a)\gamma$$

Alternativ wird die Wilhelmy-Methode (Krüss, 2012) mit einer vollständig benetzbaren Platte benutzt. Die eintauchende Platte wird von der Benetzungskraft in die Flüssigkeit gezogen. Subtrahiert man die Gewichtskraft der Platte von der Eintauchkraft ergibt sich:

Formel 46

$$F = F_g - 2l\gamma$$

Die verschiedenen Methoden zur Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten sind in der Literatur ausführlich beschrieben (Tavana, 2011). Neuere Methoden, wie die Tropfenmethode, versuchen den Einfluss der Messrandbedingungen zu reduzieren (Atae-Allah, et al., 2001).

Zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten gibt es keine definierten Vorgehensweisen. Zur Bestimmung der Anteile werden sehr unterschiedliche Messflüssigkeiten verwendet. Zu den Messflüssigkeiten liegen in der Literatur Messdaten für die mathematischen Modelle vor (Krüss, 2012). Diese Messdaten sind nicht einheitlich, sondern bergen das Risiko völliger Fehlberechnung. Folgendes Beispiel erläutert die Problematik der Literaturdaten von Messflüssigkeiten:

Die Oberflächenenergie von chemisch sehr ähnlichen Molekülen Chloroform und Tetrachlormethan betragen nach der theoretischen Berechnung 29,0 mJ/m<sup>2</sup>, unterscheiden sich aber in der experimentell gemessenen Adhäsionsarbeit  $W_A$ .

$$\begin{aligned} W_A (\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}) &= 68,3 \text{ mJ/m}^2 \\ W_A (\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}) &= 54,7 \text{ mJ/m}^2 \end{aligned}$$

Diese Unterschiede können nur mit der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen erklärt werden (Good, et al., 1992). Die Aufspaltung der Oberflächenspannung einer Messflüssigkeit in einen polaren und dispersen Anteil ist von der Messmethodik abhängig.

Die theoretische Oberflächenenergie von Wasser nach der Lifschitztheorie beträgt 18,0 mJ/m<sup>2</sup>, die experimentelle dagegen 73,0 (Israelachvili 1991). Die intermolekularen Kräfte betragen:

- Die disperse Londonkraft  $\gamma^d = 21,1 \text{ mJ/m}^2$
- Die polaren Keesom- und die Debye-Kräfte  $\gamma^p + \gamma^i = 1,4 \text{ mJ/m}^2$

Daraus zeigt sich, dass der Anteil der spezifischen Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen  $\gamma_{AB} = 50,5 \text{ mN/m}$  beträgt. Bei Wasser sind die beiden Komponenten der Lewis-Säure-Base-Kräfte  $\gamma^+$  und  $\gamma^-$  gleich, also damit je  $25,25 \text{ mN/m}$ .

Die Literaturangaben von Wasser des Messgeräteherstellers Krüss (Krüss, 2012) weichen von der Angabe Israelachvili ab, und geben die Gesamtsumme mit  $72,1 \text{ mN/m}$  an. Der disperse Anteil von  $19,9 \text{ mN/m}$  und dem Donator-Akzeptor-Anteil von  $52,2 \text{ mN/m}$ , unterscheidet sich ebenfalls von den Ergebnissen nach Israelachvili.

Nach Krüss (Krüss, 2012) sind die dispersen/polaren Anteile einer Flüssigkeit folgendermaßen bestimmbar:

1. Auf einer PTFE-Platte wird der Kontaktwinkel der Flüssigkeit bestimmt.
2. Die gesamte Oberflächenspannung der Flüssigkeit wird nach der Ringmethode bestimmt.

Nach dem Ansatz von Fowkes in Kapitel 3.4.5.4 reagieren die dispersen Kräfte einer Flüssigkeit ausschließlich mit der rein dispersen Oberfläche von PTFE. Damit können die Ergebnisse in folgende Formel eingesetzt werden:

Formel 47

$$\gamma_{fl}^d = \frac{\gamma_{fl}^2}{4\gamma_f} (1 + \cos \theta)$$

Die Gesamtspannung der Oberfläche ergibt sich aus der Summe von dispersen und polaren Anteilen. Mit der Kenntnis des dispersen Anteils  $\gamma_{fl}^d$  kann der polare Anteil der Flüssigkeit berechnet werden. Allerdings gibt es zu dieser Bestimmungsmethode von dispersen und polaren Anteilen von Flüssigkeiten nach Krüss verschiedene kritische Punkte:

- Young gilt nicht bei Kontaktwinkeln von  $> 90^\circ$  ( das Beispiel in der Messmethode Wasser hat auf PTFE einen Kontaktwinkel von  $120^\circ$ )
- Fowkes postuliert, dass disperse Kräfte nur mit dispersen Kräften in Kontakt treten als Vereinfachung in der Kombination mit Alkanen. Dies widerspricht genau dem Keesom-Ansatz bei dem permanente Dipole mit fluktuierenden Dipolen in Verbindung treten können. PTFE hat, laut Krüss-Literaturliste, einen polaren Anteil von  $1,4 \text{ mJ/m}^2$ , dieser Anteil kann nicht vernachlässigt werden.
- Der Einfluss der Oberfläche im PTFE-Substrat ist nicht definiert (Rauigkeit, Reinheit, Wahl der Reinigungsflüssigkeit).

Die großen Unterschiede zwischen den Literaturangaben von Messflüssigkeiten lassen sich also nicht nur auf die Messmethode, sondern auch auf das verwendete theoretische Modell zurückführen. Zusätzlich werden die Lewis-Säure-Base-Kräfte nur über die Summe der reversiblen Adhäsionsarbeit bestimmt, die weiteren Einflüsse der Chemiesorption aus Kapitel 3.3 werden nicht berücksichtigt. In der Datenbank von Krüss gibt es, je nach Datenquelle, stark voneinander abweichende Angaben über die dispersen und polaren Anteile von Messflüssigkeiten. Die Auswirkungen abweichender Angaben auf die Messergebnisse werden in Kapitel 5.2.1 weiter erläutert.

Papier ist ein poröser Werkstoff. Die Auswirkungen einer Substratporosität auf den Kontaktwinkel müssen als Einflussmöglichkeit auf das Messergebnis untersucht werden.

### 3.3.5.12. Der Einfluss der Porosität auf den Kontaktwinkel

Papier als poröses Material unterliegt bei der Benetzung noch weiteren Einflussfaktoren wie in Kapitel 2.4.5.6 erwähnt wurde. Die Phasengrenze Fest/Flüssig verlagert sich durch die Penetration der Flüssigkeit in das Porensystem des Substrates. Untersuchungen an Silicasänden haben ergeben, dass der dynamische Kontaktwinkel der Oberfläche wesentlich

von der Porosität des Substrates abhängt (Weisbrod, 2009). Damit ergibt sich für Papier, dass die absoluten Werte der Kontaktwinkel nur im Zusammenhang der Penetration in das Substrat bewertet werden können. Weiterhin haben Untersuchungen an getränkten Membranen ergeben, dass es zwei unterschiedliche Phasen am Tropfen gibt (Starov, et al., 2002).

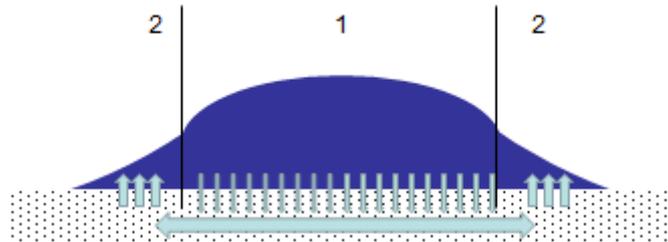


Abbildung 18: Kontaktwinkel auf porösem Substrat (Starov, 2002)

In Abbildung 18 ist der Flüssigkeitstransport in einem Tropfen über einer mit Flüssigkeit gesättigten Membran zu sehen. Innerhalb von Untersuchungen (Starov, 2002) wurde festgestellt, dass es bei gesättigten, porösen Substraten einen Einfluss auf den Kontaktwinkel durch den Flüssigkeitstransport in den Kapillaren gibt. An der Kontaktlinie kommt es zum Flüssigkeitstransport aus dem Substrat in den Tropfen. Damit muss die Penetration der Flüssigkeit als Einflussgröße bei der Benetzbarkeit der Oberfläche mit betrachtet werden. Die ursprüngliche Betrachtung, Papier als reine Oberfläche zu sehen ist damit nicht möglich. Die Bestimmung der Oberflächenenergie muss durch die Bestimmung der Penetration in die Kapillaroberfläche ergänzt werden.

### 3.3.6. Zusammenfassung: Benetzung der Oberfläche

Die Benetzbarkeit einer Substratoberfläche ist über die Kontaktwinkelmethode nach dem Ansatz von Young bestimmbar. Der Ansatz von Young wurde nur für ideale Bedingungen postuliert und muss unter technischen Bedingungen erheblich erweitert werden. Ein stabiles, statisches Gleichgewicht ist in der technischen Materialpaarung mit Papier nicht gegeben. Die Verwendung der Kontaktwinkelmethode für Papier muss daher eine dynamische Messung sein. Die molekularen Wechselwirkungen unterliegen mikroskopischen, makroskopischen, chemischen und physikalischen Randbedingungen, welche den Kontaktwinkel verändern. Damit kann die Oberflächenenergie bei Papier nicht über eine einzige Messung ausreichend beschrieben werden. Die Wirksamkeit der molekularen Wechselwirkungen ist sehr stark vom Molekülabstand abhängig. Die molekularen Wechselwirkungen werden von chemischen und topographischen Eigenschaften der Oberfläche beeinflusst. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten beeinflussen den Kontaktwinkel ebenfalls. Der Einfluss der Temperatur der Flüssigkeit ist nicht so relevant wie der Einfluss der Viskosität einer Messflüssigkeit.

Der Ansatz, den Wechselwirkungsfaktor  $\Phi$  als Summe der Kräfte aus der reversiblen Adhäsionsarbeit darzustellen, ist nur für ausgewählte Materialkombinationen bewiesen. Die empirische Bestimmung des Wechselwirkungsfaktors  $\Phi$  umfasst alle Wechselwirkungen in der Materialpaarung und nicht nur die der reversiblen Adhäsionsarbeit. In der theoretischen Betrachtung wurde deutlich, dass die reversible Adhäsionsarbeit als Modell nicht ausreicht um die empirischen Ergebnisse zu erklären. Damit ist die Bestimmung der freien Oberflächenenergie durch die Kontaktwinkelmethode als Darstellung der reversiblen Adhäsionsarbeit nach dem Ansatz von Young-Dupre nicht allgemein gültig. Trotzdem wird dieser Ansatz in der Literatur und bei den Messgeräteherstellern verwendet.

Eindeutig nachvollziehbar ist die Definition der freien Oberflächenenergie mit einem dispersen und einem polaren Anteil. Die Bestimmung dieser Anteile auf der

Substratoberfläche erfordert Messflüssigkeiten mit definierten polaren und dispersen Anteilen. Diese Bestimmungsmethode einer Flüssigkeit ist nicht eindeutig definiert. Die Bestimmungsmethode nach Krüss (Krüss, 2012) ist nach der Betrachtung der Modelle zur zwischenmolekularen Wechselwirkung kritisch zu betrachten und wird in dieser Arbeit nicht verwendet. Bei der Verwendung von Literaturdaten muss auf die einheitliche Datenquelle geachtet werden.

Die freie Oberflächenenergie der Papieroberfläche kann unter folgenden Bedingungen mit der Kontaktwinkelmethode gemessen werden:

- Die Messung des dynamischen Kontaktwinkels.
- Die Bewertung des Mittelwertes und der Standardabweichung der Kontaktwinkelergebnisse von mehreren Einzelmessungen.
- Die Bestimmung des Kontaktwinkels mit unterschiedlichen Messflüssigkeiten ähnlicher Viskosität.
- Die Bestimmung der polaren und dispersen Bestandteile der Flüssigkeiten mit dem gleichen mathematischen und messtechnischen Modell.
- Die Bestimmung der Oberfläche zur Korrelation der verfügbaren Kontaktfläche.
- Die Tropfenapplikation, Tropfengröße und die chemisch-physikalischen Randbedingungen müssen während der Messung eines Mustersets konstant gehalten werden.

Unter diesen Bedingungen lässt sich die freie Oberflächenenergie der Papieroberfläche bestimmen und als Materialkennwert innerhalb einer Probenserie verwenden. Die Komplexität der zwischenmolekularen Wechselwirkungen und die möglichen Fehlerquellen lassen keine Definition von absoluten Materialkennwerten zu, da eine theoretische und empirische Kompatibilität nach den Werkstoffgesetzen bei Papier nicht gegeben ist. Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie mit der Kontaktwinkelmethode lässt sich analog zum technischen Reibbeiwert  $\mu$  zur industriellen Prozessoptimierung verwenden.

Die Betrachtung des Flüssigkeitstransportes in das Papier wird in Kapitel 2.3 als wesentlicher Prozessschritt definiert. Der Einfluss der Porosität auf den Kontaktwinkel und damit auf die dynamische Benetzung ist in Kapitel 3.3.5 dargestellt. Um die Benetzbarkeit der Papieroberfläche als poröses Substrat zu bestimmen, muss folglich die Flüssigkeitsaufnahme in das Papiersubstrat betrachtet werden.

### **3.4. Die Flüssigkeitsaufnahme im Papier**

Papier ist als Netzwerk von Poren und Kapillaren definiert (Göttsching, et al., 2000). Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wirkt auf der Porenoberfläche als Kapillarspannung und zieht die Flüssigkeit in die innere Oberfläche der Poren und Kapillaren hinein. Damit kann die Flüssigkeitsaufnahme als Benetzung der inneren Oberfläche angesehen werden. Bevor physikalisch-mathematische Modelle zur Kapillarpenetration betrachtet werden können, müssen die geometrischen Gegebenheiten im Papier aufgezeigt werden.

#### **3.4.1. Definition der Poren und Kapillaren**

Zur Beschreibung der Flüssigkeitsaufnahme in Papier wird zuerst die Porosität allgemein klassifiziert.

Tabelle 8: Einteilung der Poren nach IUPAC- Norm (Müller, 2008)

Porengröße	Poren < 2 nm	2nm < Poren < 50nm	Poren > 50 nm
Bezeichnung	Mikroporen	Mesoporen	Makroporen, Kapillaren
Wirkende Kräfte beim Flüssigkeitskontakt	Molekularkräfte	Diffusion, Adsorption	Gravitation, Kapillarkräfte

In Tabelle 8 werden die Porengrößen für poröse Medien allgemein klassifiziert, Papier besitzt nach dieser Einteilung alle Porenklassen. Die Papierfasern haben Mikroporen und Mesoporen. Der Papierstrich, oder sehr dichtes Papier wie Transparentpapier, hat Mesoporen und Makroporen. Das Fasernetzwerk besteht aus Makroporen bzw. Kapillaren.

### 3.4.1.1. Allgemeine Bestimmung von Poren in porösen Medien.

Die Kontinuumsmechanik definiert das poröse Medium folgendermaßen (Middendorf, 2000): „Papier ist als poröses Medium ein Mehrphasensystem, bestehend aus einer statistisch verteilten Feststoffphase und einer, den Porenraum teilweise ausfüllenden, fluiden Phase, sowie einer, den Porenraum ausfüllenden, Gasphase.“ Damit ist Papier immer ein Dreiphasensystem und das Benetzungsmodell nach Young ist auch im Inneren von Papier gültig. Eine genauere lokale Verteilung der Poren in einem stochastisch verteilten Netzwerk wird von Sampson oder Lifshutz beschrieben (Sampson, et al., 2006; Lifshutz, 2005). Mathematische Beschreibungen des Porenraumes, wie das theoretische Porenequivalent von ungestrichenen Papieren oder das Porensystem im Papierstrich, sind in der Literatur diskutiert worden (Holmstad, 2012). Als Basis einer mathematischen Verallgemeinerung der Poren in einem porösen Substrat gilt der Ansatz des mittleren Porendurchmessers.

Nach dem Ansatz von Wheeler (Wheeler, 1951) ist die Berechnung von mittleren Porendurchmessern aus der Materialdichte für poröse Medien möglich.

Formel 48

$$1/\rho_m - 1/\rho_p = V_p = \varepsilon/\rho_p$$

Mit  $\rho_m$  = Dichte des reinen Materials;  $\rho_p$  = Dichte des porösen Materials;  $V_p$  = spezifisches Porenvolumen;  $\varepsilon$  = Porosität. So kann der mittlere Porendurchmesser  $D_p$  bestimmt werden aus:

Formel 49

$$D_p = \frac{4 V_p}{A_p}$$

Die spezifische innere Oberfläche  $A_p = \pi D_p L_p$ ; mit  $L_p$  = spezifische Porenlänge;  $V_p$  dem spezifischen Porenvolumen der Kapillare, wobei  $V_p = \pi (D_p/2)^2 L_p$  entspricht. Verwendet man jetzt (F49) so erhält man:

Formel 50

$$D_p = \frac{4 \varepsilon}{\rho_p A_p}$$

Nach Wheeler kann für  $A_p$  die experimentell bestimmte Oberfläche nach dem BET-Verfahren verwendet werden, und es ergibt sich ein prozesstechnisch verwendbarer Porendurchmesser. Der Ansatz von Wheeler geht jedoch von einem Porenmodell aus, bei dem gilt:

- Alle Poren sind zylindrisch
- Die Poren sind nicht verbunden
- Die Abweichungen der Porendurchmesser sind nicht groß

Die verschiedenen wissenschaftlichen Untersuchungen über Papier verwenden keine mittlere Porengröße  $D_p$ , sondern eine deutliche Einteilung der Poren in unterschiedliche Bereiche (Akinli-Kocak, 2001):

- Die Poren im Fasernetzwerk – 0,5-10µm
- Die Poren im Strich 50-500 nm
- Die Poren in der Faserwand 15 – 150 pm

Die Poren selbst sind wie die Fasern im Papier anisotrop verteilt und können bei den verschiedenen Verfahrensschritten deformiert werden, wie in Tabelle 9 ersichtlich ist.

Tabelle 9: Technologische Einflüsse auf die Poren

Prozess	Einflussgrößen	
Mahlung, Fasermischung	Faserlänge, Feinstoff, Pigmente	Flockenbildung, Flockenstruktur, Gelstrukturen
Blattbildung, Retention der Feinstoffe, Pigmente	Flockenbildung, Feinstoffverteilung mehrlagige Strukturen	Porenstruktur, Vielfalt, Verteilung
Pressenpartie	Pressdruck, Pressgeometrie	Verdichtung der Poren
Trocknungsverfahren	Kontaktrocknung, Durchluftrocknung	Migration von Stoffen, Verdichtung der Oberfläche
Satinage	Druck, Temperatur, Feuchte	Oberflächenverdichtung
Auftragsverfahren, Leimung, Strich, Beschichtung	Auftragsrezeptur, Auftragsmenge, Auftragsverfahren	Schließen der Poren, Strichverteilung, Faserquellung

Diese Einflussfaktoren sind in einzelnen Untersuchungen (Resch, et al., 2010) ausführlich behandelt worden. In dieser Arbeit wird in erster Linie auf wesentliche Grundlagen zur Porenstruktur, Porenverteilung und zeitliche Veränderung durch den Kontakt mit einer Flüssigkeit eingegangen, um danach den Flüssigkeitstransport mathematisch besser beschreiben und bewerten zu können.

### 3.4.1.2. Messtechnische Erfassung von Poren:

Die von Ritter und Drake (Borch, et al., 2001) eingeführte Quecksilberporosimetrie beruht auf einer Kombination von Quecksilber als Flüssigkeit und Luft (Vakuum) als Medium. Da Quecksilber die Oberfläche nicht benetzt (Kontaktwinkel  $> 130^\circ$ ; Oberflächenspannung bei  $20^\circ = 480 \text{ mN/m}$ ) und die Penetration der Flüssigkeit in die Porendurchmesser relativ zum eingesetzten Druck ist, lassen sich so die Porendurchmesser von Pigmentstrichen und Zellstoff bestimmen. Mit zunehmendem Druck lassen sich die kleineren Poren füllen und können daher proportional zum Druck unterschieden werden.

Das Messprinzip folgt dem Washburn-Ansatz für zylindrische Poren:

Formel 51

$$P_L - P_G = \frac{4\gamma_{fl} \cos \theta}{D_p}$$

$P_L$  = Druck der Flüssigkeit

$P_G$  = Druck des Gases

$\gamma$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

$\Theta$  = Kontaktwinkel der Flüssigkeit

$D_p$  = Porendurchmesser

Dieses Verfahren aus der Beton- und Gesteinsanalyse ist jedoch aufgrund der hohen Drücke nur für druckinerte Materialien nutzbar (Abell, et al., 1999). Mit einem Korrekturfaktor wird es auch in der Papiercharakterisierung eingesetzt. Aufgrund fehlender neuer Verfahren gilt die Quecksilberporosimetrie in der Bestimmung von Papier und Strichuntersuchungen als Standardverfahren (Moura, et al., 2002).

Im Unterschied dazu wird in der Membranfiltertechnik die Durchströmungsporometrie verwendet (Jena, et al., 2002). Hier wird eine Flüssigkeit mit niedriger Oberflächenspannung auf das Filtermedium gegeben bis das Medium vollständig spontan gefüllt ist. Ein inertes Gas wird nun durch die Poren gedrückt. Dabei muss der Gasdruck die Arbeit der

Oberflächenenergie aufbringen, um der Benetzungskraft entgegen zu wirken. Das wird in der Formel 52 dargestellt.

Formel 52

$$pdV = (\gamma_{fg} - \gamma_{ff})dA$$

Wobei  $p$  der angelegte Differenzdruck,  $dV$  das ausgetriebene Volumen,  $\gamma_{fg}$  die Oberflächenenergie an der Phasengrenze fest/gasförmig,  $\gamma_{ff}$  die Oberflächenenergie an der Phasengrenze fest/flüssig ist,  $dA$  das Wachstum der gasgefüllten Porenoberfläche ist (Liko, 2000).

Bei Papier ist die Bestimmung der Porendurchmesser und die Porenverteilung insofern schwieriger, da die Zusammensetzung des Papiers, die lokale Verteilung der Fasern, sowie die technische Bearbeitung beachtet werden müssen.

Aus der Betrachtung der Wertschöpfungskette in Kapitel 2 wurde ersichtlich, dass bei Papier extrem kleine lokale Unterschiede bei der Bestimmung der Poren einbezogen werden müssen.

Zusätzlich ergeben sich die lokalen Unterschiede aus den Einflussgrößen:

- Rohpapier: Spezifische Dichte der Fasermischung, Füllstoffe und Hilfsstoffe
- Oberflächenleimung und Strich: Spezifische Dichte der Bindemittel und der Pigmente
- Technische Bearbeitung: Flockenverteilung, Strichverteilung und lokale Verdichtung durch Pressen und Glätten.

In der industriellen Praxis werden keine Porengrößen bestimmt, sondern die Luftdurchlässigkeit des Papiers gemessen. Die Messung der Luftdurchlässigkeit nach DIN 53120 misst den Luftstrom durch das Papier und geht von einer Proportionalität der Luftdurchlässigkeit und des Porenvolumens aus. Ähnlich ist auch die Messung der Luftdurchlässigkeit der TAPPI T460, wobei Luftdruck und Probenfläche leicht variieren. Allerdings lässt sich aufgrund der undefinierten Luftstromrichtungen im Fasergefüge keine differenzierte Aussage von Porendurchmesser, -volumen oder -verteilung treffen. Bei diesen Bestimmungen werden Benetzungsvorgänge und ihre zeitliche Dynamik nicht einbezogen.

Weitere Verfahren wie die Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder die Feldemissionrasterelektronenmikroskopie (FESEM) können einzelne Bilder von Poren bis zu 2 nm auflösen, sind aber für eine schnelle Bestimmung in der industriellen Papierfertigung oder -verarbeitung nicht geeignet. Für Forschungszwecke wurden bereits mehrfach mikroskopische Verfahren genutzt (Järnström, 2010).

In der handwerklichen Praxis werden Oberflächenporen mit dem sogenannten Wischtest (Göttsching, et al., 2000) im sichtbaren Bereich dargestellt. Die Bestimmung der lokalen Porenverteilung in der Papieroberfläche bedarf eines komplexeren Ansatzes, da sich in der Praxis Auswirkungen auf lokale Unterschiede bei der Flüssigkeitsaufnahme ergeben. Weiterhin werden automatisierte Laborandrucke (IGT) verwendet (Wind, 2011). Eine bildanalytische Auswertung der Benetzungsunterschiede, bzw. die Auswertung der Eindringtiefe zur Bestimmung des Porenvolumens, werden in der Regel nicht gemacht. Erst neuere Untersuchungen haben diesbezügliche Verfahren entwickelt (Wind, 2011). Eine Bestimmung der Benetzungstiefe und lokaler Unterschiede in der Adhäsion der Farbe findet in der Praxis bisher nicht statt.

Alle theoretischen und messtechnischen Ansätze versuchen über statistische Mittelwerte wie dem Ansatz nach Wheeler, oder durch die Messung von größeren Messflächen eine statistisch relevante Aussage zu bekommen, um Proben vergleichbar zu machen. Die Betrachtung der Wertschöpfungskette zeigt jedoch, dass die Poren ein Verbund von lokalen Räumen unterschiedlicher Größe sind. Die Untersuchung von Pensold (Pensold, 2006) ergab lokale Variationen von 20% des gemittelten Messwertes. Gleichzeitig ist diese Variation je nach

technischem Nutzen des Papiers deutlich unterschiedlich. Papiere mit hoher Porosität, z.B. Filterpapiere, haben einen mittleren Abscheidegrad, welcher über die Poren definiert wird. Bei hochdichten Silikonrohpapieren oder Barrierepapieren werden keine Poren (Pinholes) geduldet. Die Erfassung der Kenngrößen benötigt einen Kompromiss zwischen einer exakten Bestimmung der lokalen Variation der Poren und gleichzeitig die gemittelte Erfassung über eine größere Messfläche, um eine technisch verwertbare Aussage zu bekommen. Die Porenbenetzung mit einer Flüssigkeit muss den Eigenschaften der benetzenden Flüssigkeit Rechnung tragen, da die intermolekularen Kräfte von der Materialpaarung abhängen. Die Phasenseparation von Flüssigkeiten in Poren wurde von Gelb untersucht (Gelb, 1999), diese Phänomene sind auch bei der Papierchromatographie sichtbar. Um den großen Bereich an verwendeten Materialien in der Druck- und Verarbeitungstechnik zu betrachten, ist es sinnvoll, die tatsächliche Penetration über ein Spektrum an definierten Messflüssigkeiten zu bestimmen.

Die Wechselwirkung von unterschiedlichen Flüssigkeiten in den Papierkapillaren benötigt mathematisch komplexe Modelle, um sie vollständig zu erfassen (Alava, et al., 2004). Diese mathematischen Modelle basieren auf vereinfachten Porenmodellen. Um die Gültigkeit der Modelle überprüfen zu können, werden zuerst die reale Geometrie und der Aufbau der Poren im Papier dargestellt. Dazu müssen die Rohstoffe und die zeitliche Veränderung der Porengeometrie in der Papierwertschöpfungskette betrachtet werden. Zuerst werden die Fasern und dann die weiteren Papierbestandteile und der Strich betrachtet.

### **3.4.1.3. Die zeitlichen Veränderungen der Porengeometrie**

Papierfasern bestehen überwiegend aus chemisch oder mechanisch aufbereiteten Holzfasern. Fasern von Einjahrespflanzen oder chemisch modifizierte Fasern werden hier nicht weiter betrachtet, weil sie industriell eine untergeordnete Rolle spielen. Papierfasern haben ein spezifisches Verhalten gegenüber Flüssigkeiten, also müssen diese in die Betrachtungsweise zur Charakterisierung der Papieroberfläche mit einbezogen werden. Chemisch gesehen besteht Holz aus den Hauptbestandteilen Cellulose, Hemizellulose (Polyosen), Lignin sowie den Begleitstoffen Harz und Farbstoff. Je nach Holzart und Standort schwankt die Zusammensetzung der Bestandteile sehr stark. Daher werden im Allgemeinen nur durchschnittliche Angaben bei der Zusammensetzung verwendet. Zusätzlich unterscheiden sich die Holzfasern aufgrund von Wachstumsperioden, Baumalter und Baumstandort.

Nach der technischen Aufbereitung der Holzzellen wird von Zellstoff oder Papierfasern gesprochen. Die mechanisch aufgeschlossenen Faserstoffe enthalten noch weitgehend dieselbe Verteilung an Bestandteilen, während die chemisch aufgeschlossenen Fasern nach der Bleiche nur noch geringe Mengen an Polyosen und Lignin enthalten. Dadurch werden die Fasern sehr viel flexibler, was einen besseren Faser-Faser-Kontakt ermöglicht. Diese Faser-Faser-Wechselwirkungen bestehen zum großen Teil aus Van-der-Waals-Kräften. Die Faserflexibilität korreliert ebenfalls sehr gut mit der Faserquellung (Weigert, 1999).

Die Sekundärfaserwand ist aus Microfibrillen aufgebaut, die durch laterale Assoziation Schichten ausbildet. Fengel (Fengel, et al., 1984) gibt an, dass die Microfibrillen jeweils als 4er Set von einem Lignin-Polysaccharid-Komplex-Netzwerk umhüllt sind. In die lateralen Schichten der Microfibrillen kann Wasser eingelagert werden, wodurch sich diese Schichten ausdehnen und damit an Flexibilität gewinnen. Damit ergeben sich verschiedene Bereiche, bei denen Wasser in die Papierfasern aufgenommen werden kann. Diese Bereiche sind:

- Absorption an der Microfibrilloberfläche im Polyose-Lignin-Komplex (Gelbbildung)
- Amorpher Bereich der Zellulosefaser
- Poren der Faserwände in den Microfibrillen (Mikroporen)
- Poren des Fasernetzwerkes (Makroporen)

Bei der Wasseraufnahme werden die koaxial zur Faserrichtung liegenden Microfibrillen aufgeweitet. Das Wasser delaminiert die Lagen an Microfibrillen, wobei die Ligninhaltige S1 Wand die Faserquellung nach außen begrenzt. Die Fasern quellen also nach innen. Die Zwischenräume in den Microfibrillen haben eine Breite von 2-10 nm und werden auch als Faserporen bezeichnet. Diese Faserporen füllen sich bei der Faserquellung mit Wasser, so dass eine vollständig gequollene Faser aus mehreren hundert solcher Lamellen besteht. Die Wassereinlagerung wird als Diffusion in die Faser bezeichnet, da die Kapillarkräfte für eine Benetzung von Mikroporen nicht groß genug sind (Pastusiak, 2003). Die Delaminierung der einzelnen Schichten führt zur größeren Faserflexibilität.

Die Diffusion in die Faser lässt sich sinnvoller Weise nach den Fick'schen Gesetzen beschreiben (Jost, 1970). Nach dem ersten Fick'schen Gesetz ist die Teilstromdichte  $J$  proportional zur lokalen Konzentration  $c$ , entgegengesetzt der Diffusionsrichtung  $x$ . Die Konstante der Proportionalität ist der Diffusionskoeffizient. Der Diffusionskoeffizient  $D_F$  beschreibt, welches Gas in welches Medium diffundiert. Er bildet daher eine Materialpaarung zwischen den spezifischen Fasern und der Flüssigkeit bzw. der voraneilenden gasförmigen Phase in der Penetration.

#### Formel 53

$$J = -D_F \frac{dc}{dx}$$

Im Fall einer instationären Diffusion und dem Massenerhaltungssatz ergibt sich daraus das zweite Fick'sche Gesetz mit konstantem Diffusionskoeffizienten.

#### Formel 54

$$\frac{dc}{dt} = D_F \frac{d^2c}{dx^2}$$

Diese Gleichung stellt die zeitlich und örtlich unterschiedlichen Konzentrationsunterschiede dar. In einem dreidimensionalen Fall ergibt sich daraus:

#### Formel 55

$$\frac{dc}{dt} = \nabla \cdot (D_F \nabla c)$$

Die Auflösung dieser Differenzialgleichung ist bei anisotropen Fasern nur numerisch möglich (Weigert, 1999). Die getrocknete Faserwand besteht dagegen nur aus einer Lamelle. Beim Trocknungsvorgang kollabieren die Faserporen radial und es bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen Lamellen aus. Die Lamellen können bei der Wiederbefeuchtung nur zum Teil erneut gequollen werden, da die Diffusion die Bindungskraft überwinden muss. Die Einschränkung der Quellbarkeit durch die Bindungskraft der Fibrillenoberfläche wird Faserverhornung genannt. Durch die Bindungskräfte entstehen kristalline Faserbereiche (Weigert, 1999). Die Länge der kristallinen Bereiche in der Papierfaser gibt Fengel mit 30 nm an (Fengel, et al., 1984). Chemische Einflüsse verändern die Verhornung signifikant. Carboxylgruppen weisen nach der Trocknung ein geringeres Quellvermögen auf, Natriumionen und der pH-Wert beeinflussen dieses Verhalten ebenfalls. Nach einer 30-minütigen Behandlung mit 3% NaOH und bei einer Temperatur von 70°C werden die Faserverhornungen überwiegend aufgehoben. Das Quellvermögen wird von Goring (Goring,

1966) als Funktion der inneren Oberfläche der Zellulosefasern postuliert. Es kann zwischen zwei Komponenten unterschieden werden (Weigert, 1999):

- Kapillarfluss in die Netzwerkporen
- Wasseraufnahme über Faserquellung

Diese beiden Wasseraufnahmemechanismen laufen zeitgleich ab und können beschrieben werden als:

#### Formel 56

$$V_{\text{ges}} = V_{\text{fiber}} + V_{\text{pore}}$$

Das Quellverhalten der Faserwand muss von der Gelbildung an der Faseroberfläche unterschieden werden. Es gibt ein Modell, in dem die Oberfläche der Zellulosefaser ein wichtiger Faktor für die Ausbildung der Benetzung darstellt (Pastusiak, 2003). An der direkten Oberfläche der Faser können sich keine Wassercluster bilden, da die Symmetrie der OH-Gruppen keine tetraedrische Koordination bilden kann. Damit gibt es eine Molekülschicht, die erst keine, dann wenige und dann erst normale Cluster ausbildet. Daraus folgt, dass es einen Anteil an Wasser gibt, der eine völlig andere Eigenschaft erreicht, als es freies Wasser auszeichnet. Goring definiert mehrere Abstufungen an Molekül-Cluster an der Faseroberfläche (Goring, 1966).

Andere Untersuchungen (Froix, et al., 1975) betrachten die Aufnahme von Wasser zeitlich nach der Ausbildung von bestimmten chemischen Gruppen. Sie unterscheiden zuerst in primär gebundenem Wasser, welches sich an der Oberfläche der nicht gebundenen OH-Gruppen anlagert. Das primär gebundene Wasser bildet ein Gel mit dem Polyosen-Lignin-Komplex. Danach beginnen die Faserwände zu quellen bis eine Sättigung eintritt. Dieses Wasser, das sich in die Faserwand zwischen die Lamellen einlagert, wird als sekundäres Wasser definiert. Durch die Quellungsbewegung der Fasern verändern sich die Porendurchmesser. Danach füllt das Wasser die freien Faserporen zwischen den Fibrillen bis der Sättigungspunkt erreicht ist. Das Wasser in den Faserporen wird als freies, ungebundenes Wasser bezeichnet. Das freie Wasser wird nur durch die physikalischen Kräfte gehalten und ist nicht chemisch gebunden. Die Feuchtigkeitsaufnahme von Papier durch die Luftfeuchtigkeit betrifft nur das primäre und sekundäre Wasser, da die aufgenommene Wassermenge nur die Faseroberfläche benetzt und nicht die Poren komplett füllt. Das Froix-Modell stimmt mit anderen Untersuchungen (Weise, et al., 1996) überein.

Die Größe der Oberfläche, die sich durch die Quellvorgänge entwickelt, ist in der Literatur völlig unterschiedlich angegeben. Die Angaben für die Faseroberfläche liegen bei Werten zwischen 200-350 m<sup>2</sup>/g und 1200-1400 m<sup>2</sup>/g Zellstoff mit einer Wasseraufnahme von 0,35-0,4g/g Zellstoff (Nelson, 1977), (Charles, et al., 1973). Die intermolekularen Bindungen zwischen den Fasern reichen von 2,75 – 6 °Å (275-600 pm) und werden mit zunehmender Entfernung immer schwächer.

Die Aktivierung der Faseroberfläche (Mahlung) legt die äußere Sekundärwand weitgehend frei, damit quillt die Faser auch nach außen in die Makroporen. Der Faserverband wird durch die Faserquellung immer dichter, also dringt weniger Flüssigkeit in die Kapillaren ein. In Untersuchungen (Akinli-Kocak, 2001) haben die verwendeten carboxylierten Fasern in trockenem Zustand ein großes Porenvolumen. Die Untersuchungen zeigen eine geringere Penetration in die Poren als bei anderen Fasernetzwerken mit kleineren Poren. Dies zeigt eine Verringerung der Flüssigkeitspenetration durch die Faserquellung. Je schneller die Fasern das Porennetzwerk durch Quellvorgänge schließen, desto weniger Flüssigkeit dringt in das Papier ein. Die Betrachtung der Quellvorgänge zeigt die komplexe Wechselwirkung der Inneren Faseroberfläche mit einer Flüssigkeit auf. Bei Verwendung von Flüssigkeiten zur

Bestimmung der Oberflächenenergie sind Naturpapiere mit offen liegenden Fasernetzwerken schwierig zu messen. Wesentlich einfacher ist die Bestimmung bei gestrichenen Oberflächen.

Der Papierstrich besteht zu 80-90% aus anorganischen Pigmenten, in erster Linie aus Calciumcarbonat, Kaolin und Talkum. Weitere Pigmente wie Titandioxid, Bariumsulfat oder polymerbasierte Pigmente werden nur bei speziellen Papieren oder nur in geringen Mengen eingesetzt. Als Bindemittel dient vor allem Styrolbutadienlatex oder Styrolacrylatlatex. Weitere Cobinder wie Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyacrylate oder Polyvinylalkohol werden sowohl wegen ihrer Bindekraft als auch zur Korrektur von rheologischem Verhalten verwendet. Füllstoffe und vor allem Stärke werden auch in der Fasermatrix eingesetzt, durch internes Materialrecycling kommen in fast allen Fällen alle Strichbestandteile auch in der Fasermatrix vor (Alava, et al., 2006).

Die Quellbarkeit der Bestandteile lässt sich nach dem theoretischen Ansatz zur Konzentrationsverteilung von Donnan (Donnan, et al., 1914) und der Ionogenität der Salze in der Flüssigkeit nach Hermans (Pullmann, 1981) bestimmen:

#### Formel 57

$$Q^{5/3}(\text{eq.}) = K_1 + K_2 c^2 / I$$

Hierbei ist  $Q(\text{eq.})$  die äquivalente Wasseraufnahme;  $I$  die Ionogenität;  $K_1$  und  $K_2$  sind empirisch zu bestimmende Faktoren. Diese Faktoren hängen vor allem ab von

- der Struktur des quellbaren Materials
- der chemisch-physikalischen Aufbereitung des Materials
- der Historie des Materials

Die Einflussfaktoren sind bei Stärke abhängig von der Pflanze, der Stärkegewinnung, der Stärkebehandlung, der Trocknung und der verwendeten Prozessadditive (Daouda, 2009). Bei CMC sind die Einflussfaktoren abhängig vom Carboxymethylisierungsgrad, beim PVA vom Hydrolysegrad und analog vom chemisch-physikalisch-biologisch-technischen Hintergrund bei allen anderen quellbaren Hilfsmitteln (Sadeghi, et al., 2007). Technisch sind Hilfsmittel häufig Gemische mehrerer Bestandteile. Bei der Herstellung der Streichfarbenbestandteile, insbesondere bei den Pigmenten, werden oberflächenaktive Substanzen eingesetzt. Diese Substanzen beeinflussen zusätzlich das Quellverhalten (Handarto, 2005).

#### 3.4.1.4. Zusammenfassung Porengeometrie im Papier

Aus den Betrachtungen der verschiedenen Bestandteile ergibt sich im Papier kein geometrisch oder zeitlich konstantes Kapillarsystem. Das große Spektrum der Poren lässt die Einführung eines mittleren Porendurchmessers nicht zu. Papier besteht aus einem Fasernetzwerk mit undefinierter Porenverteilung, welches sich durch Quellvorgänge ändert. Alkalität und Salzgehalt beeinflussen diese Quellvorgänge (Grignon, et al., 1980). Bei alkalisch eingestellten Streichprozessen ändert die Faserquellung die Penetration von Streichfarben in das Kapillarsystem (Akinli-Kocak, et al., 2001). Papier als elastisches Material lässt sich im Applikationsspalt deformieren. Beim Verlassen des Applikationsspalts entsteht ein Saugeffekt durch die Entspannung des Kapillarsystems. Die Trocknungs- und Lagerbedingungen, sowie chemische Umsetzungsprozesse im Verarbeitungsprozess verändern die Flüssigkeitsaufnahme. Daraus lässt sich ableiten, dass die komplexen technischen Vorgänge aus der Wertschöpfungskette die Porengeometrie und die Reaktivität der Kapillaroberfläche fortlaufend verändern.

Die Faserporen fallen nicht in den Bereich des Kapillarsystems, sondern werden durch Diffusionsvorgänge gefüllt. Untersuchungen mit der Ultraschallmethode führen an, dass die

Quellbarkeit der Fasern mit der Faserflexibilität, bzw. mit der Nassdehnung des Papiers korreliert (Gabriel, 1999). Andere Untersuchungen mit der Ultraschallmethode zeigen keine einheitliche Proportionalität der Faservariation und der anderen Bestandteile zur Flüssigkeitsaufnahme (Daun, 2005).

Geringe Flüssigkeitsaufnahme wie im Druckvorgang verändert schon die Porendurchmesser (Xiang, et al., 2003), wobei die Verteilung der Druckfarbe nicht homogen, sondern stark an die lokale Porengröße und Farbaufnahme gekoppelt ist.

Die lokale Porengeometrie ist damit ein wesentlicher Faktor für den Flüssigkeitstransport in das Papier.

Die Flüssigkeitsaufnahme lässt sich in folgenden naturwissenschaftlichen Modellen darstellen:

- Kapillarpenetration durch die Benetzung der Porenoberfläche
- Permeabilität der Papieroberfläche
- Diffusion in die Porenoberfläche
- Zusammensetzung der transportierten Flüssigkeit

Der Flüssigkeitstransport ist sowohl in theoretischen Ansätzen für Pigmentsysteme (Schoelkopf, et al., 2003), als auch in praktischen Beispielen wie der Druckschärfe bei Flexodruck (Lamminmäki, 2011) untersucht worden. Nach der Beschreibung der Porengeometrie ist die theoretische Kompatibilität der naturwissenschaftlichen Modelle zum Flüssigkeitstransport in ein Kapillarsystem darzustellen. Aus der Betrachtung der theoretischen Modelle kann ihre Gültigkeit für das Substrat Papier bewertet werden. Aus dieser Gültigkeit der Modelle kann ein Messverfahren zu Flüssigkeitsaufnahme definiert werden.

### 3.4.2. Die Kapillarpenetration

Die Kapillarpenetration beschreibt das Verhalten der Flüssigkeiten in einer Kapillare. Flüssigkeiten bewegen sich nur über die Benetzung in der Kapillare, sofern sie nicht durch äußere Kräfte (Druck, Temperatur) bewegt werden. Wenn die Grenzflächenspannung  $\gamma_{ff}$  kleiner ist als die Grenzflächenspannung  $\gamma_{fg}$  darin, entsteht eine kapillare Benetzung (Denesuk, et al., 1993). Diese kapillare Benetzung nach Young erfordert einen inneren Kontaktwinkel zwischen 0-90°, damit die Benetzung positiv ist und die kapillare Saugkraft entsteht. Analog zum Cassie-Baxter-Modell springt der Tropfen von einer Oberfläche zur anderen und bildet damit einen Meniskus. Der kapillare Druck  $P_k$  lässt sich über die Laplace-Formel (de Gennes, et al., 2002) bestimmen, sofern eine zylindrische und geometrisch konstante Kapillare gegeben ist.

Formel 58

$$P_k = \frac{2\gamma_{fl} \cos \theta}{r}$$

Der Transport der Flüssigkeit durch den kapillaren Druck in der Pore kann über die Porenlänge  $l$  voranschreiten bis der Differenzdruck  $\Delta p$  zum Transport aufgebraucht ist. Dieser Ansatz von Hagen-Poiseuille beschreibt die laminare Strömung in einem idealen Rohr (Beitz, et al., 2001). Darin wird der Druckverlust in der laminaren Strömung definiert als:

Formel 59

$$Q = \frac{dV}{dt} = \left( \frac{\pi r^4}{8\eta} \right) \frac{\Delta p}{l}$$

Mit  $Q$  = als die charakteristische Fließrate und  $\eta$  = als die dynamische Viskosität.  $r$  ist der Durchmesser des Rohres. Wenn jedoch eine vertikale Pore die Flüssigkeit einsaugt, so wird die Flüssigkeit steigen, bis die Gravitationskraft den Anstieg stoppt und ein Kraftgleichgewicht entsteht. Dann ist die Höhe  $h$ , die erreicht wird, gleich der Länge  $l$  mit Formel (F60).

**Formel 60**

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p}{h(t)}$$

Die Kombination von F60 und der Laplace-Formel (F58) ergibt:

**Formel 61**

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r\gamma \cos \theta}{4\eta h(t)}$$

Die Integration über die Zeit ergibt:

**Formel 62**

$$\frac{h(t)^2}{t} = \frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta}$$

**Formel 63**

$$h(t) = \sqrt{\left(\frac{r\gamma_{fl} \cos \theta \cdot t}{2\eta}\right)}$$

Dies entspricht der bekannten Lucas-Washburn-Formel (de Gennes, et al., 2002). Damit entspricht diese Formel (F63) exakt den Randbedingungen von Hagen-Poiseuille (F59) und Laplace (F58). Der Ansatz nach Lucas-Washburn gilt damit für zylindrische Kapillare mit glatten Oberflächen und geometrisch konstanten, nicht verbundenen Kapillaren. In Untersuchungen hat sich der Ansatz von Lucas-Washburn für Glaskapillare im Durchmesser von 0,3- 400  $\mu\text{m}$  mit Wasser und Cyclohexan bestätigt (Rye et al. 1996). Für kleinere Durchmesser existiert eine etwas abgewandelte Form der kapillaren Saugkraft nach Bosanquet. Hier werden die Massenträgheit der Flüssigkeit und damit die Reynoldszahl einbezogen (Zhmud, et al., 2000). Die Reynoldszahl definiert den Unterschied von laminarer und turbulenter Strömung und beschreibt die innere Energie einer fließenden Flüssigkeit in Abhängigkeit von Flüssigkeitsträgheit und dynamischer Viskosität. Anders ausgedrückt ist die Reynoldszahl das Verhältnis von Impulsdiffusion und Impulskonvektion in einer laminaren Rohrströmung.

**Formel 64**

$$\text{Re} = \frac{2\rho v r}{\eta}$$

Die Reynoldszahl sagt nur in Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser aus, wie lange die Strömung laminar bleibt und Strömungsstörungen auffängt. Nach Bosanquet (Schoelkopf, 2002) ist dann die kapillare Saugkraft:

#### Formel 65

$$2\Pi r \cos \theta + p_{\varepsilon} \Pi r^2 = 8\Pi r x \frac{dx}{dt} + \frac{d}{dt} \left( \Pi r^2 \rho x \frac{dx}{dt} \right)$$

Hier kommt zu dem Laplace-Term der internen Benetzung der äußere Druck  $p_{\varepsilon}$  dazu, der die Flüssigkeit in die Pore drückt. Zusätzlich wird der Term der Flüssigkeitsträgheit in die Gleichung einbezogen. Betrachtet man nach den Umformungen jetzt die Füllung der Kapillarvolumen, so ist bei Lucas-Washburn und Bosanquet (Voraussetzung  $p_{\varepsilon} = 0$ ; und  $t \ll$ ) ein deutlicher Unterschied in den Ansätzen sichtbar. Das gefüllte Porenvolumen  $V_p$  entspricht der kapillaren Füllhöhe  $h$  multipliziert mit der Kapillarfläche  $\pi r^2$  und der Anzahl der Poren  $N_p$  in einem porösen Material. Damit ergibt sich für das flüssigkeitsgefüllte Porenvolumen bei Lucas-Washburn (F66):

#### Formel 66

$$V_p = N_p \Pi r^2 \sqrt{\frac{r \gamma_{f1} \cos \theta \cdot t}{2\eta}}$$

Und bei Bosanquet (F66):

#### Formel 67

$$V_p = N_p \Pi r^2 \sqrt{\frac{2\gamma_{f1} \cos \theta \cdot t^2}{r\rho}}$$

Im Vergleich der beiden Formeln ergibt sich eine schnellere Füllung der kleinen Kapillaren bei Bosanquet und ein größeres Füllvolumen bei den größeren Kapillardurchmessern bei Lucas-Washburn. Das entspricht den Erfahrungen aus der Praxis, da die Füllung der Poren aus den großen Poren in die kleinen Kapillaren bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes hergestellt wird. Beispielsweise hat der Durchmesser für Wasser nach Bosanquet mit  $0,1\mu\text{m}$  die schnellste Füllung (Schoelkopf, 2002). Bei zu kleinen Poren  $\sim 0,01\mu\text{m}$  ist die Oberflächenspannung  $\gamma_{f1}$  zu hoch, um eine Benetzung zu erreichen. In diesen Fällen muss die Oberflächenspannung des Wassers mit Tensiden gesenkt werden (Zhmud, et al., 2000). Die Kapillarpenetration zeigt in der Herleitung den Bezug auf eine einzelne geometrisch konstante Kapillare und ist daher im Porensystem von Papier nicht gültig.

Das alternative naturwissenschaftliche Modell zum Flüssigkeitstransport in einer Porengeometrie ist die Betrachtung der Permeabilität eines Werkstoffes. Mit diesem Modell wird die Flüssigkeitsaufnahme eines Kapillarsystems betrachtet.

### 3.4.3. Die Permeabilität

Die Permeabilität betrachtet nicht den Flüssigkeitstransport in der einzelnen Kapillare, sondern die Summe aller Kapillaren in einem Substrat. Diesen Ansatz zur Durchströmung von einer Kapillare hat Darcy (Busch, et al., 1993) gewählt, um den allgemeinen Fall der Durchströmung eines porösen Körpers zu definieren. Dieser Ansatz gilt für gleichförmige, parallele Röhren. Er wird aber auch bei gleichmäßigen Poren, z.B. in einer Glaskugelschüttung verwendet. Der ideale Fall spiegelt dann die laminare Strömungsgeschwindigkeit  $v$  mit

#### Formel 68

$$v = \frac{Q}{A}$$

Dabei ist  $v$  = Strömungsgeschwindigkeit,  $Q$  = die Fließrate und  $A$  = die durchströmte Fläche. Darcy definiert die Fließrate  $Q$  durch ein poröses Material in Abhängigkeit von der spezifischen Permeabilitätskoeffizienten  $K$ . Der Permeabilitätskoeffizient  $K$  wird durch den Aufbau des Porensystems definiert.

#### Formel 69

$$Q = K \frac{\Delta p}{\eta l} A$$

Mit  $\Delta p$  = hydrostatische Druckdifferenz;  $\eta$  = dynamische Viskosität und  $l$  = die durchströmte Länge. Dabei ergibt sich, dass Darcys Gesetz nur für niedrige Strömungsgeschwindigkeiten, also laminare Strömungen und isotrope, poröse Medien benutzt werden kann. Auch in anderen Fällen von Anisotropie wie bei Erde, Gestein oder Baustoffen wird nur ein statistisches Mittel abgeschätzt, da sich  $K$  lokal immer wieder ändert (Göbel, 2006).

#### Formel 70

$$\text{mit } k_f = K \frac{\rho_f g}{\eta_f}$$

Der Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$  bezeichnet die Durchlässigkeit eines inhomogenen Körpers wie beispielsweise Boden oder Felsen und umfasst alle lokalen Permeabilitätskoeffizienten, Benetzungstörungen und Porendurchmesser, die sich in dem gesamten Porenmaterial befinden und empirisch bestimmt werden müssen (Hölting, et al., 2005). Bei turbulenten Strömungen muss die Gleichung ergänzt werden zur Forchheimer Gleichung (Kolmogorov, 1991).

#### Formel 71

$$-\frac{\Delta p}{dx} = \frac{\eta}{k_1} v + \frac{\rho}{k_2} v^2$$

Bei anisotropen, ungleichmäßigen Poren ist die turbulente Strömung durch die Randbedingungen als gegeben zu betrachten. Im Gleichungssystem nach Navier-Stokes ist die Reibkraft an der Kapillarwand  $F_R$ , die Druckkraft  $F_p$  und die Gravitationskraft  $F_g$  in einem Gleichungsfeld zu bestimmen (Hahn, 2008).

#### Formel 72

$$\begin{aligned} dF_R &= \eta \Delta v dV \\ dF_p &= -\nabla p dV \\ dF_g &= \rho g dV \end{aligned}$$

Zusammengefasst ergibt sich eine sehr komplexe Gleichung mit Nablaoperatoren, welche die lokalen Strömungszustände im Einzelnen erfasst.

#### Formel 73

$$\rho \left( \frac{d}{dt} + (v \cdot \nabla) \right) v = -\nabla p + \rho g + \eta \Delta v$$

Das ist mathematisch nur noch numerisch zu lösen und wird aufgrund der hohen Komplexität an dieser Stelle nicht weiter verfolgt. Die mathematische Darstellung der Papierporen in der Permeabilität führt an dieser Stelle nicht weiter. Eine der wesentlichen Grundlagen der Permeabilität ist die Betrachtung der ähnlichen Porenängen und Porengeometrien in einem flüssigkeits-gesättigten Zustand. Obwohl dieser Zustand für Papier nicht gilt, soll doch das wissenschaftliche Modell an dieser Stelle betrachtet werden.

### 3.4.3.1. Bestimmung der Permeabilität im gesättigten Zustand

Bei anisotropen Systemen macht es mehr Sinn, die realen Systeme als Variation über eine gemittelte Kapillarlänge zu betrachten (Middendorf, 2000). Im folgenden Ansatz löst sich Kozeny-Carman von dem System der runden, parallelen Röhren und betrachtet beliebig geformte Kapillare. Sofern die Variation nicht zu weit von den Mittelwerten abweicht, lassen sich auf diese Weise sehr gut poröse Materialien betrachten. Bei der Bestimmung von Porenräumen, die verbundene Systeme zeigen, wird zwischen genutzten (durchgängigen) Porenräumen und absoluten Porenräumen unterschieden. Beim Flüssigkeitstransport durch Gestein bei der Petrochemie oder bei Wassertransport durch Sandstein wird die Permeabilität des Materials mit dem Nutzporenraum also den durchgängigen Poren gleichgesetzt (Busch, et al., 1993).

Ausgehend vom Gesetz nach Hagen-Poiseuille gilt:

Formel 74

$$v = \frac{r^2 \cdot \Delta p}{8\eta l}$$

Die lineare Gleichung geht aber davon aus, dass der Porenradius  $r$  und der Kapillardruck konstant sind. Weitere Einflüsse wie Einlaufquerschnitt, Strömung und chemische Wechselwirkungen werden vernachlässigt. Bei nicht kreisförmigen Kapillaren, die einen gemeinsamen Porenraum bilden, ist eine Angabe des Kreisradius nicht mehr sinnvoll.

Damit kann die Formel allgemein ausgedrückt werden als:

Formel 75

$$v_e = \frac{\bar{r}^2 \cdot \Delta p}{k_0 \cdot \eta l}$$

Hier beschreibt  $\bar{r}$  den hydraulischen Radius und  $k_0$  einen Korrekturfaktor, der von der Form der Kapillare abhängt. Der hydraulische Radius  $\bar{r}$  ist definiert als das Verhältnis der Fläche des Querschnitts  $A^K$  der Kapillare zum Umfang der Kapillare  $U^K$ . Unter Einbeziehung der Kapillarlänge  $l$  entspricht die definierte Porenoberfläche  $A_0$  dem Verhältnis des Kapillarvolumens zur Oberfläche der Kapillaren.

Formel 76

$$\bar{r} = \frac{A^K}{U^K}$$

Dieses Verhältnis ist technisch über die Dichte des porösen Materials und eine Oberflächenbestimmung wie das genannte BET Verfahren möglich. Damit definiert Kozeny

(Konzeny, 1927) den Einfluss der nicht kreisförmigen Poren. Der geometrische Korrekturfaktor  $k_0$  beträgt für Basisgeometrien (Carman, 1937):

- 1,67 beim gleichseitigen Dreieck
- 2 bei Kreisform
- 3,0 beim ebenen Spalt.

Grundsätzlich lassen sich nach diesem Ansatz auch komplexere Porenquerschnitte berechnen. Nach Konzeny kann nun die Strömung bei einer porösen Platte mit der Dicke  $L$  zu einer spezifischen Strömungsgeschwindigkeit  $v_e$  umgeformt werden.

Formel 77

$$v_e = \frac{v \cdot L_e}{\varepsilon \cdot L}$$

Mit  $\varepsilon$  = der Porosität der Platte und  $L_e$  = die wahre Kapillarlänge. Wird dieses nun in die Gleichung (F74) eingesetzt, ergibt sich daraus:

Formel 78

$$v = \left( \frac{L}{L_e} \right)^2 \cdot \frac{r^2 \varepsilon}{k_0} \cdot \frac{\Delta p}{\eta L}$$

Weil das Verhältnis der realen Kapillarlänge  $\frac{L_e}{L}$  und dem Korrekturfaktor  $k_0$  nicht getrennt bestimmt werden kann, ergibt sich der Korrekturfaktor  $k$ :

Formel 79

$$k = k_0 \left( \frac{L_e}{L} \right)^2$$

Durch Einsetzen von F78 in F79 ergibt sich:

Formel 80

$$v = \frac{s^2 \varepsilon}{k \eta} \cdot \frac{\Delta p}{L}$$

Die Strecke  $s$  ersetzt den Radius  $\bar{r}$  für nicht kreisförmige Kapillare. Konzeny stellte empirische Versuche mit durchströmten Partikeln an, deren Form durch eine definierte Oberfläche  $A_0$  [cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>] dargestellt werden kann. Daraus ergaben sich für diese porösen Schichten und den hydraulischen Radius  $\bar{r}$ .

Formel 81

$$\bar{r} = \frac{\text{Porenvolumen}}{\text{Partikeloberfläche}} = \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon) \cdot A_0}$$

Experimentelle Untersuchungen an vielen Variationen von Partikeln haben ergeben, dass dieser Ansatz mit einem Korrekturfaktor von  $k=5$  zutrifft. Diese Formel ist als Kozenys Gesetz bekannt (Carman, 1937; Gaspar, et al., 2000).

Carman erweitert diesen Ansatz mit

Formel 82

$$\bar{r} = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon) \cdot S_0} = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon) \rho_1 A_1}$$

Mit  $\rho_1$ = Materialdichte in  $[\text{g}/\text{cm}^3]$  und  $A_1$  = spezifische Oberfläche in  $[\text{cm}^2/\text{g}]$ . Diese Methode ist weitgehend untersucht und wird industriell verwendet. Beispielsweise kann der Durchmesser von Zellulosefasern bestimmt werden, in dem ein Blatt gebildet wird und die Wasserpermeabilität gemessen wird. Nun ändert sich der Faserdurchmesser durch die Wasseraufnahme und das Fasergewicht des Blattes in der Faserquellung. Die Dichte  $\rho_1$  ist unbekannt und  $\varepsilon$  kann nicht bestimmt werden. Das Gewicht  $B$  in  $\text{g}/\text{cm}^3$  kann gewogen werden, allerdings unterliegt es einer zeitlichen Veränderung. Also gilt:

Formel 83

$$(1-\varepsilon) = \frac{B}{\rho_1}$$

Damit gilt:

Formel 84

$$s = \frac{\left(1 - \frac{B}{\rho_1}\right)}{BA_1} \text{ und}$$

Formel 85

$$v = \frac{\left(1 - \frac{B}{\rho_1}\right)^3}{5B^2 A_1^2} \cdot \frac{\Delta p}{\eta L}$$

Wenn nun  $\rho_1$  und  $A_1$  unbekannt sind, kann  $B$  durch Druck oder Trocknung variiert werden und so eine graphische Beziehung hergestellt werden.

Solange die Strömung laminar ist, gilt Hagen-Poiseuille und damit:

Formel 86

$$v = k \frac{\Delta p}{8\eta L}$$

Der Proportionalitätsfaktor  $k$  entspricht der charakteristischen Permeabilität des porösen Mediums und schließt damit alle Randbedingungen ein. Durch Vergleich von F86 mit F80 erhält man die Gleichung F87, wobei  $k_c$  ein empirischer Korrekturfaktor ist.

#### Formel 87

$$k = \frac{s^2 \cdot \varepsilon}{k_c}$$

Carman (Carman, 1937) erweitert den Ansatz von Konzeny dahingehend, dass das Fluid an den Wänden adsorbiert wird und die Fließgeschwindigkeit in erster Linie durch die Viskosität beschränkt ist. Carman begrenzt den Ansatz auf ein Modell bei dem:

- alle Poren durchgängig sind
- eine gleichmäßige Verteilung der Poren
- die Poren einigermäßen gleichmäßig sind
- die Porosität nicht zu hoch ist
- Diffusion und Oberflächeneffekte ( Benetzung) vernachlässigbar bzw. nicht vorhanden sind.

Speziell die Flockulation und thixotrope Kartenhausstrukturen funktionieren laut Carmans in dem Konzeny-Carman-Ansatz nicht, sondern nur bei dicht gepackten Systemen, bei denen keine Interaktion zwischen Flüssigkeit und Materialbestandteilen vorliegt. Daher wird der Konzeny –Carman-Ansatz in reinen Pigmentstrichen verwendet (Schoelkopf, et al., 2003).

Carman erweitert jetzt dieser Ansatz der Permeabilität durch die Korrektur der Porenlänge in realeren Systemen durch einen Krümmungsfaktor  $K_T$  (Kapillartorsion)

#### Formel 88

$$K = \frac{\varepsilon r^2}{8K_T}$$

Aus dem ganzen Konzeny-Carman-Ansatz wird deutlich, dass die Reibungsverluste der Flüssigkeit eine wesentliche Rolle spielen, da die Korrekturfaktoren zum realen Flüssigkeitstransport  $k_0$  (F78),  $k_c$  (F87) und  $K_T$  (F88) immer im Nenner stehen (Middendorf, 2000). Die empirischen Korrekturfaktoren verkleinern den theoretisch berechneten Wert.

Mikroskopische Untersuchungen an Sandstein haben gezeigt, dass der Krümmungsfaktor  $K_T$  als eine Verlängerung der Länge  $l$  auch in gleichmäßigen Porensystemen gegeben ist. Diese Untersuchungen bei Sandstein zeigen, dass die BET- Oberfläche nicht mit der berechneten Permeabilität übereinstimmt, sondern dass mit einem Faktor von  $\sim 3$  bei der Kapillarverlängerung in Sandstein gerechnet werden muss (Krus, 1995). Die Permeabilität nach Darcy und dem Konzeny-Carman-Ansatz ergaben dabei eine gute Übereinstimmung bei der Einführung der Kapillarverlängerung durch die Kapillartorsion. Die Ergebnisse zeigen auch, dass es sich hier um vollständig gefüllte Systeme mit unveränderlicher Permeabilität handelt. Insbesondere wenn das statistische Mittel der hydraulischen Porendurchmesser nicht äquivalent ist, gilt die Konzeny-Carman-Beziehung nicht (Digilov, 2008). Damit ist anhand dieser Modelle deutlich, dass Papier diese Voraussetzungen nicht erfüllt, obwohl die Konzeny-Carman-Beziehung auch für Papier zitiert wird (Hoyland, 1976; Stumm, 2007). Insbesondere der gesättigte Zustand des Papiers gilt nur für den Sonderfall der Imprägnierung, in den meisten technischen Verwendungen werden die Porenvolumen nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Damit müssen die naturwissenschaftlichen Modelle zum Füllungsgrad betrachtet werden.

### 3.4.3.2. Füllgrad der Poren

Die vollständige Füllung der Poren mit Flüssigkeit ist notwendig, um Darcys Gesetz zu erfüllen. Bei der Beschichtung von Papier ist jedoch das Porensystem meist nicht komplett

gefüllt, also kann nicht von einer stetigen, laminaren Strömung gesprochen werden. Die Abwesenheit von Gas/Flüssigkeits-Grenzflächen ist nicht gegeben. Quantitative Befüllraten sind mathematisch nur komplex zu beschreiben (Nguyen, 1985). Beispielsweise muss eine eindimensionale Betrachtung die Ableitung des Befüllgrades  $\sigma$  beinhalten.

Formel 89

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_t} = \frac{\sigma}{\sigma_x} \left( D_F(s) \frac{\sigma_s}{\sigma_x} \right)$$

mit dem Diffusionsfaktor  $D_F(s)$

Formel 90

$$D_F(s) = \frac{Q}{\eta} \left( \frac{dp^k}{ds} \right) \varepsilon$$

Mit  $Q$  = Fließrate,  $\varepsilon$  = Porosität der Probe,  $\eta$  = dynamische Viskosität,  $dp^k$  = kapillare Druck. In einer dreidimensionalen Betrachtung ist die Formel F87 viel zu komplex, um damit eine inhomogene Probe über den gesamten Bereich zu berechnen. Ausführliche Betrachtungen von einem teilgefüllten Porensystem wurden bereits diskutiert (Middendorf, 2000). Der Rückgang der Permeabilität durch eine Sättigungsabnahme wird in verschiedenen Modellen mathematisch beschrieben (Wyllie, et al., 1958). Für Papier gilt also diese veränderte Permeabilität bei nicht gesättigten Systemen.

Als Sonderfall gilt der Flüssigkeitstransport durch die Dampfdiffusion, da in diesem Fall durch die Dampfkondensation die Oberflächenspannung der Kapillarwand verändert wird.

### 3.4.4. Der Flüssigkeitstransport durch Dampfdiffusion

Der Flüssigkeitstransport durch Dampfdiffusion ist ein weiterer physikalischer Transport in das Kapillarsystem. Das Speichervolumen von Papier liegt überwiegend höher als die angebotene Flüssigkeitsmenge. Wie in Kapitel 2 bereits gesagt, liegen die Flüssigkeitsmengen bei der Beschichtung zwischen 0,5 – 20g/m<sup>2</sup> Papier. In den nur teilweise gefüllten Poren und beim Beschichtungsvorgang werden Moleküle durch Diffusion transportiert, welche als Flüssigkeitsfilm oder als Kapillartropfen an der Kapillaroberfläche adsorbieren. Dieser Flüssigkeitsfilm aus der Adsorption ist wesentlich, da eine Molekülebene die Adhäsionskräfte der Benetzung an der Grenzfläche fest/flüssig  $\gamma_{fl}$  verändert. Die Kondensation von Dampf an die Porenoberfläche, also die kapillare Kondensation, ist in der Kelvin-Formel (Butt, et al., 2003) definiert.

Formel 91

$$P = P_g \exp \frac{2V_L \gamma_{fl} \cos \theta}{rRT}$$

Dabei ist  $P$  = Partialdruck,  $r$  = Radius,  $P_g$  = Gasdruck,  $V_L$  = molare Volumen,  $\gamma_{fl}$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit,  $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur.

Die Kapillarkondensation entsteht nur, wenn der Kontaktwinkel  $\cos \Theta > 0$  ist. Sie erreicht ihr Maximum, wenn  $\cos \Theta = 1$ , also bei vollständiger Benetzung der Oberfläche mit der Flüssigkeit. Zur Betrachtung der Dampfdiffusion bei anisotropen porösen Materialien liegen bisher nur Untersuchungen aus der Baustoffindustrie vor.

Die Baustoffindustrie unterscheidet den Feuchtetransport in kapillarporösen, mineralischen Baustoffen folgendermaßen (Krus, 1995):

- Sorptionsfeuchtebereich
- Kapillarwasserbereich
- Übersättigungsbereich

Der Sorptionsfeuchtebereich wird durch die Anlagerung von Wassermolekülen aus der Luft definiert. Ausgehend von der Hygroskopie, also der Wasseranlagerung wie sie bereits bei der Benetzung besprochen worden ist, bildet sich eine monomolekulare oder sogar mehrlagige Molekülschicht auf der Porenoberfläche. Es entsteht ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und dem Adsorptionsfilm. Die Menge des angelagerten Wassers und der relativen Luftfeuchtigkeit wird durch eine Sorptionsisotherme charakterisiert.

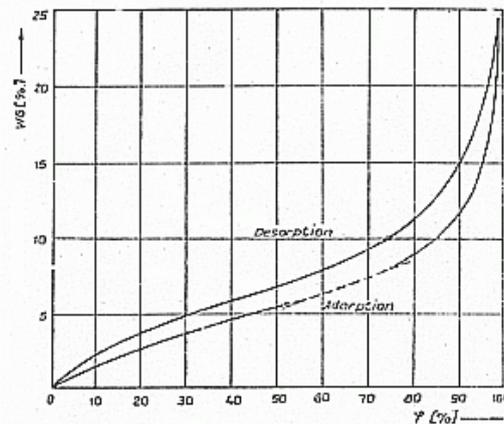


Abbildung 19: Sorptionsisotherme von Papier (Scharnow, et al., 1990)

Wie in der Abbildung 19 zu sehen ist, unterscheidet sich die Adsorptionskurve von der Desorptionskurve durch eine Hysterese. Der Hysterese-Effekt wird auf Benetzungseigenschaften und Porengeometrien zurückgeführt (Cohan, 1944). Nach Cohan hat die Temperatur in diesem Fall einen höheren Einfluss auf die Sorption.

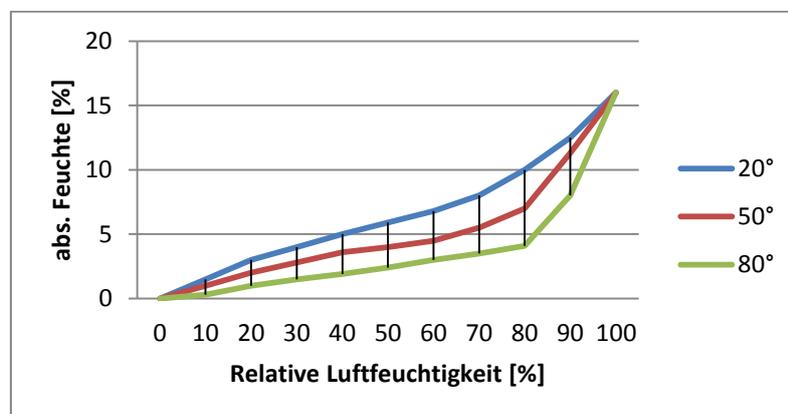


Abbildung 20: Sorptionsisotherme in Abhängigkeit von der Temperatur (Fogra, 2012)

Der untere Bereich der Sorptionskurve (bis ca. 15%) wird durch die monomolekulare Oberflächenbelegung wie beim BET-Verfahren dargestellt. Durch die Anlagerung von Wassermolekülen entsteht ein Sorbatfilm, der mit steigender Feuchtigkeit zunimmt. Die Belegung durch Lagen aus Molekülen endet etwa bei 50% relativer Feuchte. Der danach folgende ansteigende Bereich, wie in Abbildung 20 sichtbar, wird der Kapillarkondensation zugeschrieben (Krus, 1995).

Unter der Kapillarkondensation versteht man einen Niederschlag der Feuchtigkeit unterhalb des Taupunktes. Wenn die Oberfläche in den Kapillaren so klein ist, dass sich die Moleküle mehr berühren, kommt es zu einem Übergang der gasförmigen in die flüssige Phase. Normalerweise tritt dies erst bei Porenradien von 2-200nm auf und kann über das Kelvin-Thomson-Gesetz auf den Meniskus einer Flüssigkeit in der Kapillare zurückgeführt werden.

Diese Beziehung gibt den Porenradius an bis zu dem die Kapillare durch die Kondensation gefüllt werden (Kießl, et al., 1980).

Bei relativen Luftfeuchtigkeiten über 95% steigt die Sorptionskurve stark an, weil sich das Substrat bis zur Sättigung mit Wasser vollsaugt. Es gibt aber kein Messverfahren, um das freie Wasser in den Poren zu bestimmen (Krus, 1995). Die Hygroskopie, also die Fähigkeit Wassermoleküle zu adsorbieren, steuert den Mechanismus des Aufbaus eines Kapillarwasserbereiches. In der Abbildung 21 ist der Feuchtetransport durch Diffusion in kapillarporösen Baustoffen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

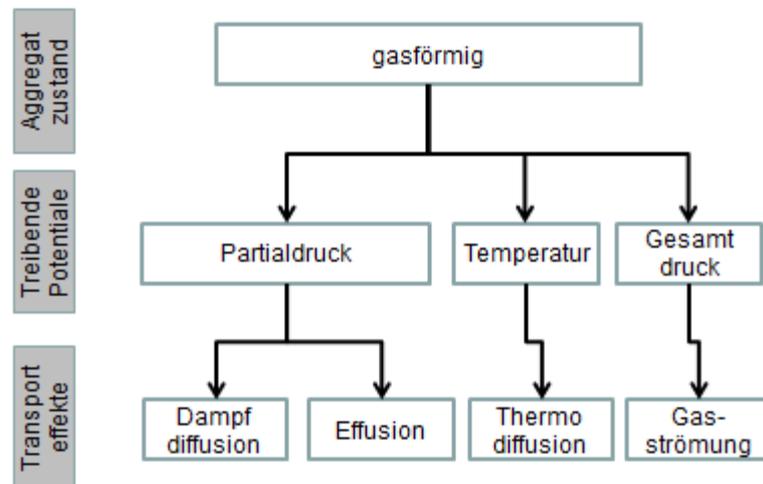


Abbildung 21: Flüssigkeitstransport in Baustoffen (Krus, 1995)

Der Feuchtetransport bei der Aufnahme von Flüssigkeiten ist also zusätzlich durch eine voraneilende Feuchtigkeitsadsorption in den Kapillaren gekennzeichnet, da vor allem durch die thermische Trocknung ein Teil der Flüssigkeit verdunstet. Diese Transportvorgänge in Abbildung 20 teilen sich auf in:

- Effusion: Die Knudsen'sche Molekularbewegung erzeugt einen Materialtransport
- Dampfdiffusion als Durchgang durch ein poröses Material
- Thermodiffusion durch Temperaturunterschiede
- Gasströmung aus dem Konzentrationsausgleich der Gase.

In der Bauphysik hat sich die DIN 52615 etabliert, nach der ein fester Diffusionswiderstand einer Materialschicht ermittelt wird. Versuche haben gezeigt, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit mit steigender Luftfeuchtigkeit ansteigt (Krus, 1995). Es wird in der Baustoffliteratur jedoch darüber diskutiert, welche Ursachen dem Absinken des Dampfdiffusionswiderstandes zugrunde liegen. Bei stark verengten Porenwickeln, wie sie in der trockenen Streichfarbe bei Papier nachgewiesen sind (Byholm, et al., 2006), kann es vermehrt zu Wasserinseln mit einem entsprechenden Transportmechanismus kommen. Nach verschiedenen Untersuchungen kann dies Auswirkungen auf das Materialgefüge haben, da die Wasserstoffbrücken aus der Adhäsion unter Anlagerung von Wasser zerstört werden können. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur für Faserbeton nachgewiesen (Krus, 1995). Die Flüssigkeitsmenge der Feuchtediffusion ist nicht groß, aber die Anlagerung von Wassermolekülen an der Porenoberfläche ändert die Benetzbarkeit in den Poren und beeinflusst die Kapillarpenetration. Die Kapillarkondensation kann zu Flüssigkeitswickeln führen, die als teilgefüllte Poren die Permeabilität reduzieren.

### 3.4.5. Die physikalischen Größen der Flüssigkeiten

Bei der Betrachtung des Flüssigkeitstransportes im Papier müssen auch die verwendeten Flüssigkeiten betrachtet werden. Bei der Betrachtung von Flüssigkeitsgemischen werden sehr unterschiedliche Beziehungen definiert. Die Dichte  $\rho$  ist bei einer reinen Flüssigkeit durch Spindeln o.ä. bestimmbar, bei Gemischen wird von einer mathematischen Mittelung der einzelnen Dichten ausgegangen. Damit ergibt sich die Dichte eines Flüssigkeitsgemisches aus reinen Flüssigkeiten aus:

Formel 92

$$\rho = \frac{\sum \rho_i V_i}{V}$$

Allerdings wissen wir aus der Papierchromatographie, dass sich die Flüssigkeiten im Papier entmischen, die Flüssigkeitsgemische im Transport im Papier nicht stabil sind. Damit ergibt sich die Dichte des Gemisches als ein temporärer Zustand an einer spezifischen Position.

Formel 93

$$\frac{d\rho}{dx} = \left( \frac{\sum \rho_i V_i}{V} \right)_{T,P}$$

Wenn die Formel (F93) als dreidimensionales System aufgestellt wird, so entsteht eine Matrix mit Nabla Operatoren, die numerisch nur für den lokalen Einzelfall gelöst werden kann. Die technischen Flüssigkeiten sind überwiegend Dispersionen und keine reinen Flüssigkeiten. Die Ermittlung der dynamischen Viskosität  $\eta$  ist in verdünnten Dispersionen mit der Einsteinformel berechenbar (Töpel, 2004).

Formel 94

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5V_\phi)$$

Mit  $\eta_0$  =, Viskosität des Lösemittels, Volumenfraktion  $V_\phi$  = der Anteil an dispergierten Teilchen. Die Einsteinformel gilt nicht mehr für Systeme bei denen die Konzentration der Teilchen so groß wird, dass es zu Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Teilchen kommt. Damit gilt sie nur für eine Konzentration von  $V_\phi < 0,05$  bei sphärischen Teilchen (Töpel, 2004). Dieser Wert wird bei den Beschichtungsmassen und Druckfarben i.d.R. überschritten. Es handelt sich in den meisten Fällen um vielschichtige Systeme mit Bindemitteln, Dispergiernmitteln und Pigmenten. Die Grenzkonzentration  $V_\phi = 0,05$  wird durch die Verteilung des Lösemittels im ungesättigten Papier eigentlich sofort erreicht. Damit unterliegt aber die dynamische Viskosität ebenfalls einer zeitlichen Änderung und müsste in eine Gleichung  $d\eta/dt$  überführt werden.

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit von der Temperatur wurde bereits erwähnt. Szyskowski (Meissner, et al., 1949) stellt eine Klassifizierung der Oberflächenspannung je nach Konzentration der gelösten Stoffe und ihrer chemischen Zusammensetzung auf. Diese Auswirkungen der Oberflächenspannung müssten in die theoretischen Überlegungen der Kapillarpenetration und in die Benetzbarkeit einfließen.

### 3.4.6. Zusammenfassung der Flüssigkeitsaufnahme im Papier

Die Flüssigkeitsaufnahme im Papier zeigt sich als Kombination von verschiedenen Mechanismen mit physikalisch unterschiedlich definierten Voraussetzungen. Die Modellvorstellungen der Kapillarpenetration beruhen auf dem Modell der Benetzbarkeit der

Flüssigkeit auf der Porenoberfläche bei geometrisch und zeitlich konstanten Kapillaren. Ansätze aus der Petrochemie von Blunt (Blunt, et al., 1995) zeigen die Komplexität der Kapillarpenetration bei benetzenden und nicht benetzenden Flüssigkeiten. Die Permeabilität von durchströmten Körpern bei den Ansätzen von Darcy und Hagen-Poiseuille gelten nur bei vollständig gefüllten Kapillaren. Die Permeabilität nimmt bei nur teilweise gefüllten Kapillaren deutlich ab.

Die Flüssigkeitsaufnahme wird nicht nur durch die Permeabilität und die Kapillarpenetration, sondern auch durch die Dampfdiffusion beeinflusst. In der Baustoffindustrie gibt es umfassende Untersuchungen über die Dampfdiffusion in Porenbeton (Kießl, et al., 1976). Diese Diffusion beeinflusst durch die Kapillarkondensation die Benetzbarkeit an der Porenoberfläche. Der Einfluss der Diffusion auf die quellbaren Papierbestandteile verändert den Flüssigkeitstransport durch die Änderung der Porengeometrie. In realen Systemen wie Sandstein zeigt sich, dass die empirisch bestimmte Kapillarlänge bis zum Dreifachen vom berechneten Idealzustand abweicht. Die Korrekturfaktoren nach dem Konzeny-Carman-Ansatz reduzieren den Flüssigkeitstransport. Der Konzeny-Carman-Ansatz basiert auf dem Ansatz von Hagen-Poiseuille und hat damit als Voraussetzung ein komplett gefülltes Porensystem. Bei der Entwässerung von Fasersuspensionen kann das Modell verwendet werden, aber nicht bei dem ungesättigten Flüssigkeitstransport in der Papierbeschichtung.

Die verwendeten Beschichtungsflüssigkeiten unterscheiden sich durch ihren Festkörpergehalt deutlich von reinen Messflüssigkeiten. Es handelt sich bei fast allen Beschichtungen um Dispersionen, bei denen die molekulare Wechselwirkung und die lokale Konzentration einen Einfluss auf den Flüssigkeitstransport haben.

Insgesamt sind die Modelle des Flüssigkeitstransportes in poröse Systeme auf Papier nicht übertragbar. Die mathematischen Ansätze benötigen ideale Bedingungen für die Modellierung des Flüssigkeitstransportes, um handhabbar zu sein. Daher ist es sinnvoll, Papier messtechnisch als einen anisotropen, elastischen, porösen Körper zu betrachten, ohne die mathematisch sehr komplexe Übertragung der Modelle des Flüssigkeitstransportes auf Papier durchzuführen. Middendorf (Middendorf, 2000) zeigt, dass die exakte mathematische Betrachtung eine Vielzahl von Vereinfachungen benötigt, welche von der technische Realität der Wertschöpfungskette deutlich abweichen.

Die Besonderheit im materialwissenschaftlichen Ansatz ist es, die Flüssigkeitsaufnahme nicht in Kapillarpenetration, Permeabilität und Diffusion zu unterscheiden, sondern die Gesamtheit der Flüssigkeitsaufnahme dynamisch zu betrachten. Damit ist die theoretische Kompatibilität der Werkstoffgesetze nicht erfüllt. Die Analogie zum Reibbeiwert  $\mu$  ist gegeben, da die zahlreichen genannten Untersuchungen industriell verwendbare Messergebnisse der Flüssigkeitsaufnahme aufzeigen. Die dynamische Flüssigkeitsaufnahme durch die Oberfläche des gesamten Systems Papier ist technisch am besten darzustellen. Es gilt eine messtechnisch sinnvolle, möglichst große Fläche mit Flüssigkeit zu beaufschlagen, um einen verwertbaren Mittelwert zu erhalten. Untersuchungen zum Flexodruck (Xiang, et al., 2003) haben allerdings gezeigt, dass die lokale Variation der Flüssigkeitsaufnahme ebenfalls eine wesentliche Einflussgröße für die Papierverarbeitung darstellt.

Damit ergeben sich für die Praxis folgende Überlegungen:

- Messtechnisch wird die gesamte Flüssigkeitsaufnahme in das Papier betrachtet.
- Eine statistisch sinnvolle Messfläche wird ausgewählt.
- Lokale Variationen sind in möglichst feinen Abstufungen messtechnisch zu erfassen.
- Materialpaarungen mit verschiedenen Flüssigkeiten sollten in der Messung verwendet werden, um spezifische Wechselwirkungen darzustellen.
- Dynamische Messungen zur Bestimmung unterschiedlicher Zustände werden benötigt, um zeitliche Unterschiede in der Flüssigkeitsaufnahme zu erfassen.

Messtechnisch kann also nur eine Materialkombination zwischen einer Flüssigkeit und einem anisotropen, elastischen, porösen System betrachtet werden, in dem ein statistisches Mittel und eine lokale Abweichung betrachtet wird. Die Probenahme und die Probenmenge sollten eine hinreichende Reproduzierbarkeit und gleichzeitig eine sinnvolle Handhabbarkeit haben.

Die Betrachtung der theoretischen Grundlagen im materialwissenschaftlichen Ansatz zeigt, dass die Papieroberfläche nicht mit einem einzelnen Messwert ausreichend charakterisiert werden kann. Vor der Auswahl der Messverfahren wird die theoretische Betrachtung ausgewertet, um die Einflussgrößen auf die Materialpaarung in der Papierbeschichtung zusammenzufassen. Mit der Konkretisierung des technischen Modells Papieroberfläche und dessen Einflussgrößen kann eine Auswahl von Messsystemen und Messgeräten vorgenommen werden.

#### **4. Schlussfolgerung aus den theoretischen Betrachtungen**

Papier als Substrat für unterschiedliche Beschichtungsvorgänge stellt sich materialwissenschaftlich als anisotropes, inhomogenes, elastisches, poröses Verbundmaterial dar. Die Rohstoffzusammensetzung und die sich daraus ergebenden Mikrostrukturen sind vielfältig, und abhängig von der jeweiligen Papiersorte. Die Veränderungen im Papier durch chemische und physikalische Einflüsse definieren Papier als ein zeitlich veränderliches Material. Ein Modell für alle möglichen Variationen bedarf so großer Vereinfachung, dass die Kompatibilität für alle physikalischen Zustände aus den Werkstoffgesetzen nicht erfüllbar ist.

In der Materialwissenschaft sind schon häufiger technische Kennwerte aus der empirischen Erfahrung definiert worden, obwohl die physikalische Kompatibilität aus den Modellen nicht erfüllbar war. Die Forderung einer Handhabbarkeit aufgrund sehr komplexer theoretischer Ansätze in der Tribologie ist beim Reibbeiwert  $\mu$  nicht erfüllt. Trotzdem hat sich die einfache Bestimmung des Reibbeiwertes im technischen Prozessablauf als ein wichtiger Parameter gezeigt, der in der Prozess- und Produktoptimierung erfolgreich verwendet wird.

Der Wertschöpfungsprozess nach der Papierherstellung ist sehr vielfältig und lässt sich aus materialwissenschaftlicher Sicht auf die beiden wesentlichen Zustandsänderungen Fügen und Formen vereinfachen. Fügen umfasst alle Prozessschritte, welche die Adhäsion von weiteren Materialschichten auf das Fasergefüge des Basispapiers beschreibt. Mehrlagige Faservliese wie beim Faltschachtelkarton werden in dieser Arbeit zum Basispapier gezählt. Inline-Streichen und Oberflächenleimung gehören zur formlosen Beschichtung. Das Fügen von bahnförmigen Materialien wird in dieser Arbeit als Sonderfall des Beschichtens definiert, da durch Druck und Temperatur ein minimaler Materialfluss an der Oberfläche entsteht. Die Imprägnierung von Papier ist eine vollständige Beschichtung in den inneren Porenraum, Drucken und Kleben sind eine partielle Beschichtung der Oberfläche. In den verschiedenen Beschichtungsvariationen ergibt sich eine Vielzahl von spezifischen Flüssigkeits- Substrat-Materialpaarungen, welche ein breites Spektrum an chemisch-physikalischen Variationen darstellen.

Das Fügen als Aufbringen einer fest haftenden Schicht ist über die Adhäsionsmodelle darstellbar. Bei den Adhäsionsmodellen wird die zwischenmolekulare Haftung als grundlegender prozesstechnischer Vorgang definiert. Zur Prüfung der physikalischen Kompatibilität sind die Modelle der Adhäsion und der daraus abgeleiteten, freien Oberflächenenergie betrachtet worden. In heute überwiegend genutzten Modellen wird die reversible Adhäsionsarbeit als Grundlage zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie herangezogen, obwohl es weitere Adhäsionsmechanismen gibt. Die reversible Adhäsionsarbeit bezieht sich auf die lokal unspezifischen zwischenmolekularen Kräfte und

die spezifischen, reversiblen Lewis-Säure-Base-Kräfte. Die empirischen Erfahrungen der Haftungsverbesserung der Coronabehandlung in der Druckpraxis werden durch die Aufspaltung dieser Adhäsionskräfte in disperse und polare Kräfte erklärt. Das Modell der polaren und dispersen Adhäsionskräfte ist auf die unterschiedlichen Materialpaarungen zwischen Papiersubstrat und Beschichtung anwendbar. Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie von Papier in ihren polaren und dispersen Anteilen ist ein wesentlicher Materialparameter.

Die Messung der freien Oberflächenenergie einer Materialoberfläche erfolgt in anderen technischen Prozessen über die Bestimmung des statischen Kontaktwinkels mit verschiedenen, definierten Messflüssigkeiten. Über die mathematische Beziehung nach Owens-Wendt-Kaelble-Rabel (OWKR) können aus den einzelnen Kontaktwinkeln der polare und der disperse Anteil der Oberflächenenergie berechnet werden. Dieses Modell muss bei der Papieroberfläche stark modifiziert werden, da die Inhomogenität, die Rauigkeit, die Permeabilität und die chemisch-physikalische Interaktion mit den Messflüssigkeiten einen Einfluss auf den Kontaktwinkel haben. Damit ist die Forderung der Handhabbarkeit nicht mehr gegeben. Die Kompatibilität der physikalischen Benetzungsmodelle und der Kontaktwinkelbestimmung kann bei der Papieroberfläche nicht zu einem Werkstoffgesetz zusammengefasst werden.

Die Penetration der Messflüssigkeit in das Porensystem lässt sich ebenfalls nicht in den gängigen Modellen darstellen, da die Porengeometrie, die Diffusion und die sich daraus ergebenden, zeitlichen Veränderungen keine physikalische Kompatibilität zulässt. Die Flüssigkeiten in der Papierverarbeitung weichen stark von den physikalischen Modellen und den Messflüssigkeiten ab. Die technischen Flüssigkeitsgemische führen in der Praxis zu lokalen Konzentrationsunterschieden und Unterschieden in der Flüssigkeitsaufnahme. Der Flüssigkeitstransport von technischen Flüssigkeiten kann nicht unabhängig von der Oberflächenbenetzung und der inneren Benetzung bewertet werden.

Bei der vereinfachten Darstellung der Papieroberfläche für den materialwissenschaftlichen Ansatz muss ein allgemein gültiger Ansatz gefunden werden, der für das große Spektrum an Papiersorten und Beschichtungsverfahren gültig ist. Die Vielzahl der Papierqualitäten, die in dieser Arbeit untersucht werden, ist auf die Sorten beschränkt, welche beschichtet werden. Die einheitliche Charakterisierung der Papieroberfläche soll die Produkt- und Prozessoptimierung messtechnisch darstellbar machen und die qualitative Vorhersagbarkeit für den folgenden Beschichtungsprozess verbessern.

Zur einheitlichen Darstellung der unterschiedlichen Messergebnisse muss ein Bewertungssystem eingeführt werden, welches einen Überblick über die Ergebnisse gibt. Insbesondere kleine Änderungen der Rezepturen durch Additive können auf diese Weise zur Entwicklung der Lösungsstrategie dargestellt werden. Die Charakterisierungen der Papieroberfläche in einer Musterserie sind grundsätzlich Vergleichsmessungen. Aus dieser Zusammenfassung ergeben sich folgende Schlussfolgerungen für die Festlegung einer Materialmodells für Papier.

#### **4.1. Die Festlegung des verwendeten Modells**

Der materialwissenschaftliche Ansatz benötigt ein vereinfachtes Modell und eine handhabbaren Messmethodik, um eine Bewertung zu erhalten. In der bisherigen Beschreibung der Wertschöpfungskette ist nachgewiesen worden, dass Papier ein sehr großes Spektrum an Rohstoffen, Rezepturen, Prozessschritten und Zuständen besitzt. Eine Methode komplexe Systemen zu messen stellt die von Zadeh (Kruse, et al., 1993) entwickelte Fuzzy-Logik dar. Die Fuzzy-Logik ist ein interdisziplinäres Gebiet, dessen Grundlagen auf Mengenlehre und Logik aufbauen. Nach der Fuzzy-Logik wird die semantische Bewertung nach der Zugehörigkeit zu einer Gruppe definiert. Ein Material ist gut, wenn es eine eindeutige

Zuordnung zu einer Teilmenge mit definierten Eigenschaften hat. Das Prädikat „gut“ wird als graduelle Zugehörigkeit zu einem Richtwert (Benchmark) definiert. Je näher ein Material mit der gemessenen Einstufung an der Zielvorgabe „gut“ liegt, desto wahrscheinlicher ist es, dass es auch gut ist.

Die Fuzzy-Logik wird es seit zwanzig Jahren erfolgreich in den wissensbasierten Systemen und den Ingenieursdisziplinen angewendet. Eine Modellentwicklung wird nach diesem Ansatz nicht anhand des erreichten Präzisionsgrades, sondern an Gütekriterien wie Vollständigkeit, Adäquatheit, Effizienz und Benutzerfreundlichkeit aufgebaut. Nach der Einteilung der Fuzzy-Logik kann ein Modell, das durch die Einbeziehung systematischer imperfekter Informationen das System komplexitätsreduziert beschreibt, in Bezug auf die Gütekriterien durchaus besser sein, als ein Modell, welches nur präzise Informationen zulässt (Kruse, et al., 1993).

In den vorangegangenen Kapiteln wird Papier als komplexes System betrachtet. Schlussfolgernd aus der Fuzzy-Logik lässt sich das System Papier komplexitätsreduziert beschreiben, in dem die impräzisen Informationen aus der Wertschöpfungskette in messtechnische Werte überführt werden. Daraus wird das neue Modell in Abbildung 34 abgeleitet:



Abbildung 22: Modell Papier als Laminat

Das Modell in Abbildung 22 teilt Papier in folgende Bereiche auf:

- Die materialspezifische Oberfläche, welche mit der Beschichtung in Kontakt tritt.
- Die permeable Platte aus Beschichtung oder Papierstrich.
- Die Faserstruktur, die im Beschichtungsvorgang nie vollständig mit Flüssigkeit gefüllt wird. Nur dieser Anteil wird als Kontinuum betrachtet.

In dieser Arbeit wird die freie Oberflächenenergie der Papieroberfläche untersucht, daher entfällt die Papierunterseite im Modell. Die Betrachtung der Papierrückseite wird als eigene Oberfläche definiert und kann bei Untersuchungen zur Zweiseitigkeit im Vergleich charakterisiert werden.

In dieser Arbeit wird Papier als ein anisotroper, inhomogener, elastischer Verbundwerkstoff, der aus mehreren Lamina zusammengesetzt ist, festgelegt. Die Aufbringung einer fest haftenden Beschichtung erfolgt in einer Applikationsmaschine, deren Randbedingungen die Oberfläche verformt. Die Beschichtungsmasse enthält flüssige Bestandteile, die in die Papieroberfläche eindringen und deren Dämpfe in die Faserstruktur vordringen. Die Wechselwirkung der Flüssigkeit mit der Papieroberfläche lässt sich mit Hilfe von drei Messverfahren charakterisieren:

1. Die Messung der freien Oberflächenenergie durch die Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels. Die Berechnung der polaren und dispersen Bestandteile erfolgt durch die Verwendung von mehreren Messflüssigkeiten und dem mathematische Ansatz nach OWKR.
2. Die Messung der dynamischen Verformung der Oberfläche unter Druck zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche im Applikationsspalt.
3. Die Messung der dynamischen Flüssigkeitsaufnahme in das poröse Substrat.

Nach der Festlegung der Messverfahren muss nun eine sinnvolle, handhabbare Messfläche festgelegt werden.

## 4.2. Bestimmung der Messfläche

Die Inhomogenität der Papieroberfläche erfordert zur Bestimmung eines statistisch stabilen Wertes eine hinreichend große Probenfläche, um lokale Unterschiede über den Mittelwert zu eliminieren. Aufgrund der Auswirkung von lokalen Unterschieden auf die Einheitlichkeit von Beschichtungen benötigt die Charakterisierung der Papieroberfläche eine Differenzierung der Messergebnisse. Diese lokalen Unterschiede sind in Abbildung 23 am Beispiel Drucken dargestellt. In der Drucktechnik ist die Differenzierung bis unterhalb der Sichtbarkeitsgrenze von 100  $\mu\text{m}$  wichtig.

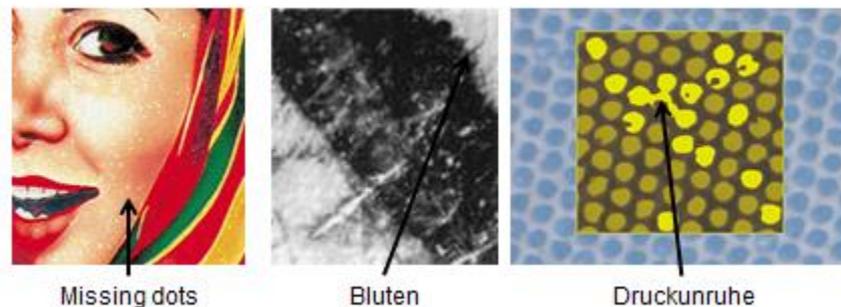


Abbildung 23: Lokale Druckfehler

Die Forderung, statistisch stabil und lokal differenziert zu sein, kann nicht in einem Messschritt erreicht werden.

Die Erfahrungen mit bekannten Messwerten zeigen:

- Wasseraufnahme nach Cobb: Für ungestrichene Papiere verwendet Cobb eine Testfläche 100  $\text{cm}^2$ .
- Ultraschallprüfmethode nach Emtec: Das PDA verwendet eine Testfläche von  $\sim 950\text{mm}^2$ .
- Bristow geht mit dem Bristow-Wheel von einer maximalen Testfläche für gestrichene Papiere von  $\sim 300\text{cm}^2$  aus (Optest, 2013).
- Messfelder im Druckkontrollstreifen beim Offset sind 9-36  $\text{mm}^2$  (Ottersbach, 2008)
- Benetzungstests wie ASTM D-5725-99 bewerten 10 Tropfen bei einer Messfläche von  $\sim 70\text{mm}^2$  (ASTM, 2003).
- Die Baustoffkunde verwendet für die Bestimmung von Dampfdiffusion an einem inhomogenen Probenkörper eine Benetzungsfläche von  $\sim 4000\text{mm}^2$  (Krus, 1995).

Aufgrund dieser Ausgangslage wird in dieser Arbeit eine sinnvolle Messgröße für die Oberflächencharakterisierung von Papier mit 10-100 $\text{cm}^2$  festgelegt. Die lokale Variation bezieht sich minimal auf einen Druckpunkt mit einem Durchmesser von 10-80 $\mu\text{m}$  (Kippahn, 2000). Die Bestimmung des einzelnen Kontaktwinkels ist deutlich kleiner, da zusätzlich die lokale Variation betrachtet wird. Die Tropfendurchmesser der Kontaktwinkelmessung betragen minimal  $\sim 3\mu\text{m}^2$ . Inwieweit diese lokale Differenzierung handhabbar ist, wird im Rahmen der Messergebnisse untersucht.

Die Erfahrungen aus der papiertechnischen Praxis zeigen, dass der Kontaktwinkel eine verwendbare Größe darstellt (Järnström, 2010). Es bestehen sogar Messstandards wie die ASTM D-5725-99 zur Bestimmung von Kontaktwinkeln in der Papierindustrie. Nach dieser Norm ist eine Abweichung der Messwerte von 13% in Ringversuchen mit dem gleichen Messgerät als akzeptabel gewertet worden (ASTM, 2003). Kleinere Unterschiede der Papieroberfläche zur Bewertung von Optimierungsschritten lassen sich mit dieser

Messwertabweichung nicht darstellen. Insbesondere die Wirkweise von Additiven als spezifische Produktoptimierung lässt sich mit der allgemeinen Messmethode nach ASTM D-5725-99 nicht abbilden. In dem Messstandard ASTM D-5725-99 ist der Einfluss der Dynamik des Kontaktwinkels, der Penetration und der Oberfläche nicht eindeutig spezifiziert.

### **4.3. Ableitung der Arbeitshypothese für das Arbeitsziel**

Ziel dieser Arbeit ist es, die Reaktion der Papieroberfläche auf eine Flüssigkeit in einem technisch relevanten Messverfahren zu ermitteln. Wie in Kapitel 4.1 dargestellt, ist es nicht möglich für Papier die Bedingungen der Werkstoffgesetze zu ermitteln, damit muss eine empirische Messung analog zum Reibbeiwert  $\mu$  gefunden werden. Um das Messergebnis reproduzierbar zu machen, gilt es die Messabweichung nach DIN 1319-1 abzuschätzen. Messabweichungen werden unterschieden in (Maul, et al., 2012):

- grobe Messabweichungen
- systematische Messabweichungen
- zufällige Messabweichungen

Als grobe Messabweichung wird in der Messtechnik eine Messung definiert, die deutlich außerhalb der Streuung der Messergebnisse liegt. Dies bedeutet eine Überschreitung der Standardabweichung um das Dreifache.

Eine systematische Messabweichung ist ein kontinuierlich abweichendes Ergebnis vom wahren Wert. Die Ergebnisse sind durch einen Modellfehler, die Verwendung eines falschen Messgerätes oder die Vernachlässigung des Einflusses der äußeren Randbedingungen ständig verzerrt. Die zufällige Messabweichung oder der statistische Fehler gelten als Abweichungen der Einzelmessung, die sich über den Umfang der Stichprobe im Mittelwert ausgleichen.

Die Bestimmung des Kontaktwinkels zur technischen Charakterisierung der Papieroberfläche ist zu verbessern, um eine bessere Vorhersagbarkeit der Adhäsion in der Materialpaarung bei der Beschichtung zu erreichen. Ziel dieser Arbeit ist es, die systematische Messabweichung durch die Verwendung von modernen Messgeräten zu verringern, um auch kleinere Unterschiede der Papieroberfläche sichtbar zu machen. Diese Unterschiede sind besonders bei der spezifischen Verwendung von Additiven zur Produktoptimierung wichtig.

Die bereits in Kapitel 4.1 zitierte Fuzzy-Logik bezieht in die Überlegungen zur Präzision der Messungen zusätzlich auch impräzise, vage und unsichere Informationen zur technischen Entwicklung von Produkten mit ein (Kruse, et al., 1993).

Die impräzise Informationen bedeuten, dass man nicht mit beliebiger Genauigkeit messen kann. Die Messungen an der Papieroberfläche sind überwiegend nicht reproduzierbar. Die Oberfläche wird bei der Messung irreversibel verändert. Durch die Inhomogenität der Proben führt eine Messung an einer anderen Stelle nicht zum gleichen Ergebnis. Die beliebige Erweiterung der Stichproben führen nicht zu einer besseren statistischen Aussage. Die statistische Verteilung der Messwerte entspricht nicht einer Gaußkurve.

Zusätzlich ist die Verfügbarkeit der Ressourcen in der betrieblichen Praxis begrenzt. Prüfmaterial, Arbeitskraft, Laborzeit und Interpretation der Ergebnisse müssen effizient sein um handlungsfähig gegenüber den Prozessen zu sein.

Die vagen Informationen beziehen sich auf eine semantische Einteilung der Bewertung. Die Auswertung der Produkteigenschaften in der Papierindustrie umfasst heute eine wesentliche semantische Bewertung. Die Verwendung von Vergleichsmustern bei Oberflächengüte, Wischttests, Drucktests ist von individuellen Bewertungen gekennzeichnet. Die Rückmeldungen von Kunden basieren auf einer sprachlichen Einteilung. Das Papier vom

Wettbewerb läuft besser, ruhiger oder einfacher. Der Benchmark als Vorgabe einer relativen Messung zur Produktentwicklung basiert auf individuellen Einschätzungen.

Die Information über Einflussfaktoren durch Probenahme, Probenzustand und Probenlagerung, sowie den exakten Produktionsbedingungen, Rezepturen und Variationen in den Anfertigungen sind betriebsfremden Personen nicht zugänglich.

Die Übertragung der Problemstellung in messbare Prüfkriterien unterliegt einer Unsicherheit, da die Komplexität der Einflussfaktoren und die Unvollständigkeit der Informationen nur Analogien und Wahrscheinlichkeiten zulassen. Die subjektive Bewertung von Messdaten, die Einstufung von Messergebnissen als relevant basiert auf Erfahrung und damit nicht auf statistischen Regeln (Rüger, 1999). Ein Produkt ist wahrscheinlich gut zu verarbeiten, je näher seine Messwerte an den Erfahrungswerten von anderen Produkten liegen. Die Steuerung der Produktentwicklung auf Erfahrungswerte ist für das Handwerk typisch. Die Papierindustrie hat ähnlich wie die Druckindustrie und Papierverarbeitung ihre Basis im Handwerk.

Die Messgeräte müssen unter Berücksichtigung folgender Fragen ausgewählt werden:

- Welche Messverfahren sind geeignet?
- Ist das Messgerät geeignet (Modell, Messfläche, Messzeit, Messgenauigkeit)?
- Welche systematischen Messabweichungen liegen vor (Berechnung, Einflussfaktoren, Wiederholbarkeit)?
- Ist das Messgerät industriell verfügbar (Global- und Langzeitverfügbarkeit, Service)?
- Ist das Messgerät handhabbar (Personalbedarf, Zeitbedarf, Kalibrierung)?

Zur Auswahl des Messverfahrens können folgende Überlegungen aus den theoretischen Modellen herangezogen werden:

1. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels:

- a. Die Kontaktwinkelbestimmung zur Beschreibung der freien Oberflächenenergie hat auf einer porösen Oberfläche kein stabiles statisches Gleichgewicht.
- b. Die Messflüssigkeiten sind nicht eindeutig in ihrem polaren und dispersen Anteil beschrieben. Temperatur, Viskosität und Reaktivität mit den Papierbestandteilen haben einen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Die Auswahl des Flüssigkeitssystems ist wesentlich für das Ergebnis.
- c. Die Tropfengröße und die Tropfenapplikation haben einen Einfluss auf das Ergebnis.
- d. Die Kontaktwinkelmessung ist drucklos, das Papier wird nicht verformt.

2. Zur Bestimmung der Papieroberfläche:

- a. Die Oberflächenstruktur hat einen wesentlichen Einfluss auf die molekulare Kontaktfläche und damit auf die Ausbildung von Adhäsionskräften.
- b. Die Oberflächenstruktur verändert sich in der Beschichtungsapplikation durch Druck.
- c. Die Oberflächenstruktur verändert sich durch die Quellbarkeit der Papierbestandteile.

3. Zur Bestimmung der Flüssigkeitsaufnahme in das Porensystem:

- a. Die Flüssigkeitsaufnahme verändert sich durch die Quellbarkeit der Papierbestandteile, durch die technischen Verfahren und die Papieralterung.
- b. Die Flüssigkeitsaufnahme ist abhängig von der lokalen Porengeometrie, von der Porenverteilung und von der Reaktivität der Porenoberfläche.

Diese Aspekte führen zu folgender Überlegung bei der Auswahl der Messverfahren:

- Die Kontaktwinkelmethode muss dynamisch sein. Der Ablesezeitpunkt für die Berechnung der dispersen und polaren Anteile ist von der kinetischen Energie der Tropfenapplikation und von der Penetration abhängig.
- Die Oberfläche des Papiers muss in Abhängigkeit von der Verformung durch Druck bestimmt werden.
- Die Flüssigkeitsaufnahme muss dynamisch bestimmt werden.
- Die Flüssigkeitsaufnahme hängt von der Zusammensetzung der Flüssigkeit ab. Verschiedene Flüssigkeiten zeigen ein größeres Spektrum des Verhaltens in unterschiedlicher Materialpaarung.
- Bei den Verarbeitungsgeschwindigkeiten ist die Messdynamik  $< 1$  Sekunde wesentlich
- Es werden nur Messgeräte verwendet, welche einem industriellen Standard entsprechen, um die Verfügbarkeit und den Service zu gewährleisten.

Im Rahmen meiner Untersuchungen wurden gezielt Additive eingesetzt, deren technische Funktion in anderen technischen, wässrigen Pigmentstrichen bekannt ist, um die Messmethodik zu überprüfen. Die komplexen Einflüsse der Additive erlauben durch die Verwendung unterschiedlicher Strichrezepturen keine eindeutigen statistischen Zusammenhänge. Daher sind in den Pilotversuchen bei konstanten Strichrezepturen und Applikationsbedingungen nur durch die Additivierung besser erklärbar Unterschiede erarbeitet worden.

#### **4.4. Aktuelle Messverfahren**

Die bisher gängige Praxis ist es, das Verhalten der Papieroberfläche gegenüber Flüssigkeiten durch folgende Tests zu messen (Göttsching, et al., 2000), (Testing, 2012):

- Flüssigkeitsaufnahme (Cobb, Cobb-Unger, Saughöhe nach Klemm, KIT-Test)
- Leimungstests (HST, Tintenschwimmprobe)
- Probedrucke an Labordruckmaschinen (IGT, Prüfbau, Saueressig)
- Wischtests (K+N, Noir Porometrique)
- Benetzbarkeit (FibroDAT, Dyn-Testtinten)

Diese Verfahren entsprechen nur noch eingeschränkt der industriellen Weiterverarbeitung im Bereich der Druckgeschwindigkeit und der Messung der lokalen Unterschiede. Wie in verschiedenen Untersuchungen (Klein, et al., 2011; Fogra, 2012) bewiesen worden ist, werden Verarbeitungsphänomene wie Mottling und Verklebbarkeitsstörungen mit den etablierten Messverfahren nicht ausreichend abgebildet.

Tabelle 10 zeigt eine Übersicht über die heutigen Verfahren in der Unterscheidung nach statischer, dynamischer und anwendungstechnischer Messung. Die mit einem \* gekennzeichneten Systeme waren zu Beginn der Arbeit nur als Prototyp verfügbar.

Tabelle 10: Übersicht über die Messverfahren (Göttsching, et al., 2000; Fogra, 2012)

Messung	statisch	dynamisch	anwendungs- technisch
Benetzbarkeit Kontaktwinkelmessung	Krüss easydrop Kontaktwinkel- messgeräte (versch.Hersteller)	Krüss DAT 30/100 Fibrodat PGX (PGX+*) (versch.Hersteller)	Dyne- Testtinten (versch.Hersteller) Wischtest
Topographie/Glätte	Optische Verfahren Sensorverfahren PPS Beck Bendtsen Fograkeil	Fibrodat PST*	Sliptest, Reibwert
Flüssigkeitsaufnahme	Cobb, Cobb Unger Saugfähigkeit Saughöhe Hercules –Sizing- Tester (HST)	Emtec PDA, PEA, Emco Fibrodat ACT* Bristow weel	Wischtest rel. Feuchte Tintenschwimm- probe
Porosität/Luftdurchlässi- gkeit	ISO, Gurley	BET; Quecksilberporosimetrie	Wischtest
Bedruckbarkeit		Labordruckverfahren IGT, Prüfbau Saueressig, Fogra R+K – Drucktest (versch.Hersteller)	Farbwegschlagen Wischtest

Viele messtechnische Entwicklungen haben sich bei einzelnen Firmen oder bei wissenschaftlichen Institutionen durchgesetzt, können aber nicht wirklich als industrieller Standard bezeichnet werden. Vielfach sind die Ergebnisse und die Interpretationen umstritten, daher werden die Werte eher zur internen Produktentwicklung herangezogen, nicht aber zur qualitativen Beschreibung der Materialoberfläche im Papiervertrieb. Dies hängt auch häufig damit zusammen, dass die Charakterisierung der Oberfläche sich nicht wie gewünscht mit einem Messwert erfassen lässt. Die Kunden in der Wertschöpfungskette haben diese Terminologie nicht übernommen. Schon bei einfachsten Messverfahren wie der Glanzmessung, gibt es weltweit eine Summe von Standards, die physikalisch deutlich voneinander abweichen, aber allgemein als spezifizierter Messwert verwendet werden (Krolle, 2008). Versuche, die Strichkomponenten und die Druckergebnisse mit Messungen in Einzelwerten zu korrelieren, haben meist keine eindeutigen Zusammenhänge hergestellt (Grankvist, 2007).

Die wissenschaftlichen Arbeiten bezüglich Charakterisierung der Papieroberfläche der letzten Jahre zeigen deutliche Verbesserungen der Erkenntnisse auf (Wind, 2011; Järn, 2010; Akinli-Kocak, 2001; Daun, 2005; Järnström, 2010). Die Charakterisierung der Papieroberfläche in dieser Arbeit führt insofern diese Arbeiten fort. In dieser Arbeit wird vor allem Wert auf die breite Anwendbarkeit der Benetzbarkeit und die Betrachtung der systematischen Fehler gelegt. Die breite Anwendbarkeit und der Nutzen der weitergehenden Charakterisierung sind umstritten, da sich diese Messmethoden bisher wenig in der Produktion oder in Prüfstraßen automatisieren lassen.

Bei der Auswahl der Messgeräte konnten nur wenig kommerzielle Geräte verwendet werden. Ein wesentlicher Teil war die Suche aus einer Auswahl von Prototypen, welche den dynamischen Anforderungen der Aufgabenstellung genügten. Innerhalb der Arbeit wurden die Prototypen weiterentwickelt und die Auswertungsmethodik verfeinert. Zum Abschluss der Arbeit standen die letzten Versionen kommerziell zur Verfügung. Die ermittelten Auswertungsverfahren wurden als betrieblicher Standard eingeführt.

#### **4.4.1. Erstellung der Analyse**

Die Analyse ist ein Prozess, der von der Aufzeichnung der Messwerte zu einem Modell des Systems führt. Dabei werden viele Randbedingungen vernachlässigt, um eine Handhabbarkeit des Modells zu erreichen. In der Wirtschaft und in den Sozialwissenschaften wird die Analyse oft durch ein Punktesystem (Scoring) und einem Profilvergleich der Kennwerte durchgeführt. Mittels dieser Bewertung lassen sich komplexe Modelle einfach darstellen, insbesondere wenn messbare und nicht messbare Daten zu einer Strategie führen sollen. Als Beispiel hierzu dient die Balanced Scorecard, welche über die Bewertung von Systemen, messbaren Daten und unbestimmten Zusammenhängen für die Entscheidungsfindung eingesetzt wird (Kaplan, et al., 1992). In der klassischen Entscheidungsfindung wird folgender Ansatz verwendet (Poincare, 1904):

- Beschreibung = Ermittlung von Messdaten
- Erklärung = Modellierung der Zusammenhänge
- Prognose = Vermutung des Verhaltens in der Zukunft
- Interpretation = Anwendung der Ergebnisse auf den Einzelfall
- Hypothese = Aussage die als unbewiesene Theorie bewertet wird
- Empirischer Test = Versuch um die Hypothese zu bestätigen
- Theorie = bewiesene Ableitung von Zusammenhängen aus empirischen Untersuchungen

Die Ermittlung der Messdaten erfolgt durch die Bewertung der Messgeräte. Nach der Festlegung der Messgeräte müssen alle Messverfahren getestet werden um eine Bewertung der Verfahren und der Geräte durchzuführen. Aus dieser Erklärung der Zusammenhänge lässt sich eine Prüfvorschrift ableiten. Die Prognose der Ergebnisse wird anhand von gezielten Untersuchungen in Pilotversuchen der Papierbeschichtung überprüft. Die Bestätigung der Interpretation erfolgt durch eine breite Anwendung in den Fallbeispielen. Die Hypothese aus den Untersuchungen in den Fallbeispielen kann durch den gezielten Einsatz von Additiven in der Papierbeschichtung empirisch getestet werden. Die Bewertung der Methodik der Charakterisierung wird aus den Ergebnissen abgeleitet.

## **5. Durchführung der Messungen**

Eine Festlegung von allgemein gültigen Materialkennwerten für die technische Verarbeitbarkeit von Papier ist für mechanische und optische Messmethoden gelungen, obwohl die Einhaltung der notwendigen Klimatisierung in der technischen Papiererzeugung bei den meisten Messungen nicht möglich ist. Die Reaktivität von Papier gegenüber Feuchtigkeit und Temperatur kann zu wesentlichen Störungen in den Druck- und Verarbeitungsprozessen führen (Falter, 1998). Bei den industriell verwendeten Testmethoden werden daher häufig eine 24-Stunden-Laborkonditionierung der Muster (Normklima nach DIN EN 20187) vorgeschrieben. Damit wird versucht, die hygroskopischen Eigenschaften und den Einfluss der Temperatur auf die Proben zu vereinheitlichen.

In der industriellen Praxis wird diese Konditionierung in der Regel nicht verwendet, um die Regelzeit in der Produktion nicht zu vergrößern. Korrekturen am Produktionsprozess müssen schnellstmöglich vorgenommen werden. Deshalb werden Vergleichsmessungen verwendet, die oft Erfahrungswerten entsprechen. Materialeigenschaften wie Wasseraufnahme,

Bedruckbarkeit, Benetzbarkeit oder Verklebbarkeit, welche in einem deutlich höheren Umfang von der Klimatisierung beeinflusst werden, unterliegen stärker Vergleichsmusterwerten oder werden beim Verkauf des Produktes nicht spezifiziert (Klein, 2007).

Industrielle Muster haben keine ausreichenden Aussagen über das Probenalter. Es gibt Untersuchungen, dass die Alterung von Papier dessen chemisch-physikalische Eigenschaften verändert (Käßberger, 1998). Die Untersuchung von Rücklagemustern oder Reklamationsmustern findet häufig erst 3-6 Monate nach der Produktion statt. Die Messungen sind im Wesentlichen mechanisch und optisch, deshalb wird der Einfluss der Alterung in diesem Bereich vernachlässigt.

In den vorliegenden Untersuchungen werden die Muster nicht spezifisch klimatisiert, sondern nur in einem klimatisierten Labor gemessen. Da es sich häufig neben der aktuellen Produktion um Rücklagemuster aus der Produktion oder von Reklamationen handelt, weicht das Probenalter innerhalb der Mustersets deutlich voneinander ab. Dies entspricht aber der gängigen industriellen Praxis. Grundsätzlich werden Vergleichsmessungen herangezogen und die Ergebnisse innerhalb eines Probensets verglichen. Bei industriellen Mustern ist der gesamte Werdegang (Alter, Produktionsdetails, Streichfarbenrezepturen) nicht vollständig bekannt oder durch Geheimhaltungsvereinbarungen geschützt.

Diese Arbeit bezieht sich auf den Produktionsprozess und beschreibt eine anwendbare Prozessoptimierung mit Hilfe neuer Instrumente und Erkenntnisse, daher muss die Fehlerquelle von Papieralterung und fehlender Klimatisierung akzeptiert werden. Parallel sind Versuche im Labor und an Pilotmaschinen durchgeführt worden, um die Hypothesen unter kontrollierten Bedingungen zu überprüfen.

Die Messdaten wurden im Papierprüflabor von BYK-Chemie durch das Laborteam erstellt. Weiterhin wurden durch drei Studienarbeiten mit dem Druckinstitut der TU Darmstadt, dem Papierinstitut der TU Darmstadt und dem Papierinstitut der FH München erste Grundlagen für die Charakterisierung der Papieroberfläche erarbeitet (Ericson, 2007; Fietzek, 2008; Zander, 2007).

Die Erfassung der industriellen Problemstellung, die Festlegung des Probenumfangs, die Interpretation der Daten und die Entwicklung der Messverfahren aus den Erkenntnissen und den theoretischen Grundlagen fand im Rahmen meiner beruflichen Tätigkeit statt. Ziel der Untersuchung war die Steuerung der Prozesse und der Produkteigenschaften durch den Einsatz von Additiven. Rezepturen, industrielle Produktbezeichnungen und exakte Versuchsrandbedingungen bei den Fallstudien unterliegen daher der Geheimhaltung.

#### **5.1.1.1. Auswahl der untersuchten Messsysteme**

Zur Auswahl eines reproduzierbaren Messverfahrens wurden verschiedene Systeme bewertet, um eine sinnvolle Charakterisierung der Papieroberfläche mit möglichst wenigen Messungen zu durchzuführen. Nach einer Recherche über Messsysteme, welche den Anforderungen genügen könnten, wurden folgende Systeme beschafft und im Weiteren bewertet. Die Zusammenarbeit mit Fibro ergab sich aus der Empfehlung der Hersteller von automatischen Laborprüfstrassen für die Papierindustrie und wissenschaftlichen Instituten. Zusätzlich konnte auf umfangreiche Erfahrung der BYK-Chemie im Bereich Kontaktwinkelmessung auf nicht porösen Werkstoffen zurückgegriffen werden. Folgende Messgeräte wurden bewertet:

- Krüss – Easydrop USB DSA 16
- Krüss – DSA 30
- Emtec PEA Print Eveness Analyzer
- Fibro - PGX - Tropfenabwurf
- Fibro – PGX – Prototyp – händischer Abwurf mit externer Dosiereinheit
- Fibro – PST 2600 Print Simulation Tester -Prototyp
- Fibro ACT 2500 Automatic Cobb Tester - Prototyp
- Fibro DPM 100 Dynamic Pocket Microscope- Prototyp
- PPS Parker Print Surf
- Innoweb Traceit Messung

Die Bewertung konnte aufgrund der mangelnden Erfahrung mit dem Werkstoff Papier erst über umfangreiche Vorversuche mit den Messgeräten ermittelt werden.

### **5.1.2. Die Kontaktwinkelmessung:**

Die Kontaktwinkelmessung wurde mit folgenden Messgeräten durchgeführt:

Krüss – Easydrop USB DSA 16 (25 Bilder pro Sekunde, händischer Tropfenabwurf)

Krüss – DSA 30 (60 Bilder pro Sekunde, Tropfenablage)

Fibro - PGX - Tropfenabwurf

Fibro – PGX – Prototyp – händischer Abwurf mit externer Dosiereinheit

Die Kontaktwinkelmessung ist eine industriell weit verbreitete Methode (TAPPI 558 und ASTM D-5727) (Marmur, 2006). Die verwendeten Messgeräte funktionieren alle nach dem Prinzip des Absetzens oder Abwerfens eines Tropfens auf die Messfläche. Der Tropfen ist zwischen 2 µl und 20 µl groß. Eine Kamera zeichnet den Tropfen vor einer Lichtquelle auf, und eine Software wertet den anliegenden Kontaktwinkel aus. Im Regelfall werden mehrere Messungen durchgeführt und Mittelwerte bestimmt. Diese Bestimmung kann statisch (Einzelphoto) oder dynamisch (Fotoserie) erfolgen. Die Auswertungen in der dynamischen Messung erfolgt innerhalb der ersten 10 Millisekunden.

### **5.1.3. Die Messung der Oberflächentopographie**

Die Bestimmung der Oberflächentopographie wird heute sehr unterschiedlich vorgenommen.

1. Die indirekte Messung eines Luftstromes (Misst einen Luftstrom im Messspalt zwischen Messkopf und Papieroberfläche (DIN 5107; 53108)).
2. Die drucklose optische Darstellung der Oberfläche (Lichtmikroskopische oder Lasertechnik)
3. Die Oberflächenabtastung mit Sensoren (Mikrosensoren)

Vergleiche der traditionellen Systeme sind in der Literatur beschrieben worden (Lechthaler, et al., 2006; Klein, 2009). Weitere Versuche zur Charakterisierung der Papieroberfläche mit neuen Messmethoden sind durchgeführt worden (Endres, et al., 2005; Aslund, 2004; Wanske, et al., 2006; Klein, 2009). Eine dynamische Messmethode, welche die Verformbarkeit der Papieroberfläche im Applikationsspalt abbildet und industriell verfügbar ist wurde bisher nicht verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der folgende Prototyp serienreif entwickelt und steht heute industriell zur Verfügung.

#### **5.1.3.1. Der PST 2600 – Print Simulation Tester (Fibro)**

Der Print Simulation Tester ist eine Weiterentwicklung der Kontaktanteilmessung nach dem Chapman-Prinzip wie es im Fogra-Messgerät verwendet wird (Zellcheming Merkblatt V/25/74). Die Papierprobe wird von unten gegen ein Glasprisma gedrückt. In Abbildung 24

ist das Messgerät schematisch dargestellt. Ein reflektierter Lichtstrahl wird photoelektrisch von einer Kamera aufgenommen. Dort, wo die Papieroberfläche das Prisma berührt, ändert sich der Reflexionswinkel. Diese Differenzierung der Reflexionswinkel wird bildanalytisch ausgewertet.

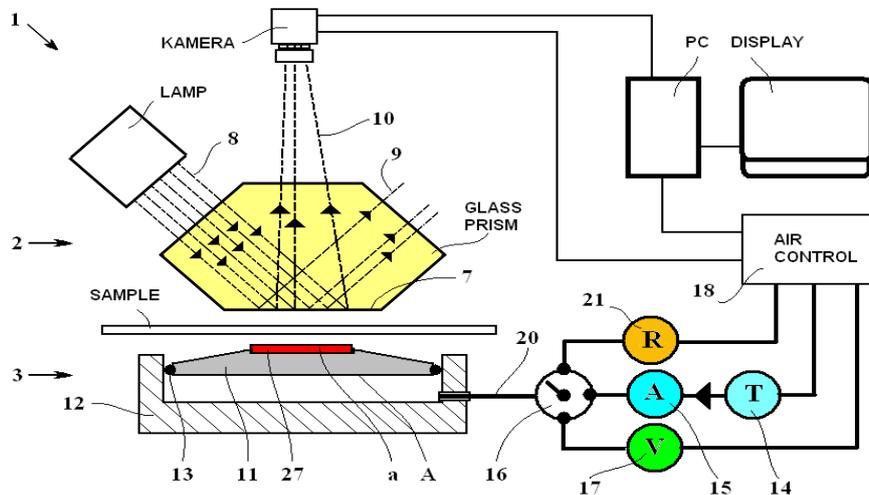


Abbildung 24: PST schematische Darstellung (Boström, 2010)

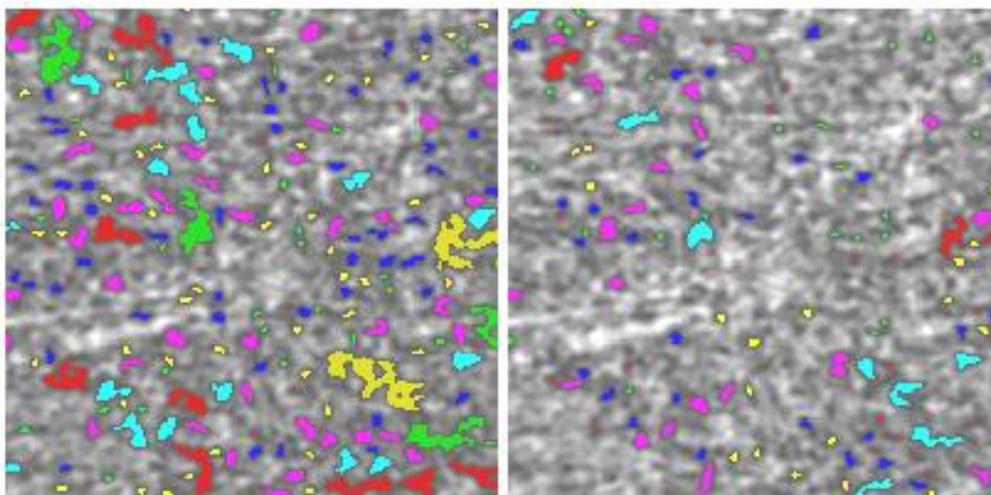


Abbildung 25: Auswertung einer Probe bei 7,5 MPa nach 20 und 1000ms (Boström, 2010)

Die Besonderheit am Print Simulation Tester ist die dynamische Messung. Es lassen sich Druckverhältnisse von 4-12,7 MPa anlegen, die den Realbedingungen bei Flexo-, Offset- und Tiefdruck entsprechen. Die Verformung der Oberfläche wird nach 20, 100 und 1000 Millisekunden dargestellt. Die Fehlstellen können in 12 Klassen zwischen  $6,25 \mu\text{m}^2$  und  $2,56 \text{mm}^2$  eingeteilt werden. Dabei stellt die Klasse 6 ( $0,04 - 0,08 \text{mm}^2$ ) die kleinste mit bloßem Auge erkennbare Klasse dar. In Abbildung 25 sind die Veränderungen der Fehlflächen durch die dynamische Anpressung sehr gut sichtbar. Die Farben der Fehlflächen entsprechen der Einstufung in die gleiche Größenklasse. Diese Klassifizierung zeigt die Verteilung der Fehlflächen und deren dynamische Veränderung. Die Messzeit von ca. 15 Sekunden und ca.  $100 \text{mm}^2$  Messfläche pro Einzelmessung erlaubt eine Messwertaufnahme von 10 Einzelmesswerten bei den Untersuchungen. So kann eine relevante Messfläche von  $\sim 1000 \text{mm}^2$  ausgewertet werden. Durch das Anpressverhalten wird, im Gegensatz zur Zusammenpressung des Papiers in der Kompressibilitätsmessung, der Einfluss der Flexibilität der Oberfläche gemessen. Damit ist die Kontaktfläche im Applikationsspalt darstellbar. Die

Messung reproduziert sehr gut die Oberfläche, welche vom Papier bei der Farbübertragung im Druckspalt angeboten wird.

### **5.1.3.2. Das PPS Parker Print Surf**

Das PPS misst die Oberflächenrauigkeit unter Druck nach der Luftstrom-Methode (Tappi T555, ISO 8791-4:1992). Der Messwert der PPS-Messung wird als Rauigkeit [ $\mu\text{m}$ ] angegeben und berechnet sich aus dem Luftstrom, der den Spalt zwischen Messung und Probe passiert. Der Messring wird mit einer Belastung von 1960 kPa Druck auf die Probe aufgesetzt, es findet eine Verformung der Oberfläche statt. Das Gerät kann umgebaut werden, um die Porosität nach ISO DIN 53120 bestimmen. Das PPS wurde als industrieller Standard verwendet, die Messwerte lassen sich nicht mit den Ergebnissen des PST vergleichen.

Die Porosität gemessen am Luftstrom, der durch die Probe dringt, korreliert sehr gut mit dem mittleren Porendurchmesser der gestrichenen Muster. Die Porosität ergibt eine Korrelation zur Strichoffenheit. Der physikalische Luftstrom hat aufgrund seiner geringen Stoffbelastung keine Proportionalität zu der benetzungsgesteuerten Flüssigkeitspenetration in die Kapillaren. Die Porosität kann nur als Grundvoraussetzung ein vorhandenes offenes Volumen beschreiben, welches mit einer Flüssigkeit gefüllt werden könnte. Die tatsächliche Benetzung und Benetzungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der geometrischen Form der Poren und der Oberflächenspannung, wie bereits ausgeführt worden ist. Damit ergibt sich aus der Luftporosität keine proportionale Aussage über die Flüssigkeitspenetration. Industriell werden Messwerte der Porosität mit den Erfahrungswerten einzelner Papiersorten in der Verarbeitung gleichgesetzt.

### **5.1.3.3. Die Innowep Traceit Messung**

Das Innowep Traceit Messgerät misst nach dem Schattenwurfprinzip die Rauigkeitstiefen einer Oberfläche. Drei Lichtquellen sind im Abstand von  $120^\circ$  angeordnet. Die Topografie wirft Schatten, die bildanalytisch ausgewertet werden. Wie in Abbildung 26 zu sehen ist, werden 3D-Bilder erzeugt. Die Bildanalyse wird in visueller [%] und optischer [ $\mu\text{m}$ ] Topographie unterschieden. Die erzielten Ergebnisse variieren sich in der Trennschärfe der Bildanalyse. Die Ergebnisse werden folgendermaßen wiedergegeben:

- $R_a$  = Mittenrauigkeit  
Arithmetisches Mittel der Profilabweichungen des gefilterten Rauheitsprofils von der mittleren Linie innerhalb der Messstrecke (DIN 4768/1; DIN4762/1; DIN 4287/1).
- $R_q$  = Maximale Rautiefe  
Der größte Wert innerhalb der Gesamtmessstrecke bei der Ermittlung von  $R_{z \text{ DIN}}$  vorkommenden Einzelrautiefen (DIN 4768/1).
- $R_{z \text{ DIN}}$  = Gemittelte Rautiefe  
Arithmetisches Mittel aus den Einzelrautiefen  $Z_1$  bis  $Z_5$  von fünf aneinander grenzenden Einzelmessstrecken im gefilterten Rauigkeitsprofil (DIN 4768/1)  
 $R_z = 1/5 (Z_1+Z_2+Z_3+Z_4+Z_5)$ .

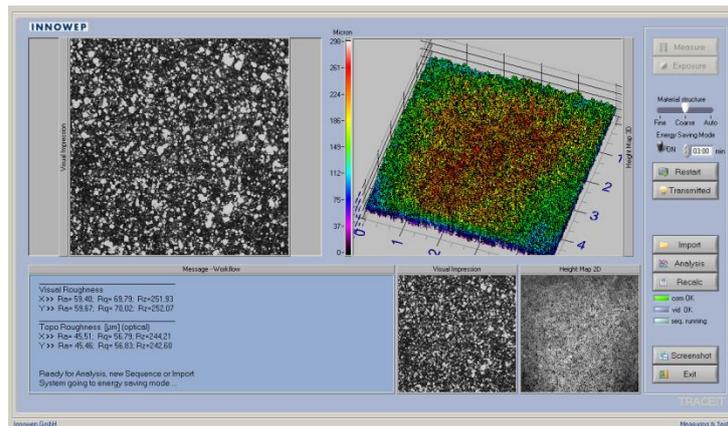


Abbildung 26: Darstellung der Auswertung mit dem Innowep

Probemessungen ergaben keine auswertbaren Ergebnisse, die Auflösung der Oberfläche war nicht differenziert genug, um Korrelationen zu Druckergebnissen herzustellen. Der Messkopf drückt in die elastische Papieroberfläche und verzerrt damit die Ergebnisse. Die Klassifizierung ist nicht ausreichend, um sichtbare Unterschiede messtechnisch darzustellen. Die Messung wurde nach mehreren Versuchen verworfen.

#### 5.1.4. Messung der Flüssigkeitspenetration

Die Flüssigkeitspenetration ist im Papier lokal sehr unterschiedlich. Die traditionelle Flüssigkeitsaufnahme nach dem Cobb-Verfahren nach DIN EN 20535:1994-9 oder SCAN-P 37:77 bezieht sich meist auf Probengrößen von 100 cm<sup>2</sup>, um einen stabilen Durchschnittswert zu erhalten. Andere Penetrationsmessgeräte wie das Bristow-Wheel (Bristow, 1967) oder der HST (Mankui, et al., 1995) versuchen immer eine möglichst große Messfläche zu verwenden, um den Einfluss der lokalen Unterschiede zu reduzieren. Die Verwendung einer ausreichenden Messfläche ist bei der Untersuchung von Papier notwendig um einen statistisch relevanten Messwert zu erhalten. Die traditionellen Messgeräte können jedoch nicht die Flüssigkeitsaufnahme in den ersten Sekunden differenzieren, um eine ausreichende dynamische Entwicklung analog zu den heutigen Verarbeitungsgeschwindigkeiten zu erhalten. Das Bristow-Wheel, kommt dieser Anforderung am nächsten konnte sich aber aufgrund der Handhabbarkeit industriell nicht durchsetzen. In dieser Arbeit wurde der Prototyp des ACT-Testers zur Serienreife weiterentwickelt und steht heute industriell zur Verfügung.

##### 5.1.4.1. ACT 2500 – Automatic Cobb Tester (Fibro)

Der ACT misst die dynamische Flüssigkeitsaufnahme einer Fläche von 100 cm<sup>2</sup>. Damit erfüllt er die Kriterien zur notwendigen Messfläche und zur dynamischen Darstellung der ersten Sekunden. Die Probe wird leicht auf eine Glasfritte gedrückt und von unten auf der gesamten Messfläche benetzt. In Abbildung 27 ist das Messprinzip dargestellt. Der Messwert wird photoelektrisch durch den Flüssigkeitsabfall in einer Kapillare bestimmt. Dabei werden 10 Messwerte/sek aufgenommen. Die Glasfritte bietet einen gleichmäßigen Wasserspiegel auf der ganzen Fläche an. Im Gegensatz zur DIN-Methode (DIN 53132) ist durch die Umkehrung der Fließrichtung keine Entfernung des Oberflächenwassers notwendig. Der gravimetrische Anteil der Penetration ist sehr gering und wird daher vernachlässigt. Die Genauigkeit der Messung liegt bei 2 Proben bei < 0,1 g/m<sup>2</sup>. Die Prüflüssigkeit ist deionisiertes Wasser. Zur Unterstützung der Auswertung werden die primäre Steigung und die sekundäre Steigung der Messkurve angegeben. Die primäre Steigung (prim) entspricht der kapillaren Wasseraufnahme, die sekundäre Steigung (sec) der Faserquellung. Der Treffpunkt der beiden Geraden wird als Messpunkt x-ing angegeben und kann als wesentlicher Übergang von der kapillaren Wasseraufnahme in die Quellung betrachtet werden.

## ACT-Tester

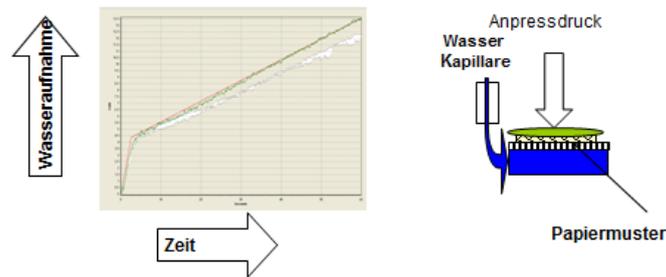


Abbildung 27: Schematische Abbildung des ACT

### 5.1.4.2. PEA – Print Evenness Analyzer (Emtec)

Der PEA misst die lokale Penetration von Flüssigkeiten mit Hilfe der Ultraschallabschwächung im Messfeld. Damit erfüllt das Messgerät die Anforderung zur lokalen Differenzierung der Papieroberfläche, welches durch das ACT nicht abgedeckt wird. Die Funktionsweise des Messgerätes ist eine Änderung eines Ultraschallsignals durch das Papier mit zunehmender Penetration von einer Flüssigkeit in das Porennetzwerk. Die Theorie des Herstellers besagt, dass die Streuung des Signals an der Phasengrenze Luft/Faser anderes ist als an der Phasengrenze Wasser/Faser, die Benetzung der Faser das Signal also abschwächt (Skowronski, et al., 2004; Skowronski, et al., 2012). Diese Aussage wird von anderen Untersuchungen bestätigt (Oliver, et al., 2002). Allerdings wurde bereits in einer Dissertation nachgewiesen, dass die Signalveränderung eher mit der Nassdehnung korreliert (Gabriel, 1999). Das Messprinzip und die Korrelationen des singulären Signals (PDA) sind schon häufiger untersucht worden (Daun, 2005). Grundsätzlich kann also von einer Änderung des Ultraschallsignals infolge Flüssigkeitseinwirkung gesprochen werden (Gabriel, 1999). Der absolute Wert der Signalabschwächung wird in einigen Arbeiten kritisiert. Die Erfahrung der untersuchten Muster bestätigt, dass die absoluten Messwerte der Ultraschallmessung und der Flüssigkeitsaufnahme nicht miteinander korrelieren. Offensichtlich haben der physikalische Aufbau der Papiere und die verwendeten Rohstoffe einen Einfluss auf das Messergebnis.

Der Vorteil des PEA ist die lokale Unterscheidung der Penetration durch 32 Messköpfe, die als 32mm breiter Balken nebeneinander liegen. Die lokalen Unterschiede der Messphänomene in Abbildung 28 sind gut mit lokalen Differenzen von Penetration bei Farbaufnahme korrelierbar. Damit kann die Variation der Ergebnisse als Maß für die Inhomogenität der Papieroberfläche genommen werden.

Zusätzlich lassen sich unterschiedliche Flüssigkeiten verwenden und damit Unterschiede in der Oberflächenspannung und der polaren/dispersen Kapillarpenetration aufzeigen.

# PEA

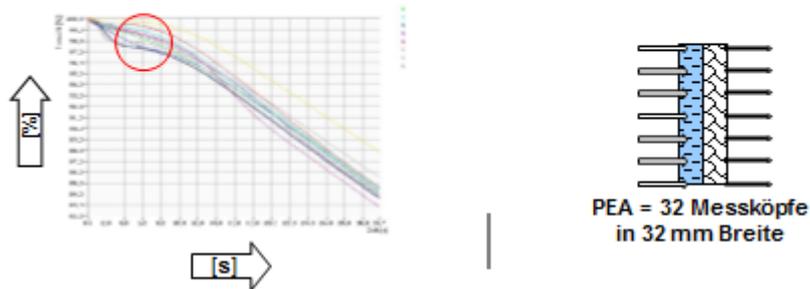


Abbildung 22: PEA Messprinzip

## 5.1.5. Bewertung der Druckoberfläche

Die Farbannahme der Papieroberfläche wurde mit verschiedenen Labordruckmethoden und Wischtests ermittelt. Weiterhin standen auch Labordrucke und industrielle Drucke von Kundenmustern zur Auswertung zur Verfügung.

### 5.1.5.1. Die allgemeinen Beurteilungstests

Wischtests und Burn-out-Test zur Beurteilung von Gleichmäßigkeit der Farbaufnahme, der Strichabdeckung und der Papiergleichmäßigkeit werden immer noch weitgehend verwendet. Sie werden in der Literatur ausgiebig vorgestellt und diskutiert (Schulz, et al., 2004; Dobson, 1975; Trimmel, et al., 2012).

Verwendete Wischtestfarben:

- VVIC – 0000- Flint
- K+N (Huber), Leneta Testing ink TK 11
- Porosimetrique Noir.

### 5.1.5.2. Laborandrucke

Die Laborandrucke wurden im Wesentlichen auf folgenden Druckanlagen hergestellt

- Saueressig Farbprüfgerät C.P.90/200
- IGT C1
- RK – Printing Proofer
- MAN Roland 300

Bei den Labordruckanlagen wurden unterschiedliche Raster oder Volltonflächen verwendet. Die Druckfarben sind Spezialfarben, welche in einer im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studienarbeit für Testzwecke entwickelt wurden. In Abbildung 29 ist ein Musterset zur Entwicklung der Testfarbe sichtbar. Die Muster sind handelsübliche Papiere, welche unter den gleichen Druckbedingungen auf der MAN Roland bei 150 m/min im Tiefdruck- und Flexodruckverfahren bedruckt wurden. Die unterschiedliche Druckqualität lässt sich anhand dieser besonders sensiblen Effektpigmentfarbe gut darstellen.



Abbildung 2923: Musterfächer verschiedener Papiere mit Effektfarbe gedruckt auf MAN Roland 300; Flexodruck und Rotogravure 150 m/min

Diese Effektpigmentdruckfarbe wurde bei den Laborandrucken zur Beurteilung der Papierqualität eingeführt. Alle Bestandteile sind von der Firma Eckart (Altana).

Die Rezeptur ist:

- Ultrastar GP 2152 (Pigment) = 25 Teile (66,22%)
- TY – 21 (gelb) = 12 Teile (3,78%)
- TO – 11 (orange) = 0,75 Teile (1,98%)

Die Farbe wird gerührt und mit Methoxypropanol auf 15 s am Fordbecher DIN 4 eingestellt.

Diese Testfarbe hat den Vorteil, dass sich aufgrund des Wegschlagverhaltens der Farbpigmente eine sehr gute lokale Differenzierung der Papieroberfläche darstellen lässt. Durch die Anordnung der Aluminiumpigmente zeigt sich die Oberflächentopographie. Das differenzierte Wegschlagverhalten der Farbbestandteile zeigt das Verhalten gegenüber der Flüssigkeit. Die Beurteilung der Laborandrucke reduziert den Analysenaufwand durch die Musterauswahl bei Musterserien deutlich. Versuche bei Labordruckmaschinenherstellern ergaben eine gute Reproduzierbarkeit von industriellen Ergebnissen. Zur Verwendung der Farbe als industrieller Standard muss die Farbformel weiter entwickelt werden.

### 5.1.5.3. DPM 100 – Dynamic Pocket Microscope (Fibro)

Das DPM erstellt Bilder der Papieroberfläche in 40-140facher Vergrößerung. Abbildung 30 zeigt Beispiele der bildanalytischen Softwareauswertung der im Auflicht, Durchlicht, Schrägllicht, sowie mit UV-Licht aufgenommenen Bilder. Durch die Auswertung kann eine Bewertung von Druckpunkten, Linien und Rastern vorgenommen werden, um die Druckqualität zu bestimmen. Zusätzlich lassen sich lokale Unterschiede wie Agglomerate, Fremdkörper und Beschichtungsstörungen bestimmen und auswerten. In dieser Arbeit wurden verschiedene Prototypen verwendet und weiterentwickelt. Seit 2012 ist das Nachfolgerät weltweit erhältlich.

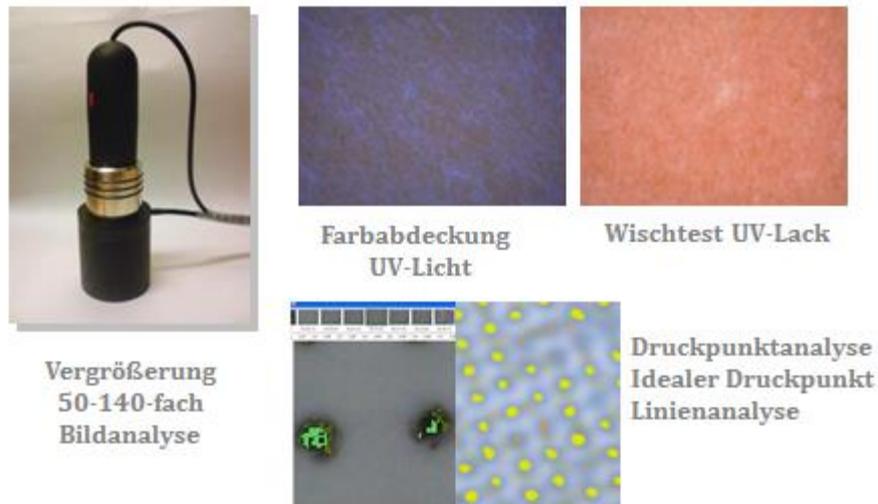


Abbildung 3024: DPM-Bildanalyse mit Beispielen

Das Softwarepaket im DPM 100 analysiert ein Foto einer Oberfläche. Durch die Einstellungen der Kamera können Fotos mit einer Kantenlänge von 75x57 mm oder von 2,1x1,6 mm aufgenommen werden. Ein Pixel entspricht in der maximalen Vergrößerung 1,3 µm.

Die hauptsächlich verwendeten Programmeinheiten sind:

- Dots+ Satellites: Analyse der Druckpunkte, ihre Abdeckung, Idealform und Abweichungen der Farbflächen (Satellites) die nicht mit dem Druckpunkt verbunden sind.
- Lines: Kantenschärfe und Linienschärfe
- Mottling: Muster tiefer Frequenz in der Messgröße von 161 mm<sup>2</sup> gemäß ISO 13660.
- Graininess: Körnigkeit der Farbfläche durch die Einteilung in unterschiedliche Graustufen in der Auflösung bis zu 0,0018 mm<sup>2</sup>, gemessen als Standardabweichung
- Missing dots: Musteranalyse von mindestens 800 Druckpunkten auf Fehlflächen

#### 5.1.5.4. Handbeschichtungen

Die Labor – und Handbeschichtungen wurden mit einem 30/50/100 µm Kastenraket hergestellt.

Als Substrat für die Handaufzüge wurde:

- Handelsübliches, einfach gestrichenes Papier (2g/m<sup>2</sup> Strichgewicht, 100g/m<sup>2</sup> Flächengewicht), (SAPPI -Ehingen)
- Penopac Karton mit schwarz lackierter, weiß lackierter und unbeschichteter Oberfläche (BYK-Gardner Nr. PA-2818)
- ungestrichener GC Faltschachtelkarton mit einem Flächengewicht von 280g/m<sup>2</sup> verwendet (Cascade - Rönneby).

## 5.2. Zusammenstellung der Messverfahren

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen stellen einen Überblick über die wesentlichen Messungen im Papierlabor der Jahre 2007 – 2013 dar. Innerhalb dieser Zeit

wurden sowohl zu Forschungszwecken, als auch im Rahmen von Kundenprojekten Papieroberflächen charakterisiert. Die Messmethoden und die Prototypen der Messgeräte wurden mehrfach angepasst. In der Zusammenarbeit mit der Firma Fibro wurden mehrere Variationen der Prototypen getestet und die Auswertung der Daten schrittweise verbessert. Aufgrund dieser Ausarbeitung konnten die Messgeräte bis zur Marktreife entwickelt werden. Zur Verringerung der Messwertabweichung und zur Erarbeitung eines Messstandards wurden folgende Analysen durchgeführt:

- Messungen zur Erarbeitung eines Labor – Anwendung-Standards, Messergebnisse zur Bewertung von Einflussparametern und Auswertungsparadigmen
- Messungen aus Praxisbeispielen von Pilotanlagen oder Maschinenversuchen mit gezielter Änderung der Oberflächenbeschichtung durch Zugabe eines Additives
- Analysen und Benchmarkuntersuchungen von Praxisfällen und Rückmeldungen bei Verarbeitungsproblemen
- Maschinenversuche zur gezielten Steuerung der Oberfläche zur Verbesserung der Papierverarbeitung.

Tabelle 11: Darstellung der Messparameter und Messbereich

Messsystem	Oberflächenenergie		Penetration		Topographie	
	Stat. Wert	Lokale Variation	Stat. Wert	Lokale Variation	Stat. Wert	Lokale Variation
Krüss Easydrop	X	X				
Fibro PGX	X		X			
Fibro ACT			X			
Fibro PST					X	X
Emtec PEA				X		
Fibro DPM		X		X		X

### 5.2.1. Erarbeitung einer Prüfvorschrift für die Bestimmung der dynamischen Oberflächenenergie

Die Messung der dynamischen Oberflächenenergie ist nicht genormt, sondern die Hersteller der Messgeräte verweisen auf gängigen Theorie (Krüss, 2012) und bieten Listen von Flüssigkeiten an, die zur Messung verwendet werden können. Die Messrandbedingungen, die Messgenauigkeit oder auch Details in der Handhabung sind nicht dargestellt. In den USA wird trotz der bestehenden Norm ASTM D-5725-99, zurzeit an einer Norm ISO TC6 SC2 WG41 Contact Angle on Paper gearbeitet. Das zeigt, dass die bestehenden Prüfvorschriften keine ausreichende Messgenauigkeit haben, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzeugen. In der Papierindustrie wird meistens nur mit Wasser oder mit zwei Flüssigkeiten z.B. Wasser und Ethylenglycol gemessen (Toivanen, 2007). Die Ergebnisse weisen keine allgemein gültige Zusammenhänge zu auftretende Druckproblemen auf.

Ziel der Arbeit ist es, eine Messmethode zu entwickeln, die praxistauglich ist. Dies bedeutet für die verwendeten Messflüssigkeiten:

- Sie müssen einfach zu beschaffen und qualitativ konstant sein.
- Sie dürfen keine Einschränkung in der Handhabung durch gesundheitliche, arbeitssicherheitstechnische oder umweltrelevante Risiken haben.
- Sie müssen über Literaturdaten verfügen.
- Sie müssen technisch handhabbar sein. Dies gilt für den Bereich der Dosierung, Verdunstung und der physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere mit den verwendeten Messsystemen.

Ziel der Arbeit ist es die systematische Messwertabweichungen durch die Messmethode zu verringern.

### 5.2.1.1. Abwerfen des Tropfens

In den Messungen wurden die Tropfen auf das Substrat abgeworfen. Die Tropfenablage mit dem Krüss DAT 30 hat sich nicht bewährt. Ein Tropfenablegen wurde nach verschiedenen Versuchen negiert, da das Saugverhalten und die Messtotzeit eine größere Messwertverzerrung erzeugen. Der Nachteil der Tropfenabwurfmethode ist die Unfähigkeit, mit allen Messflüssigkeiten die gleiche Tropfengröße zu generieren. Spezifisch zu der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Nadelgeometrie werden Tropfen zwischen 2-20µl Größe erzeugt. Wird der Tropfen abgesetzt, so zieht die Adhäsionsenergie den Tropfen von der Nadelspitze ab. Bei der Tropfenablage muss die Adhäsionskraft der Oberfläche groß genug sein, um den Tropfen abzuziehen. Bei unbekanntenen Papieren besteht das Risiko, durch die unterschiedlichen Adhäsionskräfte der verschiedenen Musteroberflächen auch bei dem Absetzen des Tropfens unterschiedliche Tropfenvolumina zu generieren. Der Tropfenabwurf generiert einen konstanten Fehler durch die Gravitation und die Tropfenverformung. Bei relativen Messungen kann der Fehler vernachlässigt werden. Beim Tropfenabwurf kann das Tropfenvolumen reproduzierbar auf einer Glasplatte kontrolliert werden. Durch die Abwurfmethode können auch weitere Messflüssigkeiten bestimmt werden, die mit dem Dosiersystem ähnliche Tropfengrößen erzeugen.

### 5.2.1.2. Der Vergleich von Messgeräten

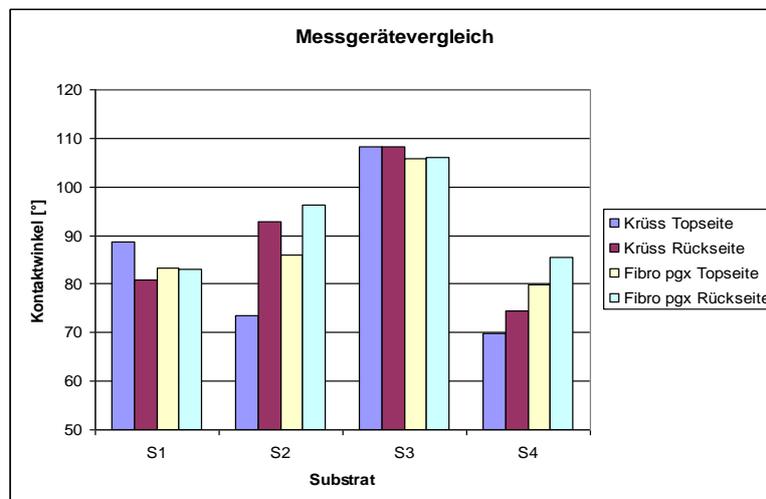


Abbildung 31: Vergleich von Messsystemen

Zur Bestimmung des Messverfahrens ist eine genaue Betrachtung der verwendeten Messgeräte sinnvoll. In Abbildung 31 sind die Messergebnisse von vier Papiermustern zu erkennen, die mit dem Krüss-Easydrop und dem Fibro PGX gemessen worden sind.

- S1 Pigmentiertes WFC Papier – 100g/m<sup>2</sup>; 2g/m<sup>2</sup> Strichauftrag pro Seite
- S2 Ungestrichener GC Karton 280 g/m<sup>2</sup>
- S3 Bilderdruckpapier - 250 g/m<sup>2</sup>; 36g/m<sup>2</sup> Strichauftrag pro Seite
- S4 Ungestrichener Recyclingkarton 180 g/m<sup>2</sup> mit Oberflächenleimung

Der gemessene Kontaktwinkel von Wasser differiert deutlich. Die Ergebnisse von Topseite und Rückseite sind unterschiedlich. Die Differenz der Ergebnisse ergibt sich aus den Unterschieden der Tropfengröße, der Abwurfenergie, des Zeitpunkts des Ablesens und der allgemeinen Handhabung. Offensichtlich können Messgeräte nur sehr bedingt miteinander verglichen werden, bzw. hat die Auswahl der Muster einen Einfluss auf das Ergebnis. Trends

werden keineswegs gleichartig angezeigt. Die Standardisierung der Kontaktwinkelmessmethode ist damit ohne die Festlegung des verwendeten Messgerätes schwierig.

### 5.2.1.3. Einfluss der Anzahl der Messflüssigkeiten:

In der Papierindustrie werden überwiegend ein oder zwei Messflüssigkeiten zur Bestimmung der Oberflächenenergie verwendet (Dittrich, 2007). Vergleichsuntersuchungen in Abbildung 32-35 zeigen, dass Messergebnisse mit nur einem oder zwei Messpunkten keine verlässlichen Untersuchungen ergeben.

- S1-5: verschiedene Bilderdruckpapiere 150 – 250 g/m<sup>2</sup> Strichauftrag unbekannt

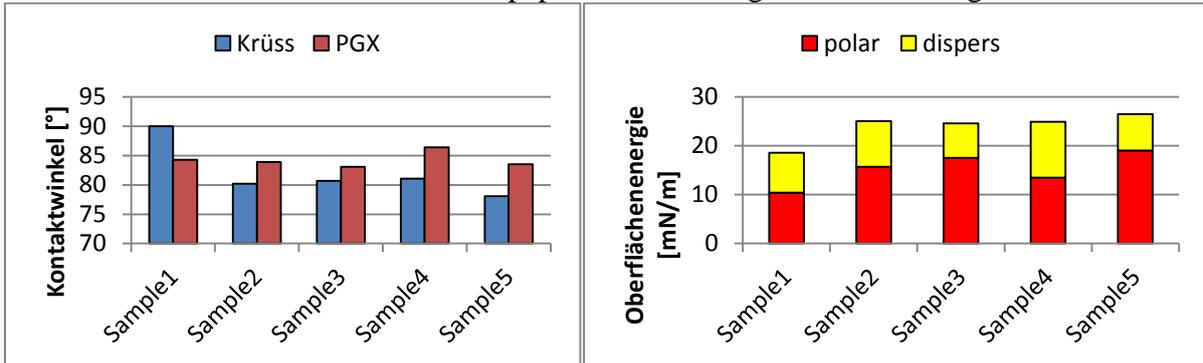


Abbildung 32: Vergleich der Kontaktwinkel von Wasser Abbildung 33: Oberflächenenergie mit Wasser + Ethylenglycol

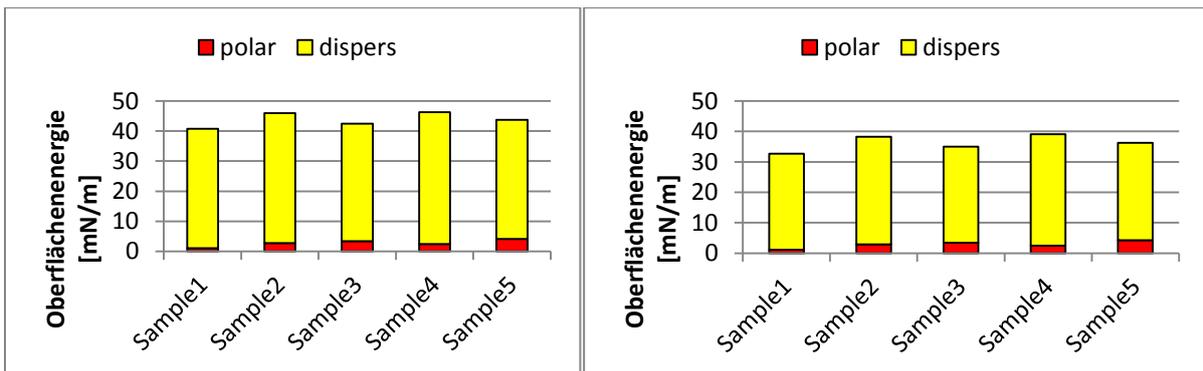


Abbildung 34: Oberflächenenergie Wasser + DIM

Abbildung 35: Oberflächenenergie mit 3 Prüfflüssigkeiten

Die Bestimmung mittels einer Messflüssigkeit lässt keine Aufspaltung in polar und dispers zu. Die Kontaktwinkelbestimmung mit einer Messflüssigkeit entfällt bei dem gewählten Ansatz dieser Arbeit. Die Auswahl von zwei Prüfflüssigkeiten beeinflusst das Ergebnis, wie in Abbildung 34 und 35 sichtbar ist.

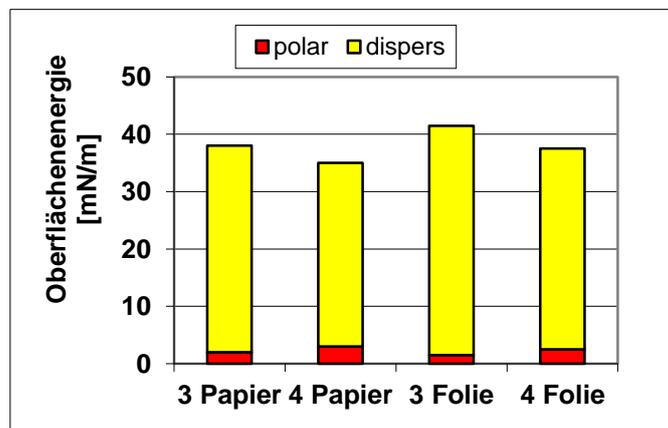


Abbildung 36: Vergleich von 3 und 4 Messflüssigkeiten

- Papier: Bilderdruckpapier 200g/m<sup>2</sup>
- Folie: Leneta 300 4C

In Abbildung 36 ist die Verwendung von 3 und 4 Messflüssigkeiten auf Papier und auf PE-Folie dargestellt. Die PE-Folie wurde als Vergleich ausgewählt, um Einflüsse auf die Messergebnisse durch die Inhomogenität und Rauigkeit des Substrates auszuschließen. Die Bestimmung der Oberflächenenergie nach OWRK ist die Ableitung einer Geradengleichung, also das geometrische Mittel verschiedener Messpunkte. Daraus ergibt sich, dass mit Zunahme der Messpunkte die Geradengleichung genauer wird. Aus praktischen und zeitökonomischen Überlegungen wurde in den weiteren Untersuchungen die Verwendung von 3 Messflüssigkeiten als Standard festgelegt.

In der Lackindustrie werden standardmäßig fünf Messflüssigkeiten verwendet, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Es werden Messflüssigkeiten mit einem Oberflächenspannungsbereich von 18-72 mN/m gewählt. Dieser Ansatz kann nicht auf die Messung der Papieroberfläche übertragen werden, da Flüssigkeiten mit zu niedriger Oberflächenspannung innerhalb von 0,1 Sekunde in die poröse Oberfläche eindringen. Ein Kontaktwinkel von solchen Flüssigkeiten ist bei Messungen der Papieroberfläche nicht ablesbar.

#### 5.2.1.4. Einfluss der Literaturdaten bei der Flüssigkeitsauswahl

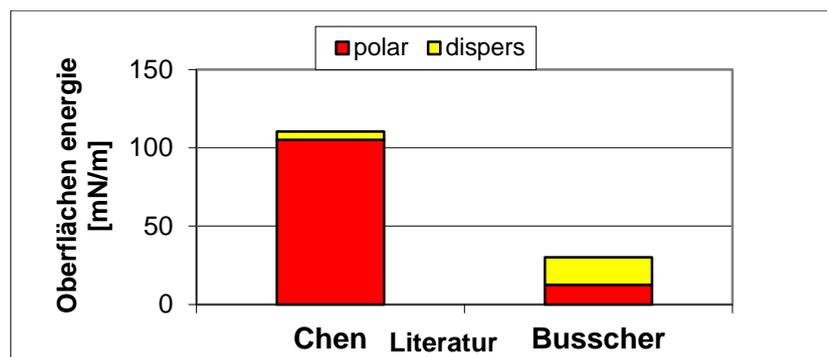


Abbildung 37: Wertberechnung einer Kontaktwinkelmessung mit unterschiedlichen Literaturdaten

Die Literaturangaben über den polaren oder dispersen Anteil in den Prüfflüssigkeiten weichen deutlich voneinander ab (Krüss, 2012). Offensichtlich ist die Bestimmung der Molekularkräfte im dispersen und polaren Anteil bei Flüssigkeiten vom verwendeten Messaufbau abhängig. Damit ist eine große Fehlerquelle geschaffen, da bei vielen Angaben der Messgerätehersteller die verwendeten Literaturdaten nicht ausreichend definiert werden. Diese Verwendung von Flüssigkeitsdaten aus verschiedenen Quellen kann daher zu deutlich veränderten Messergebnissen führen. In Kapitel 3 ist beschrieben, dass die einzelnen theoretischen Modellvorstellungen im Detail voneinander abweichen. Selbst auf Nachfrage waren verschiedene Hersteller nicht in der Lage, korrekte Literaturdaten für empfohlene Messflüssigkeiten zu liefern. In Abbildung 37 ist eine Auswertung von gleichen Kontaktwinkeln und Flüssigkeiten mit extrem unterschiedlichen Literaturdaten zu erkennen. Da nicht alle Literaturquellen alle Messflüssigkeiten untersucht haben, müssen bei der Zusammenstellung der Messflüssigkeiten ggf. kleinere Abweichungen in Kauf genommen werden.

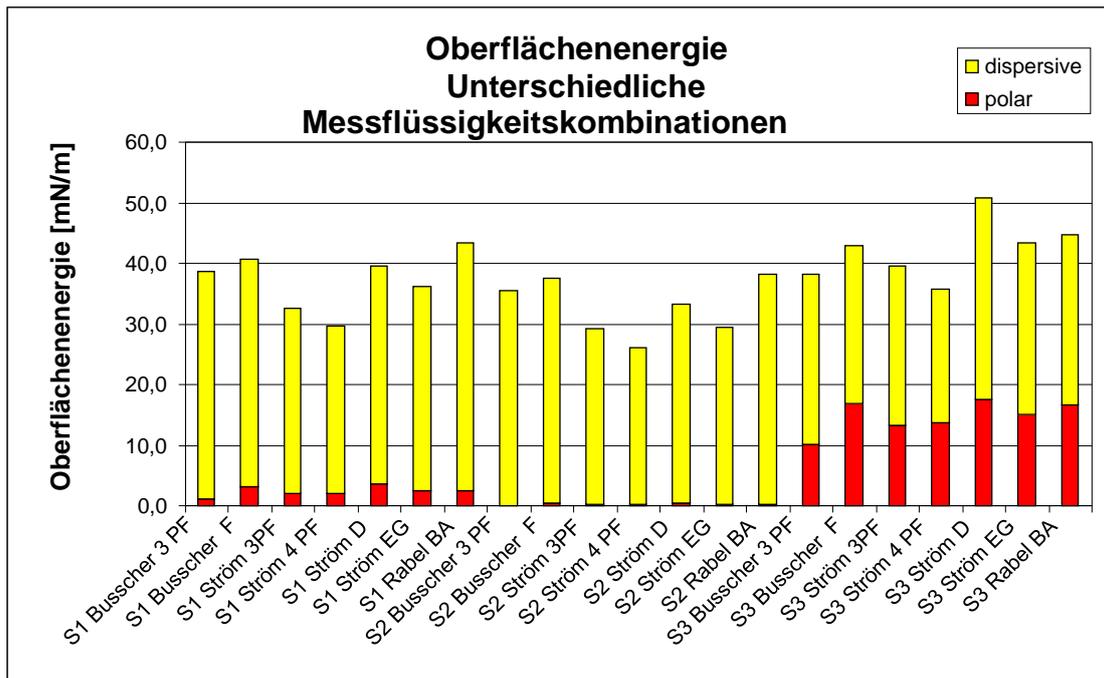


Abbildung 38: Einfluss der Messflüssigkeitskombinationen auf unterschiedliche Substrate

Wie in Abbildung 38 zu sehen ist, unterscheiden sich die Ergebnisse auf den Substraten S1, S2 und S3 erheblich, je nach verwendeter Flüssigkeitskombination aus Tabelle 12 und den zugrunde gelegten Literaturdaten.

Tabelle 12: Vergleich von Flüssigkeitskombinationen

Musterset	Messflüssigkeit			
	Busscher 3PF	Wasser	Diiodmethan	Glyzerin
Busscher F	Wasser	Diiodmethan	Formamid	
Ström 3 PF	Wasser	Diiodmethan	Glyzerin	
Ström 4 PF	Wasser	Diiodmethan	Glyzerin	Ethylenglykol
Ström D	Wasser	Diiodmethan	Decalin	
Ström EG	Wasser	Diiodmethan	Ethylenglykol	
Rabel BA	Wasser	Diiodmethan	Benzylalkohol	

In Abbildung 38 ist auch der Einfluss der einzelnen Flüssigkeiten auf die Topographie zu sehen. Muster S3 als sehr raues Muster weist deutlich höhere Abweichungen in den Kontaktwinkeln der einzelnen Flüssigkeiten auf. Deshalb ist es bei Papier als inhomogenem Material sehr schwierig, absolute Daten für eine Kombination an Messflüssigkeiten festzulegen, welche Allgemeingültigkeit hat. Die Unterschiede in der Oberflächenenergie ist zwischen den Mustern gut zu erkennen, dies ist jedoch nicht ausreichend für eine Definition der Materialoberfläche. Der Versuch durch Kalandrieren der Papiere eine einheitliche Oberfläche zu generieren, scheitert an der Veränderung der Oberflächenchemie durch Migration von Additiven. Insbesondere bei gestrichenen Papieren kommt es bei der Satinage zu einer weiteren Veränderung der Oberfläche, da die Temperatur die mobilen Bindemittel und Additive an die Oberfläche migrieren lässt.

### 5.2.1.5. Einfluss der Satinage

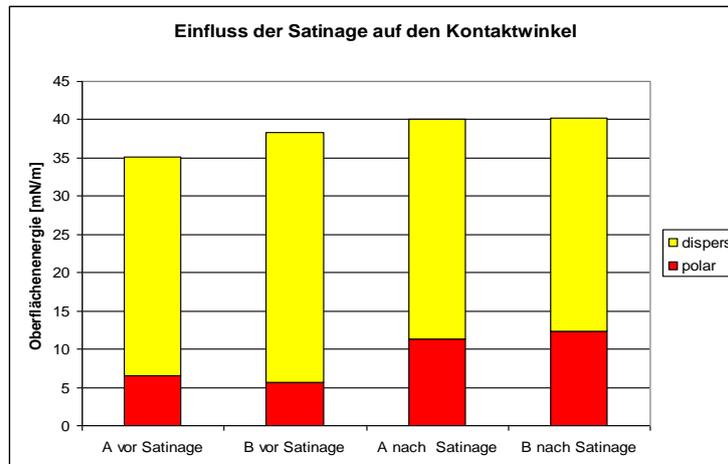


Abbildung 39: Einfluss der Satinage auf das Ergebnis der Kontaktwinkelmessung

Wie in Abbildung 39 sichtbar ist, hat die Satinage nicht nur einen Einfluss auf die Benetzbarkeit durch die Glättung der Oberfläche, sondern auch auf die chemische Benetzbarkeit.

- A: LWC- 56g/m<sup>2</sup>; 7g/m<sup>2</sup> Strichauftrag
- B: LWC- 56 g/m<sup>2</sup>; 7 g/m<sup>2</sup> Strichauftrag mit 0,35 Teilen PE-Additiv

Vor der Satinage ist ein deutlicher Unterschied der Messwerte zu sehen, der nach der Satinage nahezu verschwunden ist. Zur Verifizierung des Satinageeinflusses wurden Laborversuche mit Papier aus Pilotanlagenversuchen durchgeführt.

- WFC 100g/m<sup>2</sup>; 2 g/m<sup>2</sup> Pigmentierung; 10g/m<sup>2</sup> Pilotstrich

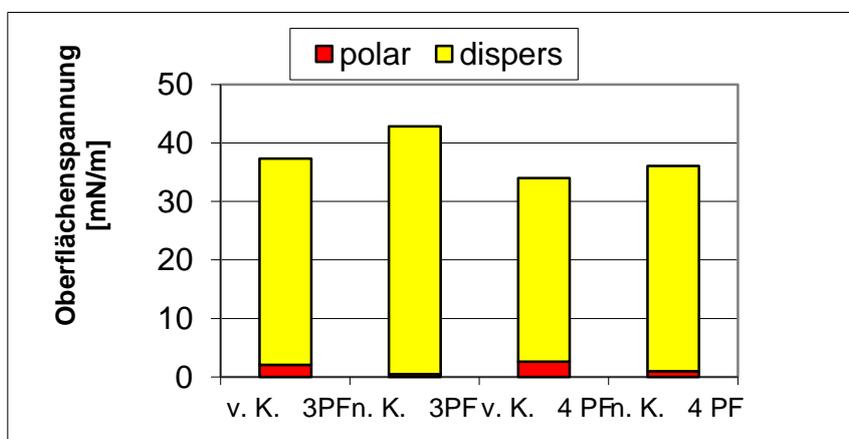


Abbildung 40: Satinage von Laborpapier

Die Kalandrierbedingungen bei dem Laborversuch aus Abbildung 42 waren:

- Laborkalender (Sumet) v.K. = vor Kalandrierung, n.K. = nach Kalandrierung
- Einstellungen: Compositewalze: 50°C, Anpressdruck: 40 N
- Anzahl der Durchgänge: 3
- 3 Prüfflüssigkeiten: Wasser, Diiodmethan, Glycerin
- 4 Prüfflüssigkeiten: Wasser, Diiodmethan, Glycerin, Ethylenglykol

Laborversuche einer Satinage haben aufgrund der stark unterschiedlichen Glätte zu keinem Erfolg geführt. Wie in Abbildung 40 zu sehen ist, führt die Satinage zu einer deutlichen Veränderung der Kontaktwinkel. Glycerin hatte mit einer Kontaktwinkeländerung von 18°

den größten Einfluss auf das Messergebnis. Der Messfehler durch die Topographie muss also durch die Verwendung niedrigviskoser Flüssigkeiten verringert werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf die weitere Verwendung von Glycerin als Messflüssigkeit verzichtet. Der Kontaktwinkel von Glycerin wird durch die Topographie der Oberfläche am stärksten beeinflusst. Um den Einfluss der Rauigkeit zu minimieren sollten Messflüssigkeiten gleicher Viskosität verwendet werden. Daher wurden in dieser Arbeit Messflüssigkeiten getestet, die möglichst nahe an die Viskosität von Wasser herankommen.

#### **5.2.1.6. Alterung von Mustern**

Die verwendeten Muster waren in der Regel zwischen 2 und 12 Wochen alt. Untersuchungen von älteren Mustern bzw. Wiederholungsuntersuchungen von gealterten Mustern ergaben teilweise eine Abweichung von 5-37% der Messwerte. Dies stellt seitens der Produktion eine Problematik dar, insbesondere, wenn Rücklagemuster aus Reklamationen oder Produktumstellungen verwendet werden, welche deutlich älter als 6 Monate sind. Die Einflüsse der Alterung wurden nicht weiter untersucht. Eine künstliche Alterung der Muster im Trockenschrank ist nach Vorversuchen nicht weiter verfolgt worden. Die Rezepturbestandteile und die Migrationsfähigkeit der kleineren Polymere sind zu unterschiedlich.

Der Zusammenhang von Migration und Adhäsion, also die Änderung der Reaktivität der Alterung, ist im Zusammenhang mit Klebebändern von Geiß untersucht worden (Geiß, 1998). Der oxidative Abbau von polaren Gruppen bei der Alterung von Corona-behandelten Folien in den ersten zwei Tagen in Abhängigkeit von der chemischen Gruppe ist von Joos- Müller untersucht worden (Joos-Müller, 2010). Aus diesen Untersuchungen kann auch bei Papier auf eine Veränderung der Oberflächenspannung durch Alterung geschlossen werden. Inwieweit die Lagerbedingungen wie Temperatur und Feuchtigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die chemischen Veränderungen der Papieroberfläche haben wurde bisher nur im Zusammenhang mit Vergilbung untersucht. Diese Zusammenhänge sind in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt worden.

#### **5.2.1.7. Definition der Messzeit**

Die Benetzung der Oberfläche erreicht bei Papier kein statisches Gleichgewicht, da die Flüssigkeit in der porösen Oberfläche verschwindet. Damit ist der Zeitpunkt der Messwertaufnahme ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Reproduzierbarkeit der Messung. Zur Kontrolle dieser These wurde ein dynamischer Versuchsaufbau mit den einzelnen Messflüssigkeiten verwendet, um den Einfluss der Messzeit auf den polaren und den dispersen Anteil zu untersuchen. In Abbildung 43 ist deutlich erkennbar, dass der disperse Anteil der Oberflächenspannung mehr als der polare Anteil anwächst. Diese dynamische Entwicklung erfordert eine schnelle, genaue Ablesung der einzelnen Kontaktwinkel. Damit ist die Automatisierung des Messvorgangs unumgänglich. Idealerweise sollte der Messzeitpunkt etwa bei 0,2 - 0,5 Sekunden liegen. In diesem Zeitbereich ist die Auftreffenergie des Tropfens absorbiert und die Tropfenoberfläche stabil. Außerdem darf die Penetration in das Papier nicht zu sehr fortgeschritten sein, da die Veränderung des Tropfenvolumens und die Quellungsvorgänge im Papier die Ergebnisgenauigkeit verfälschen können. In Abbildung 44 ist deutlich sichtbar, dass sich bei unterschiedlichen Papieren die dynamische Entwicklung der Ergebnisse unterscheidet. Der Verlauf des Kontaktwinkels der einzelnen Flüssigkeiten in Abbildung 43 zeigt die spezifische Entwicklung an einem Papiermuster. Die mathematische Verknüpfung der einzelnen Messwerte führt zu einer Verschiebung von polarer und disperser Oberflächenenergie. Hier bestätigt sich die ideale Messzeit von 0,2-0,5 Sekunden.

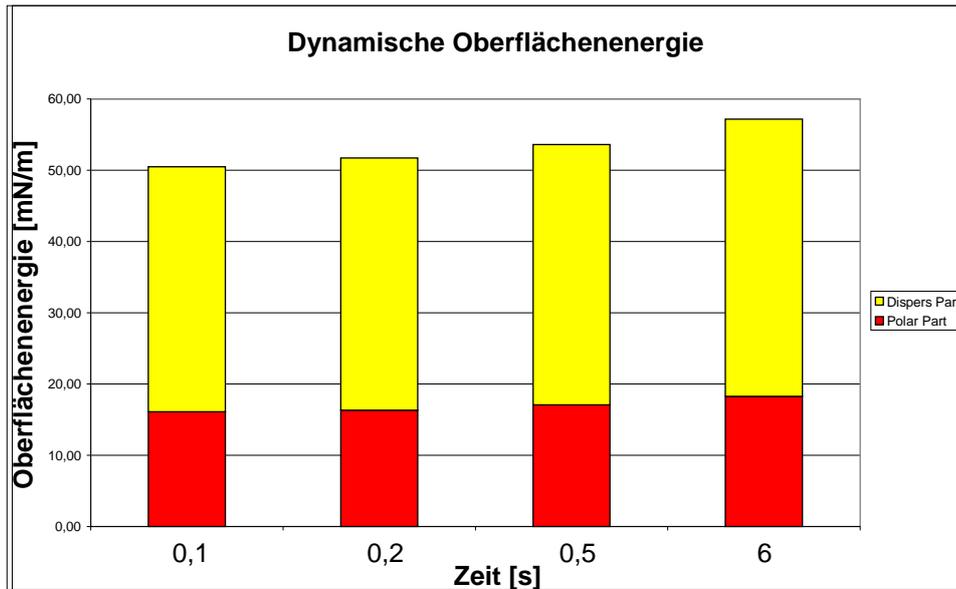


Abbildung 41: Einfluss der Messzeit auf die Ergebnisse von polaren und dispersen Anteilen

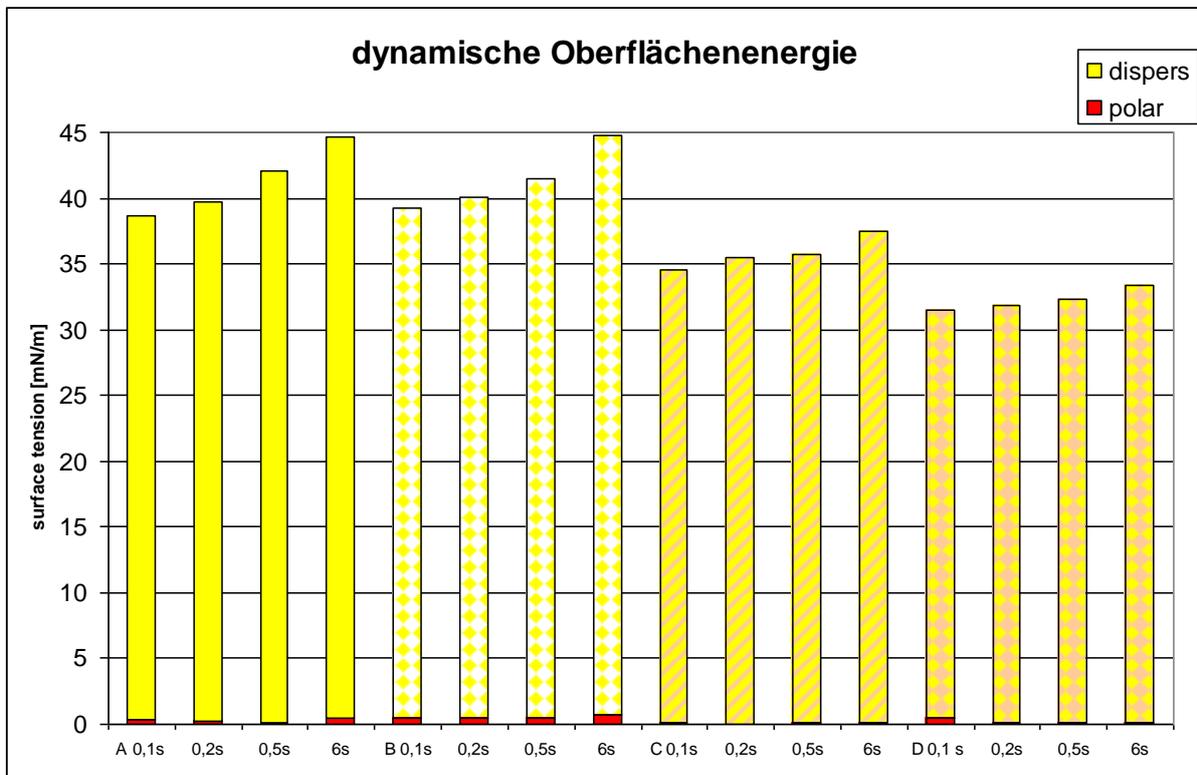


Abbildung 42: Dynamischer Verlauf der Oberflächenspannung von verschiedenen Mustern

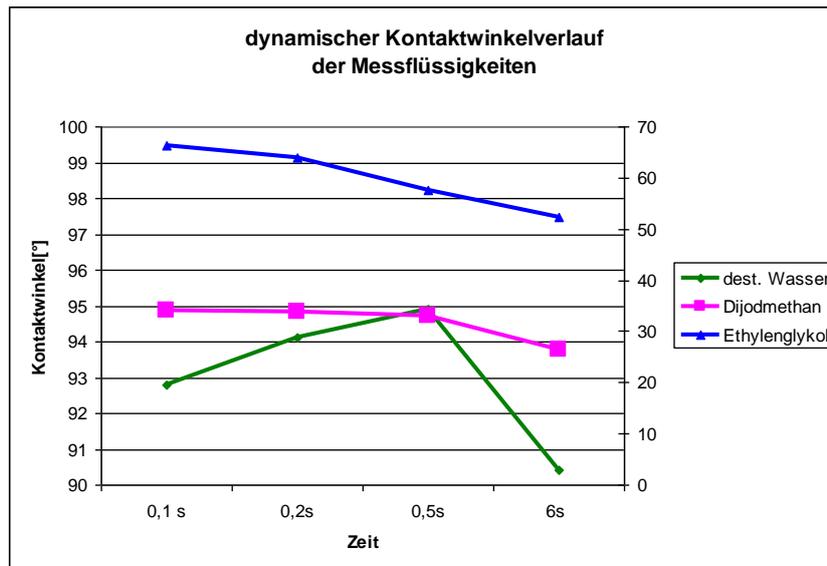


Abbildung 43: Dynamischer Verlauf des Kontaktwinkels bei verschiedenen Flüssigkeiten

In Abbildung 43 ist der unterschiedliche Verlauf der Kontaktwinkel bei den einzelnen Messflüssigkeiten zu erkennen. Insbesondere auffällig ist die Dynamik von Wasser, deshalb wurden verschiedene Proben mit dem zeitlichen Verlauf des Kontaktwinkels mit der Messflüssigkeit Wasser verglichen.

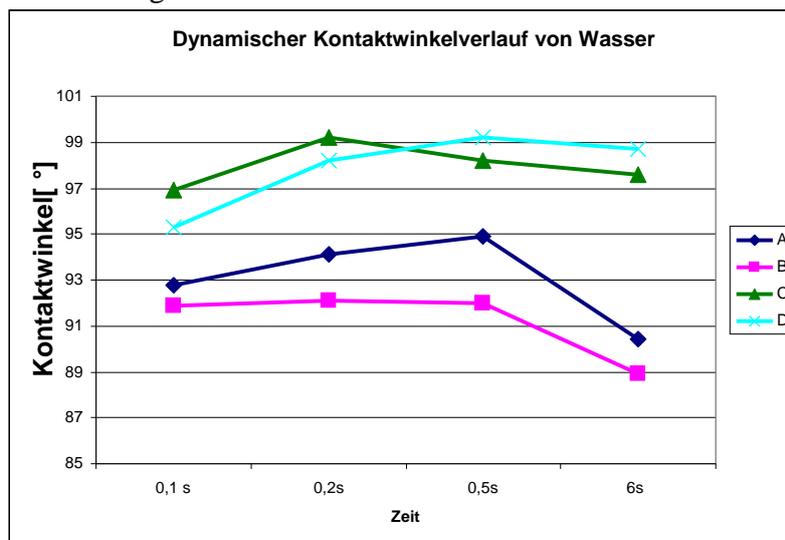


Abbildung 44: Dynamischer Kontaktwinkel von Wasser auf verschiedenen Proben

Die Betrachtung der Entwicklungen des Kontaktwinkels von Wasser über die verschiedenen Proben in Abbildung 44 ergeben sehr spezifische Abweichungen dieses dynamischen Kontaktwinkels. Das Beispiel wurde gewählt, um die Problematik der Kontaktwinkelbeschränkung auf  $\Theta < 90^\circ$  darzustellen. Im theoretischen Ansatz gilt nach Young die Berechnung der Oberflächenenergie nur für Kontaktwinkel  $\Theta < 90^\circ$ . Dies ist bei Papier nicht immer erfüllt, es gibt häufig Fälle, bei denen der Kontaktwinkel die  $90^\circ$  übersteigt. Problematisch ist, dass der  $\cos \Theta > 90^\circ$  negativ wird und damit die Berechnung zur Oberflächenenergie verzerrt. Wenn jedoch an dieser Stelle Wasser als dritte Messflüssigkeit entfernt wird, so entsteht ein Zwei-Messflüssigkeiten-System, welches wiederum das Ergebnis verzerrt. Logischerweise müsste dann ein System gefunden werden, bei dem der Kontaktwinkel immer  $\Theta < 90^\circ$  ist, also z.B. eine Kontaktwinkelmessung mit einem Alkohol/Wasser-Gemisch. Beispielsweise gibt es eine Datenreihe von Janczuk (Krüss, 2012),

welche die Abstufungen der Oberflächenspannung eines Ethylenglycol/Wasser -Gemisches beschreibt. Das bedeutet aber, dass die Messflüssigkeit ein Gemisch ist. In diesem Fall müsste der Einfluss der Entmischung durch die Penetration betrachtet werden.

Manche Messgeräte verwenden unterschiedliche mathematische Modelle (Krüss, 2012) für Kontaktwinkel von  $< 90^\circ$  und von  $> 90^\circ$ . Bei anderen Messgeräten ist dieser Sonderfall in den mathematischen Auswertungsprogrammen nicht vorgesehen. Diese nicht einheitliche Auswertung der Kontaktwinkel führt dazu, dass unterschiedliche Messgeräte unterschiedliche Messergebnisse am gleichen Papiermuster erzeugen.

In dieser Arbeit wird der Fehler durch die Messung von Kontaktwinkeln von  $> 90^\circ$  und die überproportionale Reduktion des polaren Anteils akzeptiert. Sehr große Kontaktwinkel von  $> 120^\circ$  werden als nicht bestimmbar eingestuft. Der Vergleich der Kontaktwinkel der Easydrop-Messung und der PGX-Messung mit dem kleineren Tropfenvolumen erlaubt eine Verifizierung der Daten (siehe auch Abbildung 40). Damit wird deutlich, wie wertvoll und notwendig die Doppelbestimmung des Messwertes in statischer Messung polar/dispers und in dynamischer Messung mit Wasser liegt.

### 5.2.1.8. Definition des Messvolumens

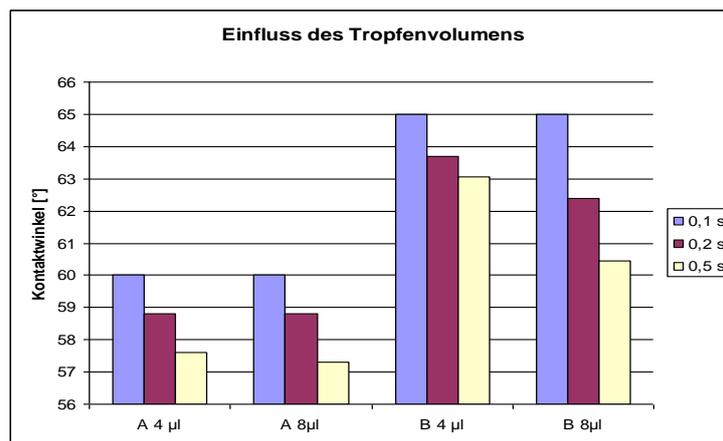


Abbildung 4525: Einfluss des Tropfenvolumens auf die Messung

Das Tropfenvolumen hat Einfluss auf die Messergebnisse, insbesondere bei inhomogenen oder rauen Oberflächen. Wie in der Theorie nach Cassie-Baxter bereits angeschnitten, wird die Tropfenspreitung bei einer chemischen Inhomogenität beeinflusst. In diesem Versuch in Abbildung 45 wird sichtbar, dass bei einem homogenen Muster A das Tropfenvolumen nur einen geringen Einfluss auf den Kontaktwinkel hat. Muster B hingegen hat durch Einsatz eines dispergierten Wachsadditives eine deutlich inhomogenere Oberfläche. Das Wachsadditiv hat eine Partikelgröße von  $< 100$  nm, trotzdem hat das Tropfenvolumen in diesem Fall einen deutlich höheren Einfluss auf die Benetzung als bei Papier A. Damit bestätigt sich die Annahme, dass die technisch verwendeten Geräte mit einem Tropfenvolumen zwischen 2- 20 µl je nach Muster keine identischen Ergebnisse liefern. Der Vorschlag von verschiedenen Herstellern, den Scheitelpunkt, also die maximale Tropfenbreite zu nehmen, hängt dann aber wieder vom Tropfenvolumen und der Saugfähigkeit des Papiers ab. Die Verkleinerungsgeschwindigkeit des Tropfens hat somit einen Einfluss auf den dynamischen Kontaktwinkel (Dataphysics, 2012).

## 5.2.1.9. Einfluss von optischer Fehlinterpretation

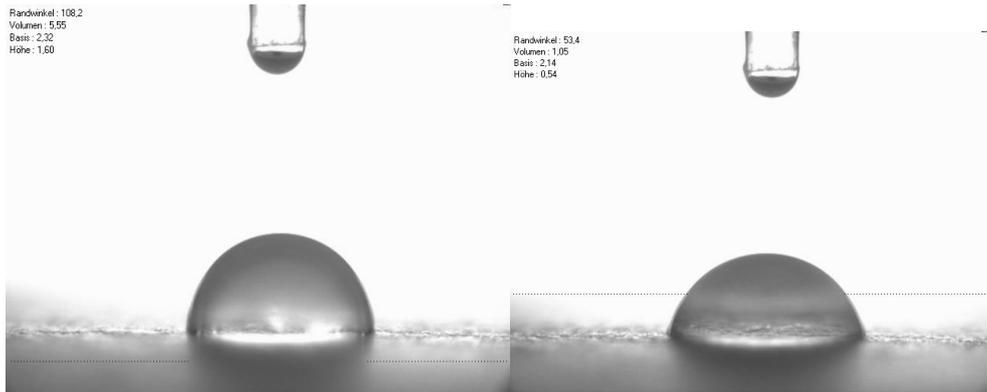


Abbildung 46: Verschiebung der Grundlinie

Abbildung 47: Verschiebung der Grundlinie

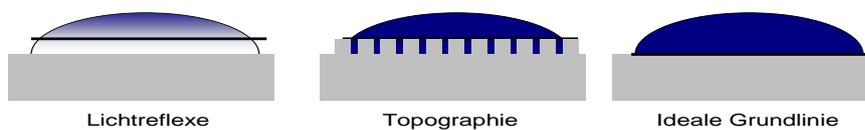


Abbildung 48: Interpretation der Grundlinie

Der Kontaktwinkel soll immer an der Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit bestimmt werden. Jedoch kann bei glänzenden Papieren oder bei sehr rauen Oberflächen eine Missdeutung dieses Punktes vom Gerät in der Grundlinie vorgenommen werden. In Abbildung 46 und 47 sind Beispiele von falschen Einstellungen der Grundlinie gezeigt. In Abbildung 48 sind mögliche Ursachen der Abweichung modellhaft dargestellt. Bei einer Verschiebung der Grundlinie wird der Kontaktwinkel an der falschen Stelle bestimmt. Die Grundlinie kann bei manchen Messgeräten von Hand nachkorrigiert werden, das System ist jedoch je nach Messgerät fehleranfällig. Diesem Fehler kann man durch Kontrolle des gemessenen Flüssigkeitsvolumens entgegenwirken.

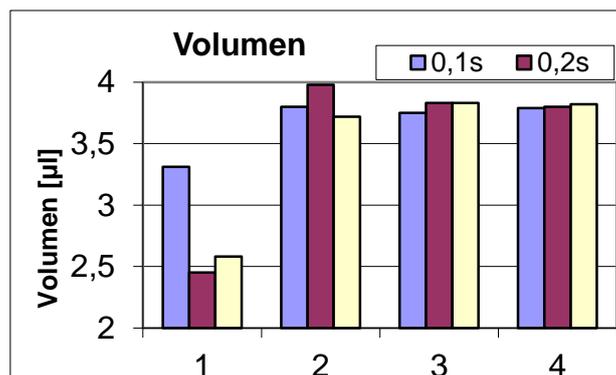


Abbildung 49: Volumenvergleich des Tropfens an einer Probenserie

In Abbildung 49 ist der Volumenvergleich in einer Messserie zu sehen. Muster 1 weist signifikante Unterschiede im Messvolumen gegenüber den anderen Mustern auf. Damit ist der Kontaktwinkel nicht exakt in der realen Phasengrenze gemessen worden. Bei Lichtreflexen kann in den meisten Geräten der Horizont verschoben werden, alternativ ist der Kontaktwinkel nur eingeschränkt nutzbar. Bei gleichzeitiger Topographiemessung kann zwischen einer fehlerhaften Horizontlinie oder hoher Rauigkeit des Papiers und dem Kontaktwinkelergebnis sichtbar unterschieden werden.

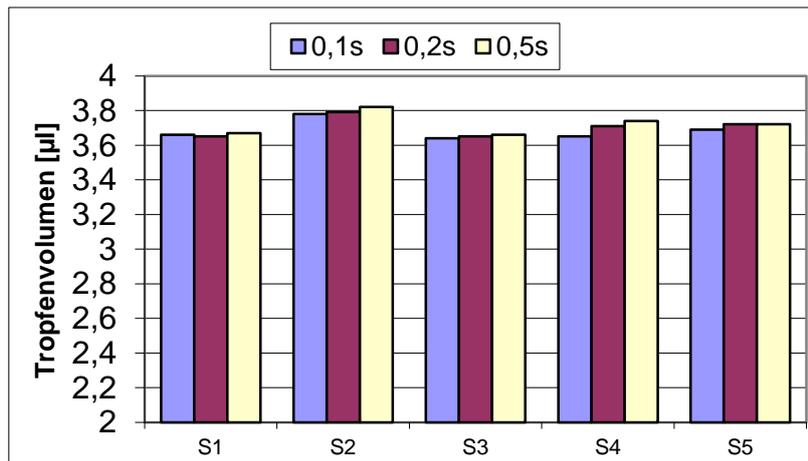


Abbildung 50: Volumentwicklung bei einer Messserie

Die meisten Messgeräte definieren das Tropfenvolumen aus der 2-dimensionalen Aufnahme. Die Abweichungen des Tropfenvolumens kann bei der Einzelmessung kontrolliert werden. Das Tropfenvolumen kann sich bei hoher Wasseraufnahme falsch entwickeln, da die Änderung der Phasengrenze durch die Faserquellung angehoben wird. Dann entsteht eine vermeintliche Volumenkonstanz oder sogar Volumenzunahme, die allerdings technisch nicht möglich ist. In Abbildung 50 zeigt Muster S2 und Muster S4 eine Volumenzunahme.

### 5.2.1.10. Festlegung der Messwertvariation

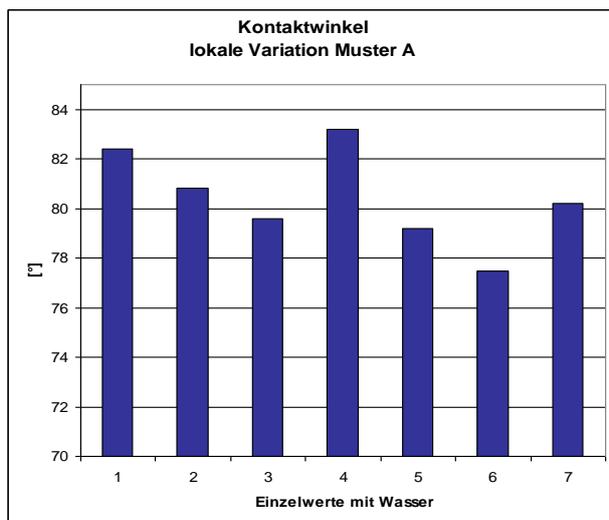


Abbildung 51: Muster A

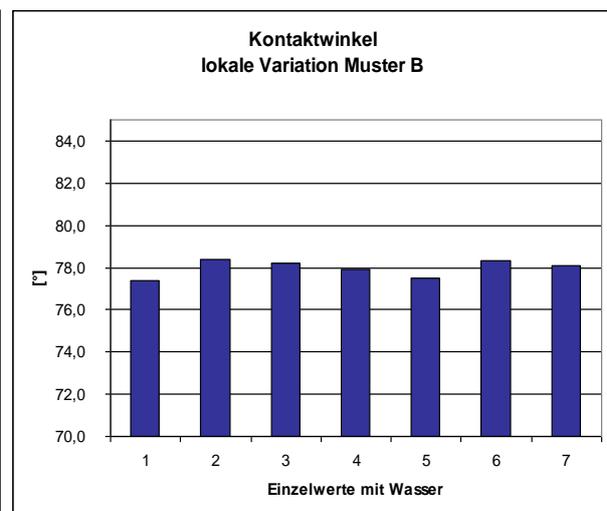


Abbildung 52: Muster B

Für diese Arbeit wurde eine Prüfvorschrift entwickelt, die Unterschiede zwischen den einzelnen Kontaktwinkeln bewertet. Grundsätzlich werden mindestens 5 Einzeltropfen bestimmt und ein Mittelwert aus den Kontaktwinkeln gebildet. Kontaktwinkel, die mehr als  $1^\circ$  vom Mittelwert abweichen, werden eliminiert. Allerdings gilt erst eine Abweichung von  $5^\circ$  zwischen zwei Mustern als signifikant (Dataphysics, 2012). Ist eine Messpunkteschar deutlich abweichend vom Mittelwert, so gibt das Rückschlüsse über die Homogenität der Papieroberfläche. In Abbildung 51 konnte über die Standardabweichung der Einzelmessungen eine deutliche Aussage über die lokalen Unterschiede gemacht werden. Druckversuche konnten diese Inhomogenität bestätigen. Die Untersuchung ergab lokale Agglomerate im Papierstrich. Muster B in Abbildung 52 zeigt nur sehr geringe Abweichung im Kontaktwinkel mit Wasser. Hier ist die Homogenität des Papiers deutlich besser. In einer Untersuchung von

Rücklagemustern an zwei Papiermaschinen konnten vergleichbare Ergebnisse gefunden werden. Die Maschine mit der größeren Varianz der einzelnen Kontaktwinkel zeigte die 4-fache Menge an Reklamationen im Halbtonmottling.

Die Reproduzierbarkeit der Messung ist damit begrenzt. Das Kontaktwinkelverfahren ist eigentlich ein zerstörendes Messverfahren, da die Oberfläche an der Stelle kein zweites Mal gemessen werden kann. Aufgrund der Inhomogenität der Oberfläche ist der lokale Einfluss an der Messstelle erheblich. Aus praktische Erwägungen wurden 5 Tropfen innerhalb  $\pm 1^\circ$  für das Labormessverfahren festgelegt.

### **5.2.1.11. Bewertung der Oberflächenspannungsmessung**

Die Laborbestimmungen zur Messung der freien Oberflächenenergie nach der Kontaktwinkelmethode unterliegen verschiedenen Einflussgrößen.

Folgende Messeinflüsse können auftreten:

- Die Tropfengröße ist nicht konstant
- Die Tropfenform bildet keine sphärische Halbkugel (2D Bild eines 3D Tropfens)
- Der Auswertungszeitpunkt ist nicht konstant
- Die Horizontlinie wird nicht exakt an der Grenzfläche angelegt
- Die reale Horizontlinie verändert sich aufgrund der Faserquellung
- Die Messflüssigkeiten verändern sich durch Lösemittelverdunstung oder Alterung
- Der Tropfenabwurf beeinflusst den Kontaktwinkel
- Die Topographie und die Anisotropie des Substrates beeinflussen die Auswertung
- Die Reproduzierbarkeit der Messung am gleichen Messort ist nicht gegeben.
- Die Viskosität der Flüssigkeiten weichen voneinander ab
- Die Kombination der Flüssigkeiten sind unterschiedlich
- Die mathematische Auswertung der Oberflächenspannung weicht in den Messsystemen stark voneinander ab

Für die Durchführung der Messung bedeutet dies, dass die grundsätzlichen Einstellungen der Messgeräte geprüft werden müssen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Kontrolle der Gerätfunktion sind von besonderer Bedeutung. Zur Reduzierung der systematischen Messabweichung sollten folgende Vorgehensweisen gewählt werden:

- Das Messgerät hat signifikanten Einfluss auf die Messwerte, ein Vergleich der Messgeräte durch eine Doppelbestimmung ist sinnvoll.
- Die ausgewählten Flüssigkeiten müssen an das Dosiersystem angepasst werden. Die Quelle der Literaturdaten muss überprüft werden. In dieser Arbeit werden Literaturdaten nach Ström verwendet.
- Die Auswahl der Messflüssigkeiten sollte Messergebnisse von  $> 90^\circ$  vermeiden. Treten diese auf, so ist zu entscheiden, wie die Vorzeichenänderung gewertet wird. In dieser Arbeit wurde das Vorzeichen nicht geändert.
- Eine Prüfautomatik reduziert den Einfluss des Laboranten deutlich.
- Eine Prüfautomatik muss auf das verwendete mathematische Modell überprüft werden, insbesondere bei Ergebnissen von Kontaktwinkeln  $> 90^\circ$ .
- Kontaktwinkel in der statischen Messung mehr als  $\pm 1^\circ$  vom Mittelwert abweichen werden eliminiert. Es werden mindestens 3 Werte innerhalb der zulässigen Abweichung zur Bestimmung des Mittelwertes gemessen.
- Abweichungen von  $5^\circ$  gelten als signifikant.
- Die Messung muss optisch und volumetrisch überwacht werden. Die Einhaltung der Horizontlinie beeinflusst das Ergebnis.

- Die Oberflächentopographie hat wesentlichen Einfluss, Kalandrieren verändert die Oberflächenspannung durch Migration und Glätte. Bei der Probenvorbereitung wurde auf die Kalandrierung aus diesem Grund verzichtet.
- Der Abwurf des Tropfens ist für die Messung von Papier dem Ablegen vorzuziehen.
- Die ideale Tropfengröße ist 2-4  $\mu\text{l}$ , dies lässt sich mit der Abwurfmethode je nach Messflüssigkeit nicht realisieren, ein größerer Tropfen verkleinert den Kontaktwinkel durch die veränderte Linienspannung.
- Bei Papiermustern kann durch die Porosität kein statisches Gleichgewicht erreicht werden. Messwerte werden am Scheitelpunkt der Kontaktwinkelkurve bzw. bei 0,1; 0,2, und 0,5 Sekunden abgelesen.
- Die Viskosität der Prüfflüssigkeit hat einen Einfluss auf das Ergebnis, daher sollten Prüfflüssigkeiten mit ähnlicher Viskosität gewählt werden.

Für diese Arbeit werden die Messflüssigkeiten Wasser, Diiodmethan und Ethylenglycol verwendet. Die Messungen erlauben trotz zahlreicher Fehlerquellen eine gute Vergleichbarkeit von Papiermustern innerhalb einer Musterserie. Die Messung der Oberflächenspannung ist als Grundlage der Haftung und damit auch der Beschichtung sinnvoll. Die Kriterien für eine lokale Abweichung und eine statistisch haltbare Messung sind gegeben. Die Messdaten verschiedener Systeme können nicht miteinander verglichen werden und eine einzige Messung des Kontaktwinkels ist als alleinige Charakterisierung der Papieroberfläche nicht hinreichend (Rasche, 2005). Dies bedeutet, dass Aussagen von Zielwerten als Materialkennwert kritisch hinterfragt werden müssen. Die Analogie zum Reibbeiwert  $\mu$  aus dem Kapitel 3.2 ist gegeben.

### 5.2.2. Messung der dynamischen Oberflächentopographie

Die Oberflächentopographie wird mit dem PST (Print Simulation Tester) gemessen und wie folgt dargestellt:

- Der Kontaktanteil (CA- Contact Area, grün)
- Der fehlende Kontaktanteil (MA- Missing Area, rot)

Die beiden Anteile ergeben 100%. Je nach Schnelligkeit der Oberflächenglättung steigt der Kontaktanteil der Oberfläche im Druckspalt an. Bei der Untersuchung eines Labormusters (Standardpapier 100  $\text{g}/\text{m}^2$  Einfachstrich) kann der Einfluss der Druckeinstellung in den Abbildungen 53-55 gut abgelesen werden. Es hat sich bewährt, die Druckeinstellung Flexo (2,5  $\text{N}/\text{mm}^2$  Anpressdruck) zu wählen, um deutlichere Unterschiede zwischen den Papieren sichtbar zu machen. Nur bei Untersuchungen wie Missing Dots oder Narbigkeit wurde eine andere Oberflächenanpressung (Offset = 7,5  $\text{N}/\text{mm}^2$ ; Gravure = 12,7  $\text{N}/\text{mm}^2$ ) gewählt.

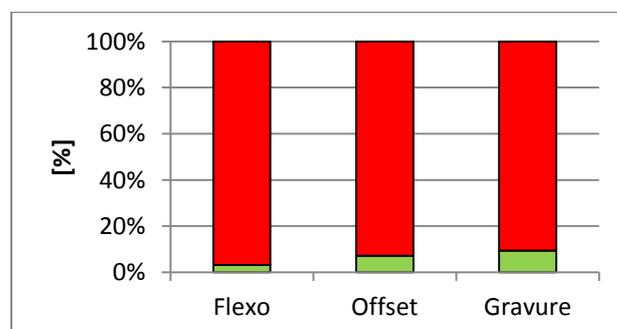


Abbildung 53: Vergleich des Kontaktanteil nach 20 ms



Abbildung 54: Vergleich des Kontaktanteils nach 100 ms      Abbildung 55: Vergleich des Kontaktanteils nach 1000ms

Am Beispiel des direkten Vergleichs einer Messserie Faltschachtelkarton zur Verbesserung der Oberfläche kann in Abbildung 56 die Auswirkung des Strich-Additives auf PE-Basis gut abgelesen werden. Das Additiv wurde nur im Vorstrich eingesetzt, der Deckstrich ist in beiden Fällen gleich. Der Kontaktanteil im Vorstrich verschlechtert sich mit dem Additiv, der Deckstrichauftrag ergibt einen besseren Kontaktanteil. Die messbare PPS – Glätte war nicht signifikant unterschiedlich, die Offsetbedruckbarkeit wurde jedoch deutlich verbessert.

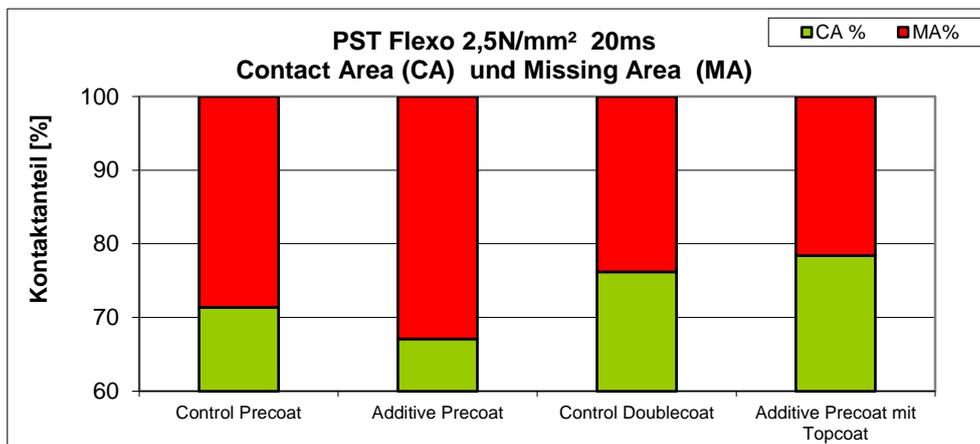


Abbildung 56: PST Messung Kontaktfläche

Die Darstellung der fehlenden Kontaktflächen (MA) in unterschiedliche Klassen ist meist aussagekräftiger als die Summe des gesamten Kontaktanteils. Diese Darstellung der Klassen als Verteilung der lokalen Fehlflächen wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut, um eine Bewertung der fehlenden Kontaktflächen zu erhalten. Die Klassen 1-5 sind unterhalb von 100µm nicht mehr mit dem bloßen Auge wahrnehmbar und werden daher als Bereich zusammengefasst. Bei dem genannten Beispiel ist die Verteilung der Klassen 6-12 signifikant verbessert worden. Die Abbildungen 57-59 zeigen die Verteilung der Klassen im Vergleich deutlich auf. Das Ziel des Additives war es, die Gleichmäßigkeit des Vorstriches zu verbessern, um die Abdeckung und Glätte des Deckstriches zu optimieren.

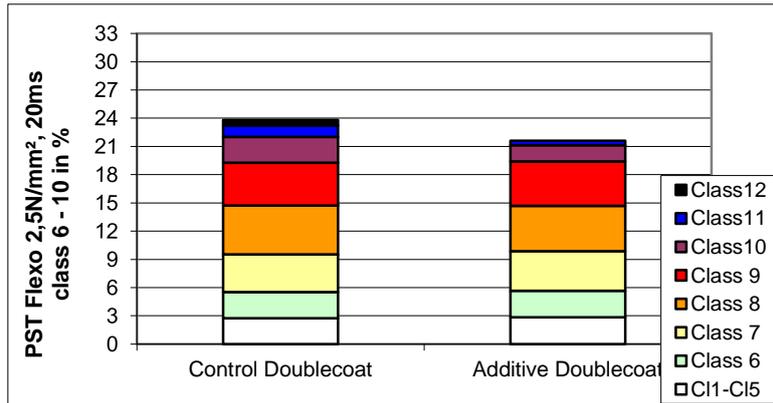


Abbildung 57: Klassenverteilung nach 20 ms

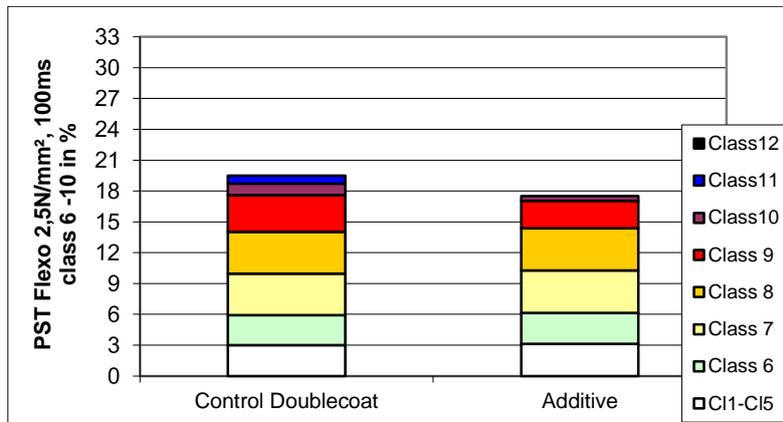


Abbildung 58: Verteilung der Klassen nach 100 ms

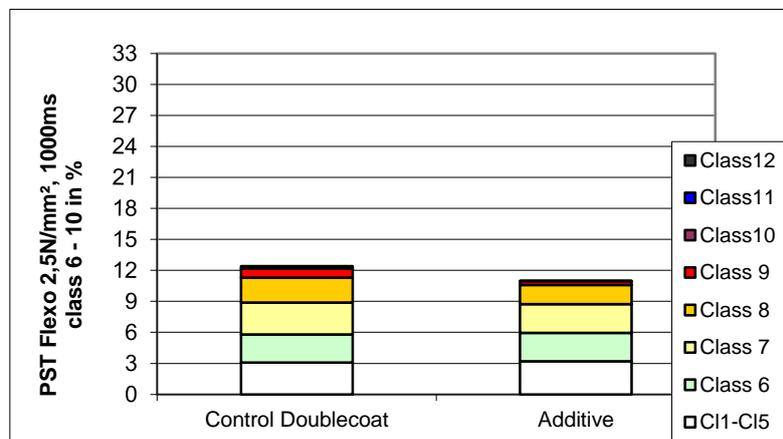


Abbildung 59: Verteilung der Klassen nach 1000 ms

Die Messungen mit dem Innowep haben dagegen keine signifikanten Unterschiede bei der Kalandrierung von Laborpapier aufzeigen können. Die Auswertung nach dem Modell der visuellen Rauigkeit und der optischen Rauigkeit entsprachen nicht den Erwartungen.

In Abbildung 60 ist die visuelle Rauigkeit dargestellt. Zwischen dem kalandrierten und unkalandrierten Mustern ist keine Unterscheidung möglich. Die Kalandrierbedingungen waren:

- Papier: WFC 100g/m<sup>2</sup> 2 g/m<sup>2</sup> Pigmentierung
- Laborkalander (Sumet)
- Einstellungen: Compositewalze; 50°C; 40N Anpressdruck
- Anzahl der Durchgänge: 3

Die Darstellung der optische Rauigkeit in Abbildung 61 führte sogar zu einer Verschlechterung der Messwerte, dies kann auch an der Streuung der Papiermuster liegen. Die Auswertung der PST-Messung an den gleichen Mustern in Abbildung 62 zeigt einen signifikanten Unterschied am Kontaktanteil. Nach dieser Detailuntersuchung wurden weitere Messungen mit dem Innowep verworfen.

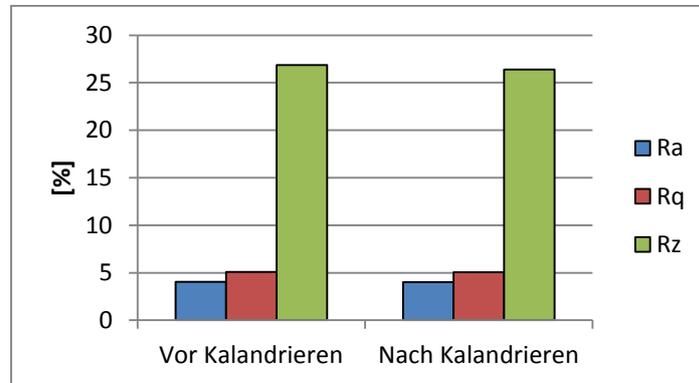


Abbildung 60: visuelle Rauigkeit

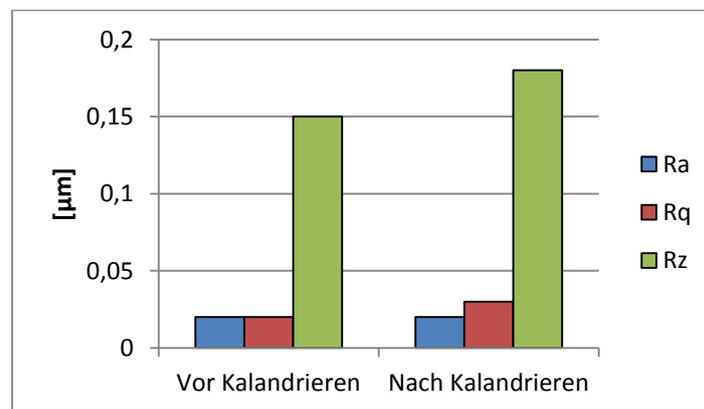


Abbildung 61: optische Rauigkeit

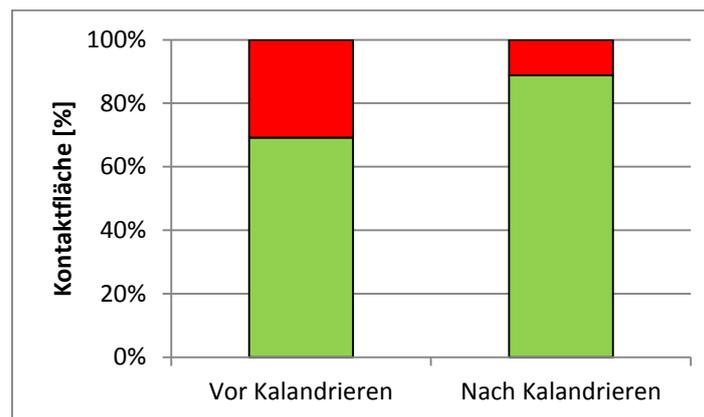


Abbildung 62: Vergleich mit PST; Flexo bei 100 ms

Die Auswertungsmethode der Zuordnung der Fehlfläche (Missing Area) wurde in den Untersuchungen angepasst. In der ersten Auswertung wurde die Verteilung der Klassen auf die gesamte Messfläche bezogen. Nach einer Ausarbeitung im Labor wurde die prozentuale Aufteilung auf die gemessene Fehlfläche bezogen. Bei einer kleinen Fehlfläche wird das Ergebnis deutlicher. Die Klasseneinteilung entspricht der Summe aller Fehlflächen.

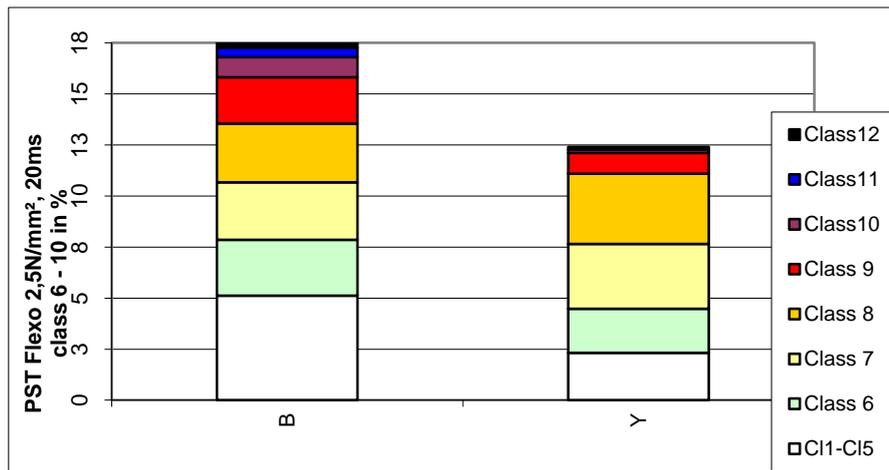


Abbildung 63: Klassenverteilung bezogen auf die Gesamtfläche (PST)

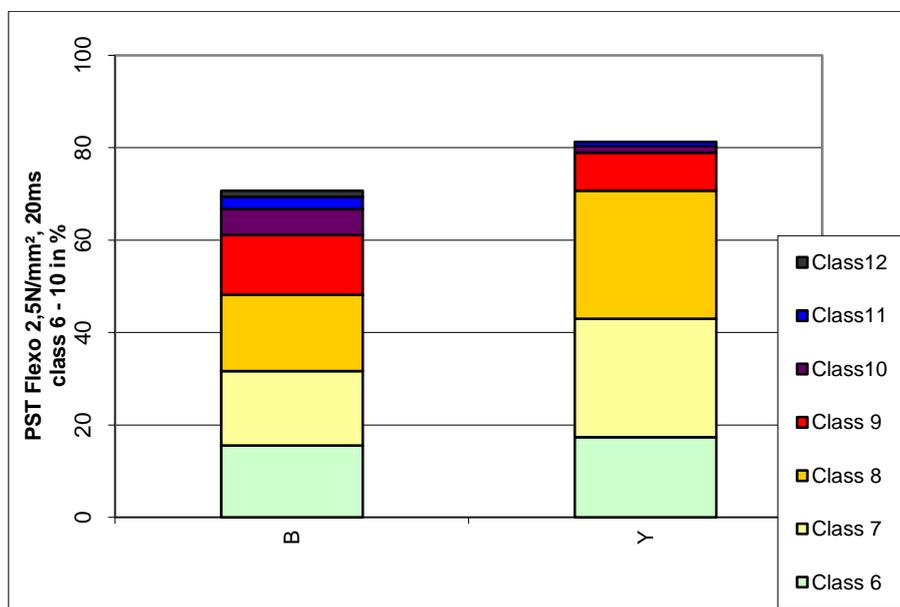


Abbildung 64: Klassenverteilung bezogen auf die Fehlfläche MA (PST)

In den Abbildungen 63 und 64 sind die Klassenverteilungen mit der unterschiedlichen Bezugsfläche dargestellt. Insbesondere ist in Abbildung 64 der nicht sichtbare Teil der Klassen 1-5 nicht mit abgebildet. Deutlich ist die bessere Differenzierung der Muster sichtbar. In den späteren Untersuchungen wurde diese Darstellung als Standard festgelegt.

### 5.2.2.1. Bewertung der dynamischen Topographiemessung

Das PST stimmt präzise mit den Anforderungen der Messgeräte überein.

- Statistischen Mittelwert über die gesamte Messfläche
- Dynamische Messung im Bereich 0-1 Sekunde
- Darstellung der lokalen Unterschiede bis in den Größenbereich 40µm

Das Messgerät rechnet selbstständig Fehlstellen durch Verschmutzung aus der bildanalytischen Erfassung heraus. Die Veränderung der Auswertung, die prozentuale Klassifizierung des Nicht-Kontakt-Anteils und die Einführung der Klassen 1 bis 12 haben sich bewährt. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist gut. Nachmessungen ergeben bei Bilderdruckpapier eine Abweichungen von < 2%, allerdings kann nicht genau auf der gleichen Stelle gemessen werden. Die Messstelle wird bei der Messung irreversibel verformt. Damit hängt die Reproduzierbarkeit stark von der Homogenität der Probe ab. Der Einfluss der

Feuchtigkeit und der Temperatur auf die Messung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

### 5.2.3. Messung der dynamischen Flüssigkeitsaufnahme

Die Messung der dynamischen Flüssigkeitsaufnahme ist nicht genormt. Die Auswertung der Messergebnisse und eine Bewertung der Einflussparameter müssen in dieser Arbeit für das Messgerät ACT neu definiert werden.

#### 5.2.3.1. Die Messung der dynamischen Wasseraufnahme (ACT)

Die Auswertung der ACT-Daten ist vor allem an die Steigung der Messkurve der Wasseraufnahme gekoppelt. In Abbildung 65 sind die drei wesentlichen Felder der Messung sichtbar. Das Gerät unterscheidet zwischen der primären Steigung (Prim) und der sekundären Steigung (Sec), in dem an die Messdatenkurve eine Auswertungsgerade angelegt wird. Der Schnittpunkt der Auswertungsgeraden (X-ing) wird angegeben. Aufgrund von ermittelten Messdaten wurde folgende Bewertungsmethode eingeführt:

- Bereich 0-0,5 Sekunden = Benetzung der Oberfläche und Füllung des topografischen Volumens.
- Bereich 0,5 – x-ing = Füllung der Poren und der Kapillaren; es ist von einer Überlagerung mit der ersten Faserquellung auszugehen.
- Bereich x-ing – 60 Sekunden (sec) = Faserquellung und zusätzliches Porenvolumen durch die Bewegung der Fasern während der Faserquellung.

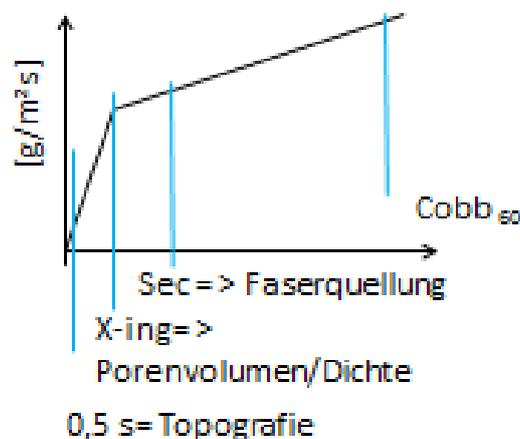


Abbildung 65: Auswertung der Steigung der Wasseraufnahme am ACT

Ein bevorzugter Vergleich der Kapillarfüllrate wird bei 2,5 Sekunden vorgenommen. Damit wird der Einfluss der Topographie ausgeschlossen, und die Faserquellung bei gestrichenen Papieren ist noch nicht so stark. Ist die erste Steigungsgerade sehr steil, und X-ing liegt innerhalb der ersten 3 Sekunden, so ist dieser Vergleich nicht möglich. Die Faserquellung wird durch die sekundäre Steigung (sec) sehr gut abgebildet. Ein Vergleich der dynamischen ACT- Messung mit dem statischen  $Cobb_{60}$  –Wert ist möglich. Der Vergleich der Messergebnisse zeigt, dass zu ca. 85% der gemessene  $Cobb_{60}$  –Wert mit dem des ACT-Gerätes bei 60 Sekunden übereinstimmt.

Es gibt Ausnahmefälle, die sich auf folgende Faktoren zurückführen lassen:

- Sehr große Poren; der Saugkarton der Cobbmessung nimmt nicht nur das überschüssige Wasser auf, sondern saugt auch Wasser aus dem Faservlies.
- Eine schwache Faserstruktur; das nasse Papier wird durch das 10kg-Rollengewicht der Cobb-Messung ausgepresst (Schwammefekt).
- Chemikalien an der Porenoberfläche; diese schwächen die kapillare Saugkraft.
- Abweichungen in der Wasserqualität; Temperatur, Salzgehalt und pH-Wert des Wassers stimmen nicht überein.

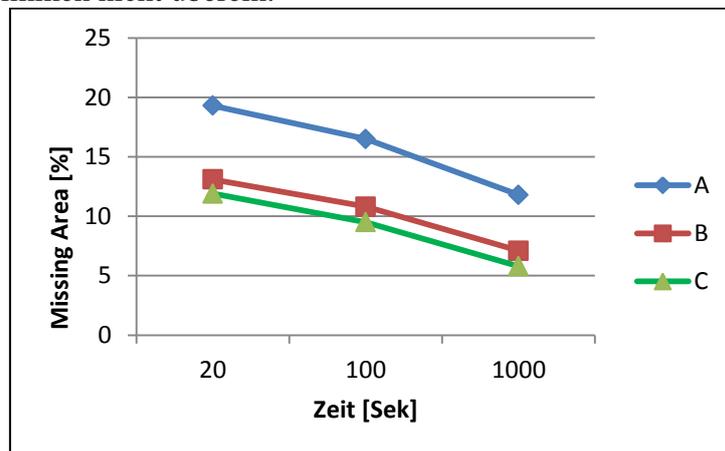


Abbildung 66: Strukturwiderstand unter Druck (PST)

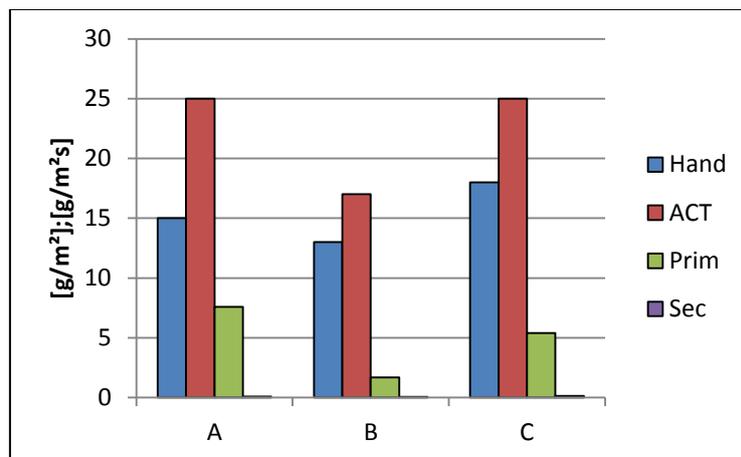


Abbildung 67: Vergleich der ACT und Handmessung Cobb<sub>60</sub>

Die Abbildungen 66 und 67 zeigen solche Ausnahmefälle, bei denen die Handmessungen Cobb<sub>60</sub> deutlich vom Messgerät ACT abweichen.

- A: ungestrichenes Spezialpapier CTMP haltig 80g/m<sup>2</sup>
- B: ungestrichenes Spezialpapier WFC 80 g/m<sup>2</sup>
- C: ungestrichenes Spezialpapier WFC 80g/m<sup>2</sup>

In Abbildung 66 ist eine hohe Kompressibilität in der Oberfläche sichtbar, da sich die „Missing Area“ von Muster A bei 2,5 N/mm<sup>2</sup> bereits sehr stark verringert. Das zeigt, dass sich das Papier bereits bei niedrigem Druck stark verformt. Der Schwammefekt tritt auf, bei dem das Papier unter dem Cobb-Rollgewicht zusammengepresst wird. In Abbildung 67 ist sichtbar, dass bei einer hohen primären Wasseraufnahme die Abweichung größer wird. Das Porenvolumen von allen Mustern ist vergleichsweise groß. Die sekundäre Steigung ist sehr klein, also findet nahezu keine Faserquellung statt. Das Wasser ist als freies Wasser zwischen stark geleimten Fasern nicht an die Faseroberfläche gebunden. Dieses freie Wasser kann mit

dem Filtrervliess der Cobb-Messung einfach entfernt werden, denn die Oberflächenchemie reduziert die kapillare Saugkraft.

In Abbildung 68 sind die Einzelmessungen vom ACT aus dem Muster A zu sehen, dort ist auch die Variation zwischen den Einzelmessungen sichtbar. Die Primärsteigung ist je nach Porenvolumen des Einzelblattes sehr unterschiedlich. Es handelt sich bei diesen Papieren um ungestrichene, hochgeleimte Spezialpapiere, daher kann die Abweichung als Sonderfall gewertet werden. Zum Vergleich ein 300g/m<sup>2</sup> Bilderdruckpapier. Hier sind die Abweichungen sehr klein. Der Cobbwert von 27,6 entspricht dem Handmesswert von 28,0.

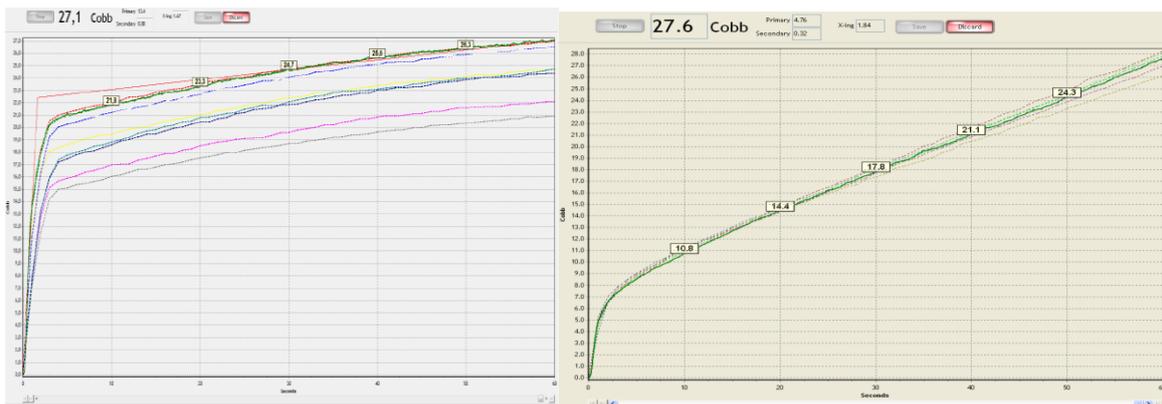


Abbildung 68: Muster A - ACT Kurven unregelmäßig; Muster B ACT-Kurven regelmäßig

### 5.2.3.2. Permeabilität des Papierstrichs

Die im Rahmen der Arbeit untersuchten Muster waren überwiegend gestrichen, also stellt die Messung der Flüssigkeitsaufnahme auch ein Maß für die Strichpermeabilität dar. In Abbildung 69 handelt es sich um:

- Graphisches Papier mit 8 g/m<sup>2</sup> Strichauftrag (curtain coating)
- Rohpapier Frischfaser, 120 g/m<sup>2</sup>



Abbildung 69: Muster A

In Abbildung 70 ist das gleiche Rohpapier mit 12g/m<sup>2</sup> mit dem curtain coater gestrichen. Der Strich unterscheidet sich in einem höheren Anteil an feinstem Carbonatpigment (GC90), damit ist das Porenvolumen kleiner. Die höhere Strichmenge ergibt eine bessere Abdeckung

der Oberfläche. Das Basispapier ist in diesem Fall sehr rau, da ein Glättwerk vor dem Streichaggregat die Oberfläche verdichtet. Durch die Faserquellung entsteht eine hohe Rauigkeit. Deutlich ist sichtbar, dass die stärkere Schließung der Oberfläche mit dem Strichanteil und das geringere Porenvolumen im Strich die Wasserpenetration in das Rohpapier (sec) reduziert. Die kleinen Poren füllen sich rascher mit Wasser, lassen aber weniger Wasser in das Fasernetzwerk des Rohpapiers penetrieren.

Zusätzlich ist sehr gut zu sehen, dass die hohe Rauigkeit des Papiers sich in einer deutlichen Unruhe zu Beginn der Messung darstellt. Bei den Messwertausschlägen werden zusätzlich zur Materialrauigkeit Schwingungen von technischen Frequenzen der Ventile überlagert, dies konnte in späteren Typ-Varianten des ACT eliminiert werden.

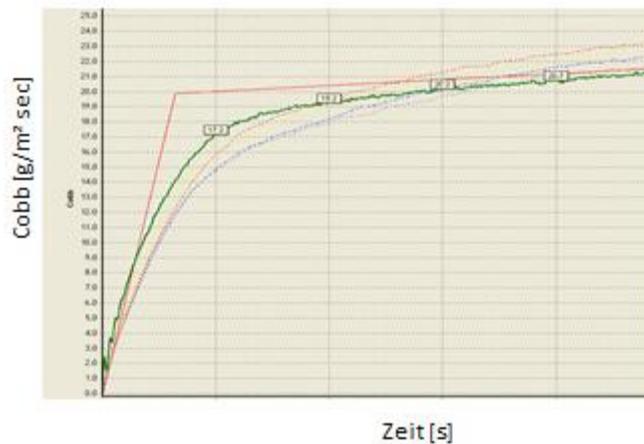


Abbildung 70: Muster B

Die Reproduzierbarkeit der Messung ist sehr gut. Der Unterschied von 2 Messungen auf einem DIN A4 Muster beträgt  $0,1\text{g/m}^2\text{s}$ . Bei DIN A4 Mustern von Kunden muss darauf geachtet werden, dass diese oft mit mehreren Rollen am Querschneider geschnitten werden. Die Querprofile an den Papiermaschinen zeigen oft größere Unterschiede im dynamischen Cobb, der 5% Messwertabweichung erreichen kann. Bei Untersuchungen ist es daher wichtig die Muster im gleichen Bahnquerschnitt zu nehmen.

### 5.2.3.3. Messung der lokalen Penetrationsvariation (PEA)

Die Ultraschallmessung ist als indirekte Messung mit physikalisch umstrittener Signalauswertung als Messwert nur begrenzt aussagefähig. Die relative Messung sehr ähnlicher Papiere, bzw. die lokalen Unterschiede innerhalb einer Messfläche ergibt eine gute Ergänzung zu der Wasseraufnahme der ACT-Messung.

Die Messkurve lässt sich in drei wichtige Bereiche aufteilen:

1. Die Benetzungsphase bis zum maximalen Signal (100%) zeigt Wechselwirkungen mit der Messflüssigkeit und der Oberfläche. Je rauer das Papier ist und je weniger es sich benetzen lässt, desto niedriger ist der Anfangswert. Bei guter Benetzung ist keine Steigung im Anfangsbereich zu erkennen.
2. Die Schnelligkeit der Signalreduktion nach dem Scheitelpunkt kann bewertet werden. Durch die hohe Auflösung lassen sich gerade im Bereich der ersten Sekunde Unterschiede zwischen den Mustern aufzeigen.
3. Die Variationsbreite der 32 Kurven gibt einen Eindruck über die Homogenität der Papieroberfläche. Je breiter die Kurvenschar bei ca. 90% der Signalhöhe und ca. 0,8 Sekunden auseinander geht, desto ungleichmäßiger ist die Penetration. Die Werte der maximalen Breite der Kurvenschar sind je nach Muster unterschiedlich. Die Ungleichmäßigkeit kann sowohl aus der Formation des Rohpapiers kommen als auch

aus der Strichdickenverteilung. Wenn die Kurvenschar nicht parallel ist sondern eine unregelmäßige Streuung aufweist, sind häufig Strichfehler die Ursache.

In Abbildung 71 sind die verwendeten Bewertungsbereiche der Kurve durch rote Pfeile gekennzeichnet.

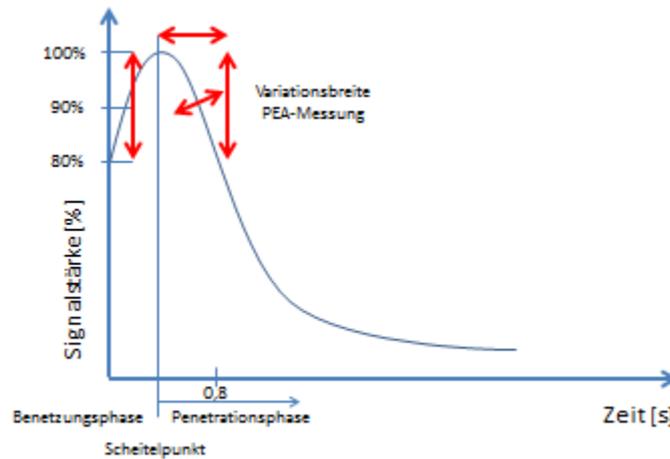


Abbildung 71: PEA-Messung Signalauswertung

#### 5.2.3.4. Messung der lokalen Streuung der Penetration

Das PEA stellt die lokalen Ungleichmäßigkeiten der Flüssigkeitsaufnahme als Änderung des Ultraschallsignals in einer weiteren graphischen Form dar. Die Intensitätsangabe zu einem bestimmten Zeitpunkt zeigt die lokalen Unterschiede zwischen den einzelnen Messköpfen. Die angegebenen lokalen Abweichungen können zwischen unterschiedlichen Mustern sehr gut miteinander verglichen werden, um lokale Abweichungen in der Penetration auch einer Position zuordnen zu können. So ist in Abbildung 72 an der Position 17 mm ein sehr dünner Rakelstreifen als Signalreduktion sehr gut sichtbar. Die Variationsbreite der Intensität korreliert bei gestrichenen Mustern häufig mit optischen Eindrücken von Burn-out-Tests und geben so ein relatives Maß für die Faserabdeckung.

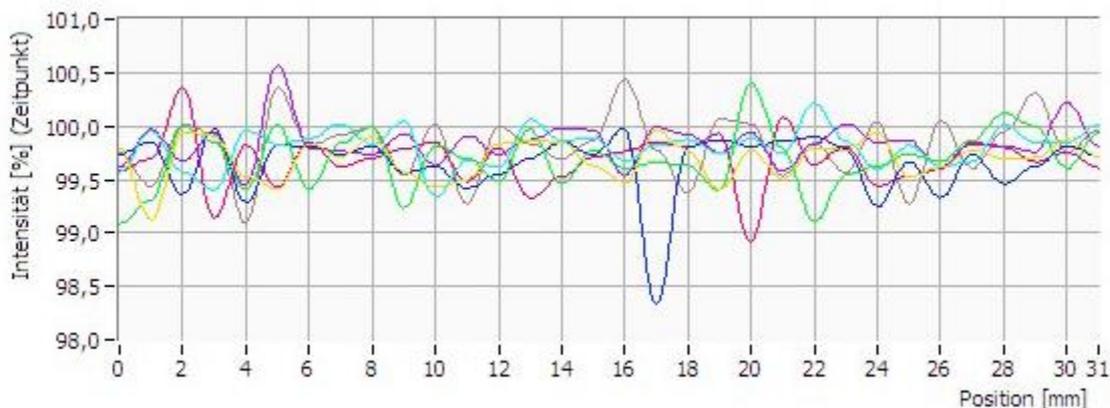


Abbildung 72: Intensität eines Musters über die Messbreite

Die Auswertung des Mottlingindexkurven in Abbildung 73 zeigt Muster in den Signalstörungen auf. Dieser, Strukturgröße genannt, Wert entspricht einem mathematisch erkennbaren Muster in der Signaländerung. Der Mottlingindex zeigt Tendenzen auf, welche die Porenverteilung oder die Flockenstruktur des Rohpapiers charakterisiert. In Einzelfällen korreliert er eher mit der Uniformität der Oberfläche und ändert sich deutlich bei sichtbaren Variationen der Strichdickenverteilung und der Rauigkeit. Generell sind diese Daten in dieser Arbeit nur ergänzend herangezogen worden, da die Auswahl des Zeitpunkts und die

eindeutige Zuordnung nur sehr bedingt das Verhalten der Penetration widerspiegelt. In anderen Literaturquellen ist die Ultraschallmessung kritisiert worden (Daun, 2005). Daher werden die Auswertung von Intensität und Mottlingindex in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Speziell die Größenangaben im Mottlingindex müssten in weiterführenden Untersuchungen mit Blattstrukturen verglichen werden. Vergleiche mit anderen Geräten zur Bestimmung des Mottlingindex, der Flockenstruktur oder der Papierdurchsicht wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

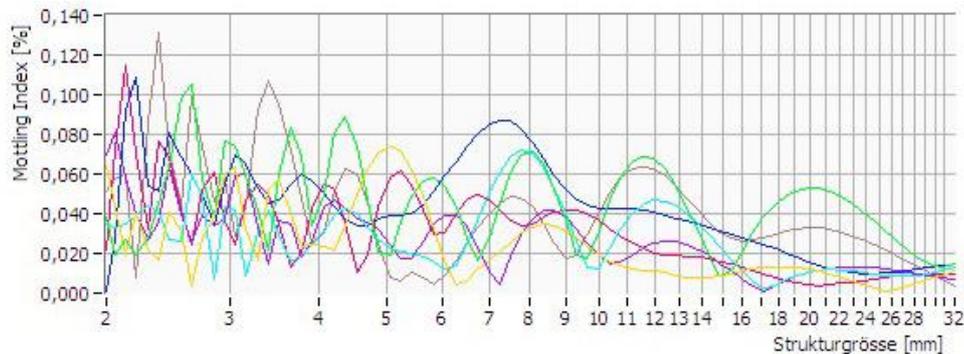


Abbildung 73: Strukturgröße und Mottling Index

### 5.2.3.5. Einsatz von unterschiedlichen Messflüssigkeiten im PEA

Zusätzlich zu der Penetration von Wasser lassen sich auch andere Messflüssigkeiten verwenden. Folgende Messflüssigkeiten wurden mit dem PEA verwendet:

- 8% Essigsäure
- 5% Zusatz von IPA (Isopropylalkohol) zum Wasser

Die Essigsäure zeigt die Abdeckung des Calciumcarbonats durch das Bindersystem an. Je stärker sich die Kurven von der Penetration mit Wasser unterscheiden, desto stärker ist die Reaktion mit der Pigmentoberfläche von Calciumcarbonat. Bei niedrigem Latexgehalt oder einer schlechten Latexverteilung geht mehr Pigment in Lösung, und das Porenvolumen und der Porendurchmesser werden vergrößert.

Durch den Zusatz von IPA wird die Oberflächenspannung der Messflüssigkeit herabgesetzt. Diese Menge von 5% IPA entspricht ungefähr einer Zugabe im Offsetwischwasser. Durch die Reduktion der Oberflächenspannung werden kleinere Poren schneller benetzt und die Flüssigkeitsaufnahme steigt (Espinoza-Gomez, et al., 2004). Bei einer Abweichung in der Schallsignaländerung zwischen Wasser und dem Gemisch sind viele kleine Poren wahrscheinlich.

Bei Laboruntersuchungen wurde versucht unpolare Flüssigkeiten aus der Benetzungsbestimmung im PDA einzusetzen. Das PEA-Modul ist nicht chemisch resistent gegen Lösemittel um die Versuche mit dem Modul durchzuführen. In Abbildung 74 sind Ergebnisse mit einem WFC-Papier mit 3g/m<sup>2</sup> Strichauftrag dargestellt. Die Ergebnisse zeigten keine sinnvollen Größenzusammenhänge mit den Druckeigenschaften und wurden in weitergehenden Untersuchungen verworfen.

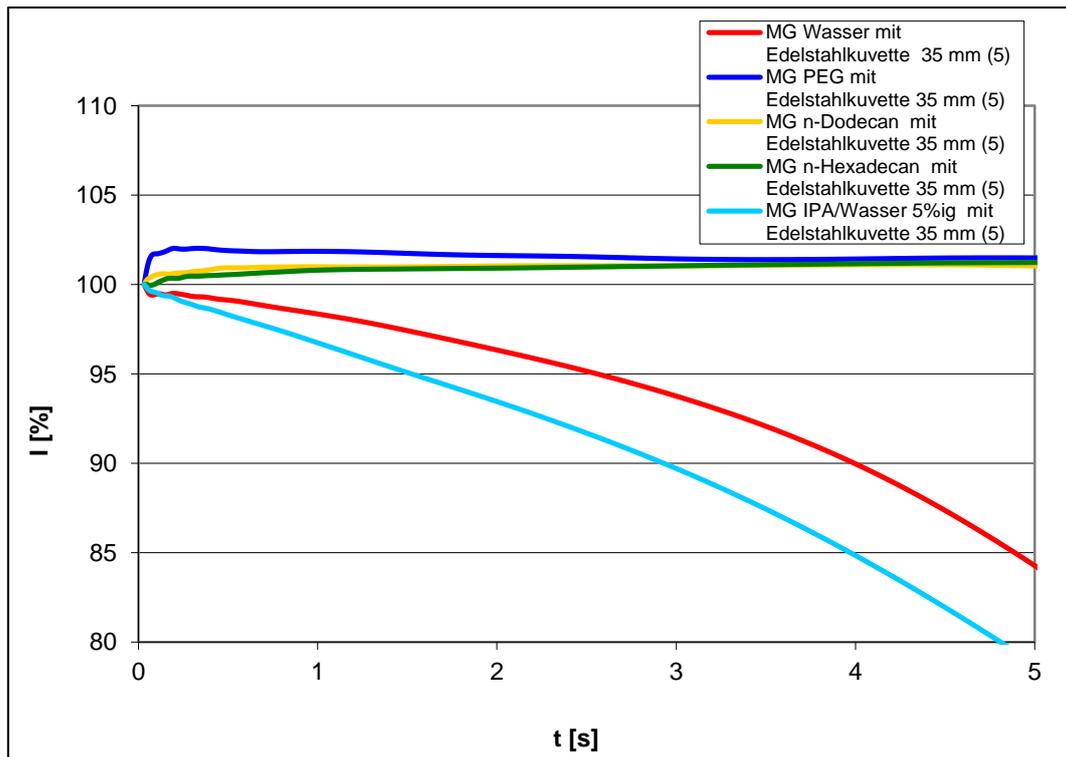


Abbildung 74: Messung von Laborpapier mit dem PDA

Der Einsatz der Ultraschallmessung als Absolutwert ist kritisch zu sehen. Nur in Einzelfällen bei sehr ähnlichen Proben konnte ein Kurvenverlauf zuverlässig einer Materialeigenschaft zugeordnet werden. Daher ist bei einer relativen Messung mit dem PEA – Messkopf sinnvoll.

Lokale Ungleichmäßigkeiten, beispielsweise Benetzungstörungen durch Luftblasen oder eingelagerte Partikel lassen sich mit diesem Messgerät sehr gut darstellen. Bei Luftblasen entsteht erst eine Flüssigkeitsbrücke nach Cassie-Baxter, welche keine Penetration zulässt. Nach der Benetzung der Fasern entsteht ein lokaler Signalabfall durch die rasche Penetration in die offene Stelle. Diese Messung lässt sich mit den REM-Querschnitten, einem Wischtest und einer Durchlichtaufnahme in den Abbildungen 75 und 76 sehr gut belegen.

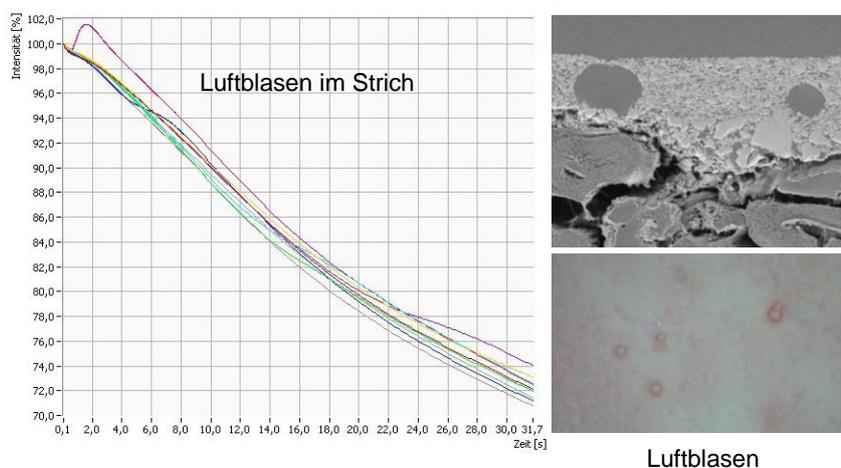


Abbildung 75: PEA und REM Luftblasen im Strich

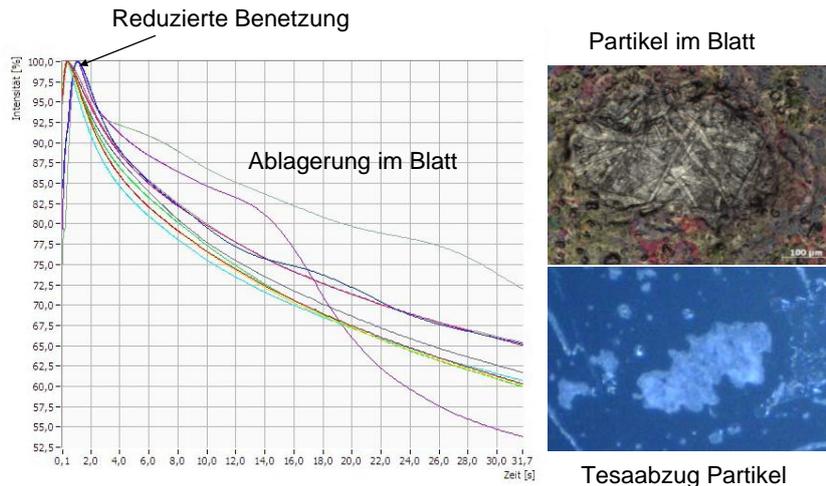


Abbildung 76: Luftblasen im Strich Betrachtung von Bild 75 im Detail

Bei der Einlagerung von Festkörpern in der Blattoberfläche entsteht ein anderes Bild. An dieser Stelle entstehen sehr unregelmäßige Kurven, welche das gestörte Strömungsprofil des lokalen Messkopfes darstellen. In Abbildung 76 befanden sich Agglomerate im Rohpapier, welche im nachfolgenden Strichauftrag mit dem Curtaincoater nicht benetzt werden konnten. Diese Partikel wurden auch von Druckfarbe nicht benetzt und ließen sich mit Tesafilm von der Oberfläche ablösen.

### 5.2.3.6. Bewertung der dynamischen Flüssigkeitsaufnahme

Die dynamische Flüssigkeitsaufnahme kann über die Kombination von ACT und PEA dargestellt werden:

Das ACT:

- Der Messwertvergleich mit der statischen Cobb<sub>60</sub>-Flüssigkeitsaufnahme ist in den meisten Papiersorten mit dem ACT gegeben.
- Die Reproduzierbarkeit der Messung am Bogen ist sehr gut.
- Die Bewertung der Flüssigkeitsaufnahme in Primäre und Sekundäre Steigung reicht nicht aus. Besser ist es Abschnitte der Kurven zu vergleichen.
- Die Flüssigkeitsaufnahme innerhalb der ersten 2-10 Sekunden ist signifikant für die Weiterverarbeitung. Die Sekundäre Steigung, als Maß für die Zellstoffquellung, ist wesentlich für Maßhaltigkeit, Dehnung und Stabilität des Blattes. Dazu liegen nicht genug Daten vor.
- Die Verschiebung des X-ing Wertes hat keine signifikante Korrelation gebracht.

Das PEA

- Das Ultraschallsignal von Proben korreliert nicht immer mit dem ACT Wert. Eine Proportionalität ist nicht gegeben.
- Die Kombination mit anderen Messflüssigkeiten zeigt eine Abweichung des Penetrationsverhaltens bzw. die Auswirkung auf das Ultraschallsignal.
- Das PEA hat sich insbesondere bei der Darstellung von Ungleichmäßigkeiten im Strich bewährt.
- Die Messwertauflösung ist mit 1mm zu groß für einen Druckpunkt.
- Die Maschinenaufrichtung bei der PEA-Messung muss immer gleich sein. Die Befestigung der Probe im Halter ist darauf auszurichten.

Die dynamische Flüssigkeitsaufnahme lässt sich über die Messgeräte ACT und PEA darstellen. Bei der Überarbeitung der einzelnen Prototypen des ACT konnte das Messsignal stabilisiert werden. Die Übereinstimmung der Messung mit dem Cobb<sub>60</sub> Ergebnis ist gut. Die Bestimmung der Flüssigkeitsaufnahme über das Ultraschallverfahren PEA ist für gestrichene Papiere nicht immer zuverlässig. Der Vorteil der Darstellbarkeit der lokalen Abweichung in der Papieroberfläche ergänzt den ACT-Wert. Die Kombination der Messwerte entspricht den aufgestellten Anforderungen und wird in den folgenden Untersuchungen verwendet.

#### **5.2.4. Einführung eines Scoringsystemes**

Die in Kapitel 4 zitierte Fuzzy-Logik bedarf einer Einteilung der Messwerte in Fuzzy-Mengen. Das bedeutet, die Messwerte werden von einer präzisen Bestimmung der einheitenorientierten Messdatenerfassung in ein semantisches System überführt. Die Einführung eines Punktesystems (Scoring) ermöglicht eine einheitenneutrale Bewertung der gemessenen Daten um daraus eine Hypothese abzuleiten. Diese Hypothese führt dann als Lösungsweg in einem empirischen Versuch direkt auf der Maschine. Diese Einteilung ist handlungsorientiert um eine Vielzahl von Informationen zu bewerten. Der Vorteil einer solchen Vorgehensweise liegt einerseits in der schnellen Entscheidung aufgrund der Hypothese, und andererseits in der Sammlung von Daten zur Erstellung einer Theorie.

Die Punkteverteilung ergibt folgende Bewertung:

Score 4	= extreme Abweichung
Score 2	= signifikante Abweichung
Score 0	= keine Abweichung

Zusätzlich kann die Score Differenz um 1 abgeschwächt werden, wenn bei der Messung Hinweise auf Fehlerquellen vorhanden sind.

Das Profil kann auch um zusätzliche Messdaten erweitert werden oder sogar um nicht messbare Daten wie Durchsicht, DPM Querlichtphotos. Es stehen manchmal auch Daten aus der Herstellung zur Verfügung, die in das Profil eingearbeitet werden können. Bei der Profilbetrachtung wird das Kontrollmuster mit allen Werten auf Score 5 gesetzt. Die Score Differenz wird je nach Zielgröße positiv (schlechter) oder negativ (besser) aufgetragen.

Tabelle13: Scoring für die verwendeten Messgeräte

Score	4	2	0	[ ]	Bemerkung
Krüss Easydrop	4	2	0,5	mN/m	Winkelunterschiede der Flüssigkeiten beachten, Variationen bei den Einzelwerten, polarer Anteil muss >1 sein, disperser Anteil für Drucken > 30
Fibro PGX	>10	5	2	°	Volumenkonstanz beachten, Werte mit < 3µl sind kritisch, Variationen der 5 Messwerte
Fibro ACT Prim bei 2,5 sec	5	3	1	g/m <sup>2</sup> s	Grenzbereiche sind zu beachten: >10g/m <sup>2</sup> ; < 2 g/m <sup>2</sup>
Fibro ACT sec	> 0,5	0,3	0	g/m <sup>2</sup> s	Cobb <sub>60</sub> Wert als Grenzwert
Fibro PST, Kontaktfläche	> 5	3	1	%	Unterschiede bei den 10 Einzelmessungen
Fibro PST, Verteilung	>5 2 Kl.	3 1 Kl.	2	%	Verteilung der Klassen stark beachten, eine höhere Klasse ist immer signifikant, 2 Klassen extrem
Emtec PEA	10	5	2	%	Verteilung bei 0,4 sec Benetzbarkeit bis 0,2 sec Reduktionskurve des Signals Querschnitt der Messköpfe bei 0,4sec Mottling Index > 100%
Fibro DPM					Optischer Eindruck, Wischfarben, Druck, Querlicht - Graniness - Mottling - Druckpunkte - Missing dots

Die Festlegung der Score Differenz und der Zielgröße in Tabelle 13 ist von der Musterzusammenstellung und der Problemstellung abhängig. Die abgeleiteten Hypothesen müssen durch Versuche bestätigt werden. Mit der Zunahme der Datenbasis können jedoch Theorien bewiesen werden, welche den Einfluss der Flüssigkeitsaufnahme durch die Materialkennwerte erklären. In der praktischen Anwendung wird das Scoring als zusätzliches Instrument zum Vergleich umfangreicher Untersuchungen verwendet.

### 5.2.5. Statistische Auswertung der Messsysteme

Die statistische Grundvoraussetzung für die Bewertung eines Messwertsystems ist die statistische Inferenz, also die Definition des Stichprobenumfangs für eine signifikante Aussage der ermittelten Daten (Fahrmeier, et al., 2012). Bei einer Normalverteilung der Daten kann eine Hypothese der Konfidenzintervalle über den p-Wert aufgestellt werden. Problematisch wird die Auswertung der statistischen Regeln, wenn diskrete Daten und unscharfe Daten in die Auswertung einfließen. Vor allem, wenn komplexe Systeme untersucht werden, kann die Verwendung von klassischen statistischen Regeln in Frage gestellt werden (du Prel, et al., 2009).

In komplexen Systemen wie die Papierherstellung kommen klassische statistische Systeme rasch an ihre Grenzen. Wie in den Sozialwissenschaften und der medizinischen Forschung bereits bekannt ist, lassen sich klassische statistische Regeln auf Untersuchungen mit verschiedenen Menschen mit verschiedenen individuellen, sozialen und lokalen Bedingungen

nicht anwenden. Um Forschung bei komplexen Systemen durchführen zu können, müssen andere Herangehensweisen überlegt werden.

Moderne Systeme zur Prozessentwicklung setzen interdisziplinäre Kombinationen von Erfahrungen, naturwissenschaftlichen Modellen und vagen Informationen in Projektmanagement und Prozessoptimierung ein. Das Sixsigma-Projektmanagement und die Fuzzy-Logik verwenden Messwerte und diskrete Werte parallel zu semantischen Bewertungen, Einschätzungen und Erfahrungen (Kleppmann, 2011). Papier ist als inhomogener Werkstoff aus nachwachsenden Rohstoffen in der Rezeptur, den Herstellungs- und Verarbeitungsprozessen so komplex, dass es in einem solchen Ansatz betrachtet werden muss. Eine Einstufung nach der Fuzzy-Logik wurde bereits mit einer Messung der Bildanalyse in einer Papierfabrik erfolgreich durchgeführt (Bodenhofer, 2013). Dieses Beispiele zeigt, dass eine Einstufung in eine semantische Bewertung auf Basis der vereinheitlichten Mittelwerte ausreicht, um die Relevanz der Messsysteme zu überprüfen.

Die Fuzzy-Logik teilt die Messergebnisse nach Gütekriterien ein. Diese Gruppierung der Ergebnisse in qualitative semantische Aussagen weist den unscharfen Informationen aus der industriellen Anwendung einen qualitativen Wertebereich zu. Folgende Gütekriterien werden im Rahmen dieser Arbeit festgelegt:

Messung der Oberflächenenergie:

- Krüss
  - Ausgewertet werden 5 Kontaktwinkel welche +/- 1° um den Mittelwert liegen. Alle anderen Werte werden verworfen, sollten mehr als 2 Werte außerhalb liegen gilt das Papier als unruhig.
  - Änderungen von < 0,5 mN/m sind gleich
  - Die Messbereiche 0-2mN/m für polar und 27-33 mN/m für dispers sind besonders kritisch. Änderungen in diesen Bereichen haben einen großen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit.
  - Kontaktwinkel zwischen 90 und 105° werden verwertet, obwohl der  $\cos \Theta < 0$  ist. Kontaktwinkel größer als 105° werden als kritisch betrachtet und die Messung weniger stark gewertet.
- PGX
  - Messwerte bei 0,1; 0,2 und 0,5 Sekunden ablesen. Abweichungen bei der Mehrfachbestimmung von > 5° gelten als unruhig.
  - Änderungen von < 2° sind Messtoleranz
  - Positive Volumenänderung wird verworfen
  - Ein Messvolumen von 3,0 – 3,6 ist gut; 3,7-4,0 sehr gut. Messwerte unter 3,0 werden verworfen.
  - Ein Tropfenbasiszuwachs von 0,05µm ist konstant, ein Basiszuwachs von > 0,5 µm ist schnell.

Messung der Penetration:

- ACT
  - Die Messung ist stabil wenn zwischen zwei Messungen auf einem DINA4-Blatt eine Abweichung < als 0,5g/m<sup>2</sup> ist.
  - Innerhalb eines Mustersets werden Proben verworfen die eine Abweichung von mehr als 2g/m<sup>2</sup> haben. Insbesondere bei geschnittenen Mustern ist die Position/Anfertigung fraglich.

- Primäre Steigung: Ablesen des Wertes bei 2,5 Sekunden Steigung < 1; 1-3; 3-5; > 5 g/m<sup>2</sup>s wird klassifiziert als gering, niedrig, normal, hoch, Eine Steigung > 10g/m<sup>2</sup>s wird verworfen.
- Sekundäre Steigung: < 0,2, 0,2-0,5; >0,5 entspricht niedrig, normal, hoch
- PEA
  - Die Benetzungsphase wird in 100%; 95-100%; 80-95% eingeteilt. Unter 80% wird die Probe verworfen.
  - Die Einzelnen Kurven werden nicht betrachtet, sondern ihre Abweichung bei 0,4- 1,2 Sekunden. Unterteilt werden sie in Deckungsgleich, deutlich unterscheidbar und breit gefächert.

#### Messung der Oberflächentopographie

- PST
  - Ablesen bei 100 ms – Flexo-Einstellung  
Klassen 10-12 einstuftung narbig, unruhig  
Klassen 8-9 = Glatt  
Klassen 6-7= sehr glatt
  - Kontaktanteil bei 100 ms  
> 92% bedruckbar  
> 96% gut  
> 98% sehr gut
  - Kompressibilität der Oberfläche, dh. Änderung des Kontaktanteils zwischen 20 und 1000ms  
1% = unverändert  
1-3% = wenig  
3-5% stark  
> 5% sehr stark
  - Abweichung der Einzelmessungen in den Klasseneinstufungen 20 ms  
1-3 = sichtbar  
3-5 = unruhig  
> 5 = verwerfen

#### Optische Beurteilungen: Drucktest, Wischtest, DPM, Schräglicht, UV

- Klassifizierung im Vergleich – weniger als, mehr als

Diese Klassifizierung der Gütekriterien wird in den industriellen Fallstudien auf Gültigkeit überprüft. Ziel dieser Arbeit ist es, das Messsystem in einem möglichst breiten Anwendungsspektrum zu testen.

### **5.3. Fallstudien**

Die Fallstudien dienen zum Beweis der Anwendbarkeit der festgelegten Charakterisierung der Papieroberfläche mit den verwendeten Messsystemen. In den Fallbeispielen werden relative Vergleiche aufgestellt, die sich auf eine spezifische Musterserie beziehen. Folgende Struktur wird verwendet:

- Hintergrund der Datenerfassung – Problemstellung
- Datenanalyse, ausgewählte Beispiele der Gesamtanalyse
- Interpretation der Daten: Scoring – Profilerstellung bei Vergleichsuntersuchungen
- Erstellung einer Hypothese
- Empirische Daten – Ergebnisse aus Produktionsversuch
- Bewertung der Lösungsstrategie

In einzelnen Fallstudien lassen sich die Daten zu einem theoretischen Ansatz zusammenfassen. Die Beispiele werden im Anschluss an die Fallstudien dargestellt. Zusätzlich werden einzelne Erkenntnisse aus den Untersuchungen postuliert. Die Kennzeichnung der Fallstudien erfolgt mit der Unterkapitelnummer in Kapitel 5.3, sollten Muster mehrerer Fälle gemischt werden oder Mustersets aus unterschiedlichen Anfertigungen verwendet werden, so werden sie mit Buchstaben gekennzeichnet. Das bedeutet, dass Muster A und Muster B signifikante Unterschiede in der Herstellung/Rezeptur aufweisen. Muster X,Y,Z sind immer Vergleichsmuster (Benchmark), die zur Orientierung herangezogen werden.

Fallstudien umfassen folgende Fälle:

- Untersuchungen der Wirkweise von Additiven in Pilotanlagen
- Untersuchungen an Papieren innerhalb der Veredelungsstufen
- Untersuchung von Verarbeitungsstörungen
- Untersuchungen von Wettbewerbsmustern

Teilweise fehlen bei den Untersuchungen Detailkenntnisse über Zusammensetzung der Rezeptur, des Strichauftrages oder der Fertigungsdetails. Die ermittelten Daten aus den ausgewählten Fallstudien sind ausreichend um daraus Hypothesen abzuleiten.

Das Messsystem in dieser Arbeit soll Variationen in der Optimierung der Papierbeschichtungen durch Additive darstellbar machen. Die erste Gruppe der Fallbeispiele zeigt die Beschichtung der Papieroberfläche mit reinen Additiven zur Herstellung einer technischen Eigenschaft.

#### **5.3.1. Fallbeispiel: Variationen von reinen Additiven**

Die Applikation von wässrigen Verdünnungen der reinen Additive wird in Beschichtungen von 0,3- 3g/m<sup>2</sup> Trockensubstanz aufgetragen. Die Papiere sollten eine möglichst gleichmäßige Beschichtung aufweisen, um bei geringem Materialverbrauch die notwendigen technischen Eigenschaften zu erreichen. Der Übergang zu Additivgemischen ist fließend, da auch Trägersubstanzen wie beispielsweise Stärke oder Prozesschemikalien wie Entschäumer in einigen Rezepturen notwendig sind.

##### **5.3.1.1. Meat-release-Papier**

In den USA ist es üblich, Grillfleisch zusammen mit einer Papierhülle einzufrieren und wieder aufzutauen. Dieses Papier hat eine Additivbeschichtung, damit sich das Grillgut faserfrei von dem Papier löst. In der Praxis wird zur Qualifizierung der Oberfläche der Schweinelebertest verwendet. Ein etwa Zigarettenschachtel großes Stück frische Schweineleber wird auf das Papier gelegt und das Muster mit der Leber für 24 Stunden eingefroren. Die Leber muss sich ohne Faserhaftung von der Papieroberfläche lösen lassen.

Im Labortest wurden verschiedene Mischungen von Wachsadditiven und Emulgatoren als Handelsware auf ein einfach gestrichenes Laborpapier mit dem 10 $\mu$ m Spiralrakel aufgetragen. Das Auftragsgewicht betrug dann 1-1,5g/m<sup>2</sup> Trockensubstanz. Die Wachsbestandteile in den Additiven waren eine Komposition aus:

- Paraffin
- Low-Density Polyethylen (LDPE)
- High-Density Polyethylen HDPE
- Ethylen-Vinyl-Acetat (EVA)
- Montanwachs

Zusätzlich hat jedes Wachsadditiv ein spezifisches Emulgiersystem, welches einen wesentlichen Anteil an den Ergebnissen hat. In Abbildung 77 ist die messtechnische Variation der Additive A-H auf dem Papier deutlich sichtbar. Die verwendeten Additive senken die Oberflächenspannung und verschieben den polaren und dispersen Anteil. In der Auswertung des Schweinelebertests ergaben Muster A-D ein gutes, alle anderen Muster ein sehr schlechtes Ergebnis.

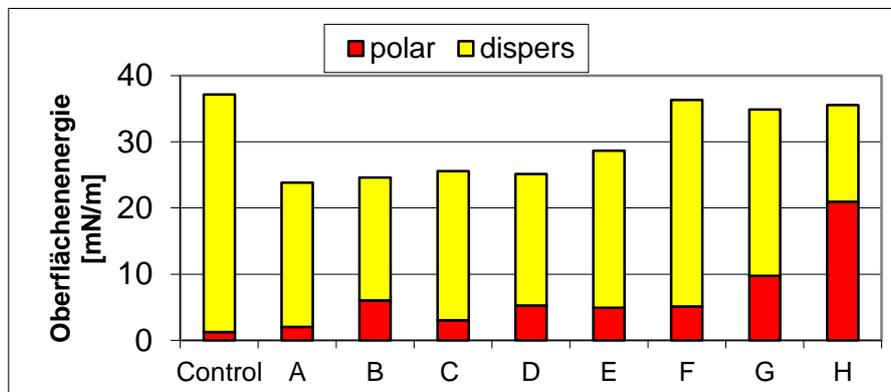


Abbildung 77: Oberflächenenergie des Additivauftrags

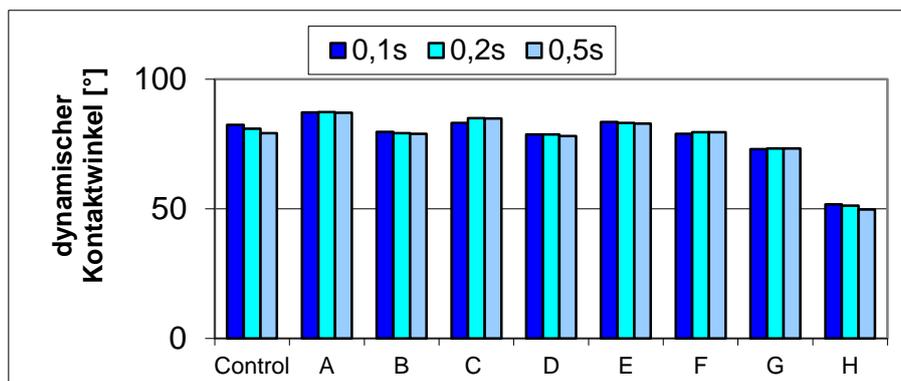


Abbildung 78: Der dynamische Kontaktwinkel der Messreihe (PGX)

In Abbildung 78 ist der dynamische Kontaktwinkel der Messreihe dargestellt. Aus den Abbildungen 77 und 78 lässt sich deutlich ableiten, dass Muster A mit dem niedrigsten Oberflächenenergie und dem höchsten Kontaktwinkel für die Benetzung mit Wasser das geeignete Produkt darstellt. Das konnte industriell umgesetzt werden.

### 5.3.1.2. Transferpapier

Drucktransferpapier wird für die Bedruckung von geformten oder weichen Gegenständen wie Tassen, T-Shirts und Flugzeugsitze verwendet. Das Drucksujet wird auf das Papier aufgedruckt und dann vom Papier über ein Transferverfahren auf die endgültige

Druckoberfläche übertragen. Transferpapiere werden mit sehr unterschiedlichen Druckverfahren bedruckt, da das Druckverfahren mit der Transfermethode übereinstimmen muss. Die Abschlussfixierung der Druckfarbe passiert üblicherweise mit Hitze. Für Transferpapier wird eine Beschichtung aufgebracht, welche mit den verwendeten Drucktechniken bedruckbar sein muss. In diesem Fallbeispiel wird von Thermotransferdruck für Stoff ausgegangen. Die Applikation auf das Papier erfolgt sowohl mit Rakeln als auch mit Air-Knife-Technik.

Die Benchmarkuntersuchungen ergaben für die verschiedenen technischen Transfermethoden unterschiedliche Oberflächenenergien:

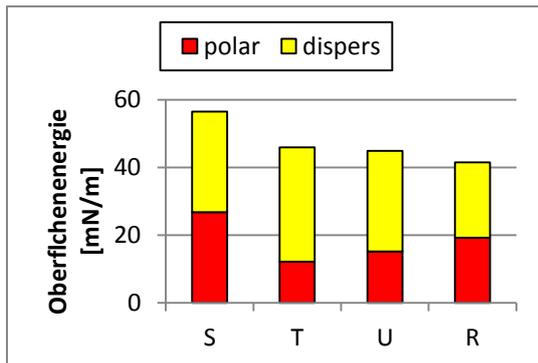


Abbildung 79: Thermotransferpapier

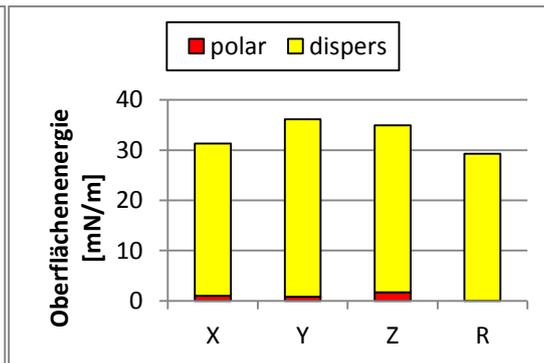


Abbildung 80: Porzellan-Transferpapier

In Abbildung 79 ist der Benchmark (S,T,U) für das Thermotransferpapier für Stoff zu sehen. Offensichtlich benötigt das Thermotransferpapier für die Druckfarbe mindestens 13 mN/m an polarer Oberflächenenergie, der disperse Anteil sollte 25 mN/m überschreiten. In Abbildung 80 der Benchmark (X,Y,Z) von Transferpapier für Porzellantransfer. Hier liegt die Anforderung an den polaren Anteil deutlich niedriger. Die Muster R sind jeweils die reklamierten Muster aus der Verarbeitung. Das Additiv muss ausreichend wasserabstoßend sein. Bei dem Porzellan-Transferpapier wird die Druckfarbe mit einer Wachsschicht in einem Wasserbad von der Papieroberfläche gelöst und schwimmend auf die Porzellan- oder Keramikfläche übertragen. Der polare Anteil liegt bei 1-2 mN/m, der disperse Anteil muss für die Haftung am Porzellan bei > 30 mN/m liegen.

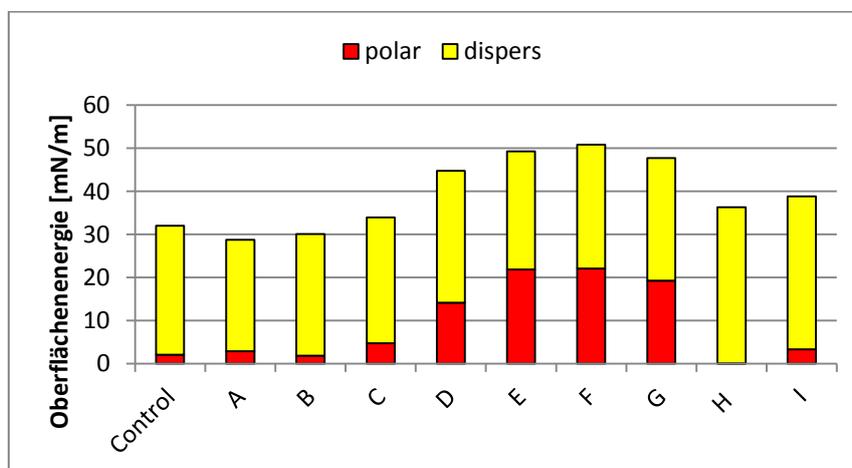


Abbildung 81: Additive für den Textiltransfer

Bei Textiltransferdruck für die Bildübertragung bei der individuellen Gestaltung von T-Shirts ist die Anforderung anders. Der Textiltransfer auf Baumwollfasern oder Viskose benötigt

einen hohen polaren Anteil. Die Druckfarbe wird in einem Bügelautomaten mit Hitze und Feuchtigkeit auf den Stoff übertragen. Der Transfer benötigt neben der guten Benetzbarkeit mit der Druckfarbe, einen niedrigen Schmelzpunkte, sowie eine vollständige Übertragung des Sujets durch eine gute Spaltung der Wachsschicht durch die Benetzbarkeit der Baumwollfaser. Abbildung 81 zeigt die Auswertung der Laborarbeit mit unterschiedlichen Additiven.

Die Additive für den Textiltransfer sind wachsbasierte Additive mit den Basisstoffen

- Paraffin
- HDPE
- Polypropylen (PP)
- Bienenwachs
- Carnaubawachs

Hier konnte das marktübliche Produkt D durch das neuentwickelte Produkt F mit einer höheren Oberflächenenergie erfolgreich ersetzt werden.

### 5.3.1.3. Fallstudie: Deformierung von Backpapierformen

Der Auftrag von reinem Additiv wurde in Bezug auf die Benetzbarkeit und die Wasseraufnahme untersucht. In diesem Fall verformten sich Muffinschalen aus Backpapier von Muster A, wenn der feuchte Teig eingefüllt wurde. Der Benchmark von Muster X zeigte keine derartige Verformung. Die technische Schicht soll in diesem Fall eine Ablösung des Gargutes und eine Penetrationsbarriere bilden. Der Auftrag eines filmbildenden Additivs in der Leimpresse mit  $0,6\text{g}/\text{m}^2$  erreicht eine Anti-Haftschrift.

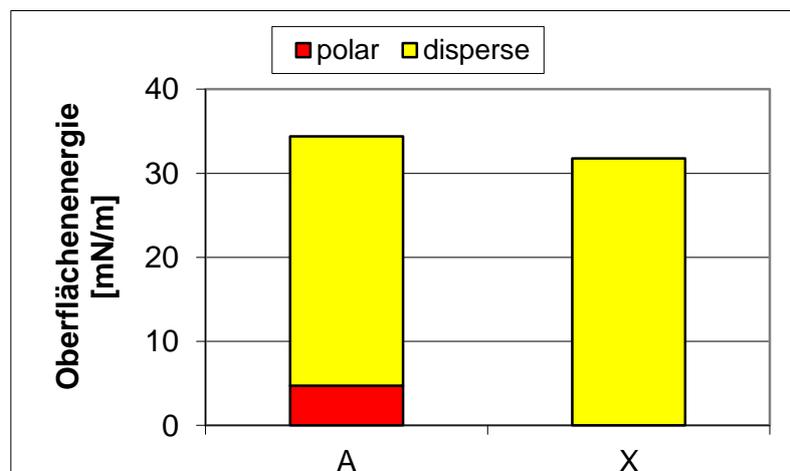


Abbildung 82: Oberflächenenergie der Muster

Die Bestimmung der Oberflächenspannung am Papier in Abbildung 82 ergab einen signifikanten Unterschied. Dieser Unterschied in der polaren Benetzbarkeit konnte auch deutlich bei der PEA-Messung mit Wasser dargestellt werden, wie in Abbildungen 83 und 84 zu sehen ist.

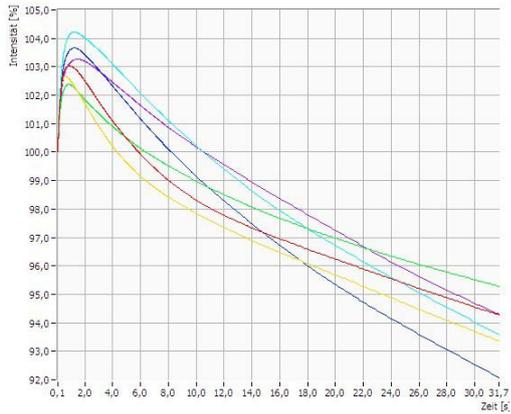


Abbildung 83: Lokale Penetration (PEA) Muster X

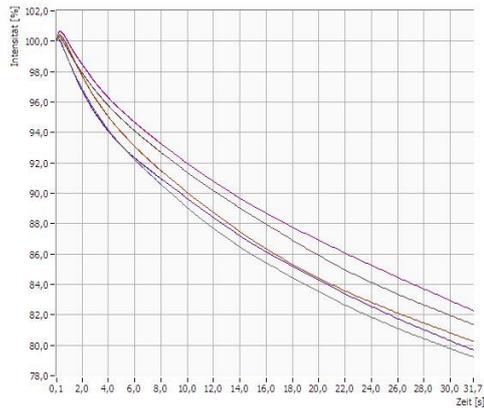


Abbildung 84: Lokale Penetration (PEA) Muster A

Die Benetzungs- und Penetrationskurven in Abbildung 85 und 86 zeigen deutlich den Unterschied der beiden Muster. Muster X hat eine Benetzungsdauer von 0,8-1,0 Sekunden, während Muster A deutlich schneller benetzt und wesentlich stärker penetriert. Der Unterschied konnte in der ACT-Messung bestätigt werden.



Abbildung 85: ACT-Messung Muster X

Die Abweichung lag eindeutig in der dynamischen Flüssigkeitsaufnahme wie in Abbildung 93 und 94 zu sehen ist. Muster A nimmt deutlich mehr Wasser in den ersten 30 Sekunden auf, obwohl der  $Cobh_{60}$  gleich ist.

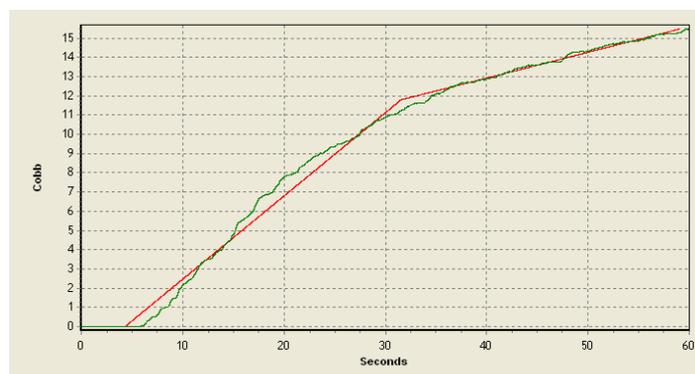


Abbildung 86: ACT-Messung Muster A

Offensichtlich ist bei Muster A die Wasseraufnahme in die Poren (primäre Steigung) größer. Die Sekundäre Steigung zeigt eine deutliche Faserquellung. Dies konnte durch die Verwendung eines anderen Additivs mit einer besseren Filmbildungsneigung deutlich verringert werden. Neben den Einflüssen wie Faserbehandlung, Flockenbildung und Auftragsmenge ist die Art der Filmbildung und der Porenbenetzung ein kritischer Faktor für die Weiterverarbeitung.

Das Problem der Anfangsbenetzung und die Unruhe in der ACT-Messung wurden in späteren Prototypen des ACT eliminiert.

Die Verwendung der Messsysteme in den unterschiedlichen wachsbasierten Beschichtungen aus reinem Additiv war erfolgreich. Eine ausreichende Differenzierung der Muster war vorhanden. Die Produktoptimierung konnte erfolgreich durchgeführt werden.

### 5.3.2. Fallstudie: Der Einfluss der Additive in der Streichfarbe

Die Wirkung der Additive in der Streichfarbe ist aufgrund der geringen Dosiermenge erst in der Weiterverarbeitung beim Kunden sichtbar. Zur Überprüfung der Messmethode wurde ein Pilotversuch mit unterschiedlichen Additiven durchgeführt. Das Basis-Papier war ein handelsübliches, pigmentiertes Papier, um eine gleichmäßige Oberfläche und Streichfarbenaufnahme zu gewährleisten. Ziel des Versuches war die Darstellbarkeit von minimalen Unterschieden beim Einsatz von Additiven. Die Additive haben als Handelsware einen Wirkstoffgehalt von 30-37%. Die Wachsaditive unterscheiden sich in der chemischen Polymerbasis, den Emulgatoren und der Korngrößenverteilung.

- Rohpapier: 115 g/m<sup>2</sup> Papier mit 6g/m<sup>2</sup> Vorstrich
- Maschinengeschwindigkeit 600m/min
- Auftragsgewicht 10g/m<sup>2</sup>
- Auftragsmethode Combiblade im Bentblade Modus
- Feststoffgehalt Vorstrich 70%, Topstrich 69,2 – 69,6% je nach Additiv,
- pH 8,7
- Brookfield 460 – 580 mPas, je nach Additiv

Tabelle 14: Streichfarbenrezeptur in Anteilen [otro]:

Bestandteil:	Vorstrich	Topstrich
Hydrocarb 90	0	80
Hydrocarb 60	100	0
Capim DG		20
Litex 7110	13	12
Mowiol 4-98	0,4	0,4
Optischer Aufheller	1	
CMC Finfix 10	0,13	0,13
Additivzugabe in Handelsware	(1)	(1)

### Versuchsserie 1:

Zugabe unterschiedlicher Wachsmischungen auf PE-Basis im Topstrich, kein Additiv im Vorstrich.

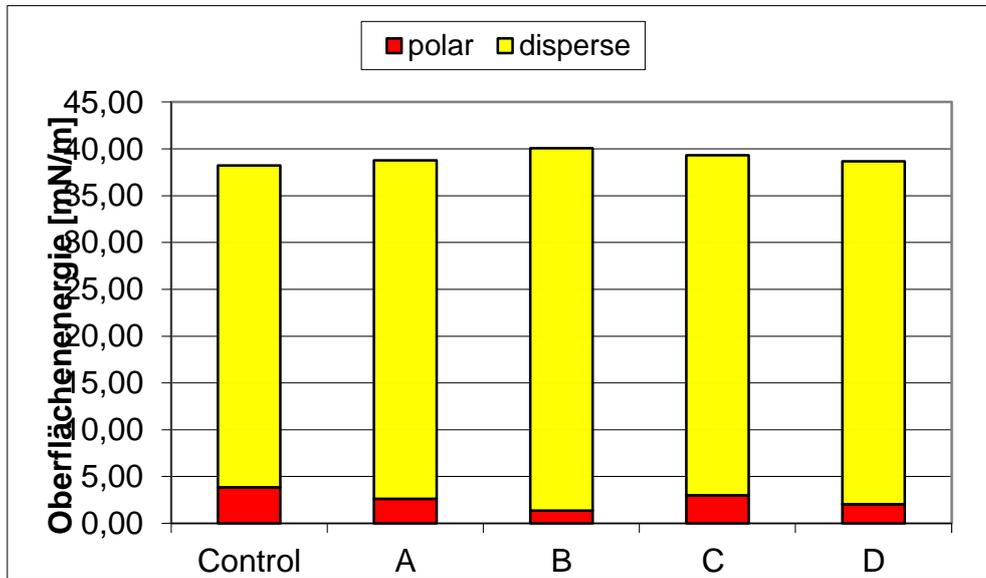


Abbildung 87: Oberflächenenergie der Muster

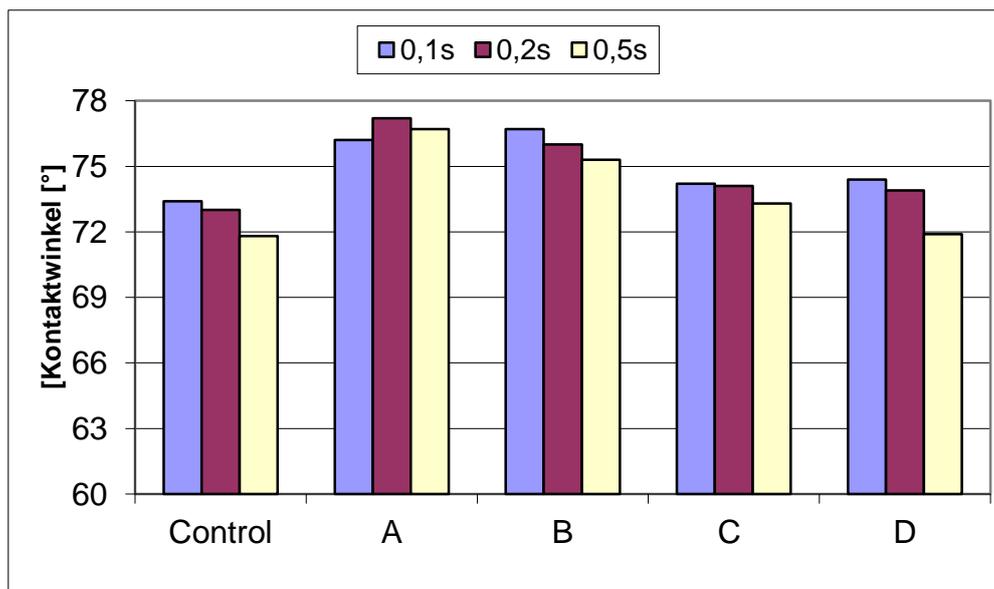


Abbildung 88: Dynamische Kontaktwinkel von Versuchsserie 1

In Abbildung 87 sind deutliche Unterschiede in der Oberflächenenergie durch die Zugabe der Additive sichtbar. Aus der Erfahrung sollte Produkt B die beste Bedruckbarkeit im Offsetdruck liefern, da es einen sinnvollen polaren Anteil und den höchsten dispersen Anteil in der Oberflächenenergie zeigt. Alle Ergebnisse der statischen Kontaktwinkelmessung waren unruhig, dies konnte später dem Rohpapier zugewiesen werden. Bei dem Vorstrichauftrag hatte es Störungen gegeben.

Der dynamische Kontaktwinkel in Abbildung 88 liegt im sinnvollen Bereich von 70-85°. Hier ist erkennbar, dass die Zugabe von wachsbasierten Additiven den Kontaktwinkel deutlich verändern kann. Muster A ist kritisch zu bewerten, da der Kontaktwinkel erst zunimmt und dann abnimmt. Dies weist auf eine ungleichmäßige Topographie oder ungleichmäßige chemische Benetzbarkeit hin. Weiterhin sind Unterschiede in der Benetzungsgeschwindigkeit

zu erkennen. Muster D benetzt schneller als Muster C. Die schnellere Benetzung führt beim Tiefdruck zur Verringerung von missing dots.

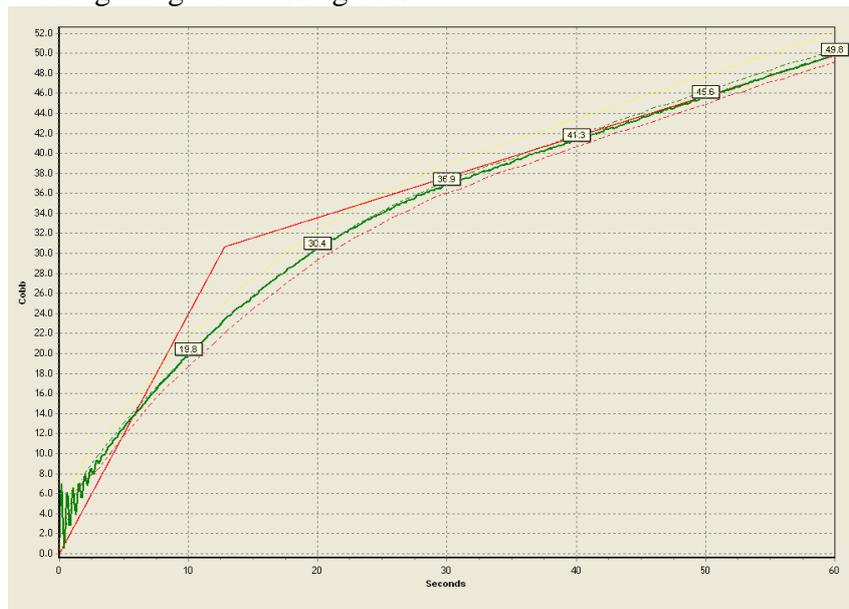


Abbildung 89: ACT Messung Versuch B

In Abbildung 89 zeigt die ACT-Kurve einen gleichmäßigen Verlauf. Aufgrund von Messwertschwankungen zu Beginn der Messkurve bei diesem Prototyp des ACT, wurden die Ergebnisse verworfen.

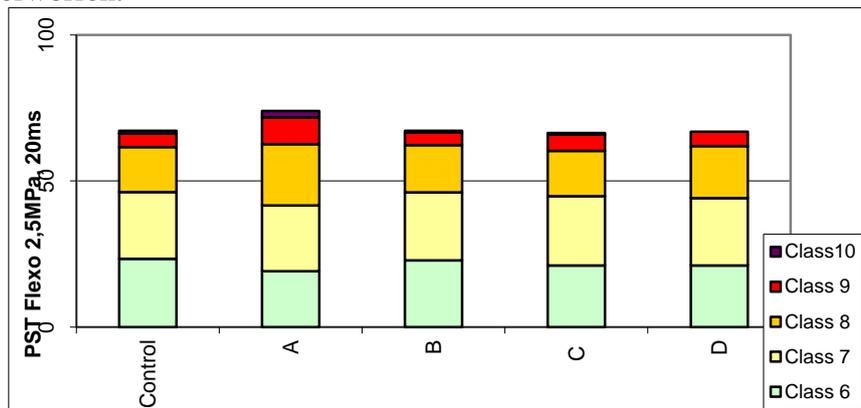


Abbildung 90: dynamische Oberflächentopographie Versuchsserie 1, 20 ms

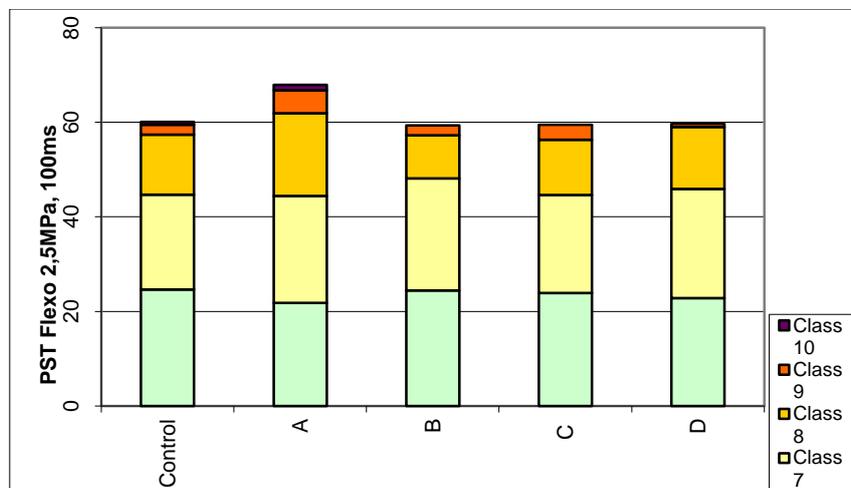


Abbildung 91: dynamische Oberflächentopographie Versuchsserie 1, 100 ms

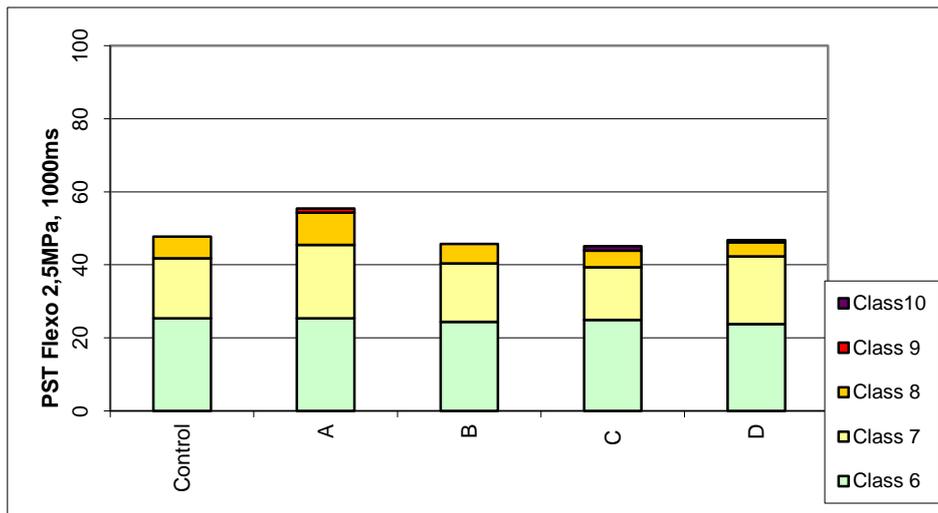


Abbildung 92: dynamische Oberflächentopographie Versuchsserie 1, 1000ms

Die Ergebnisse der dynamischen Topographiemessung in den Bildern 90-92 bestätigen die Vermutung der ungleichmäßigen Topographie bei Muster A. Das Additiv hat offensichtlich die gleichmäßige Filmbildung gestört. Muster B zeigt die beste Glätteentwicklung, da keine Fehlstellen in der Größenklasse 10 in Bild 92 sichtbar sind.

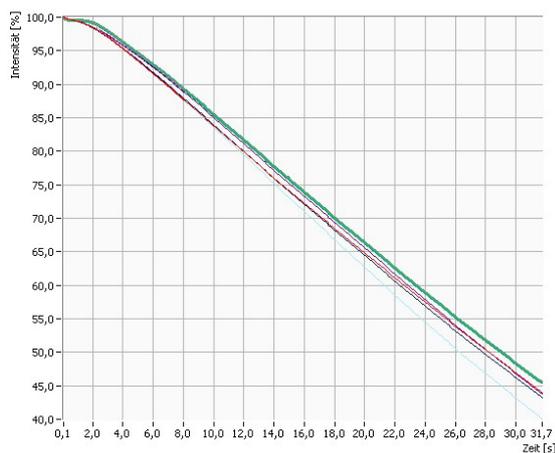


Abbildung 93: PEA-Analyse von Versuch 1 , 30s

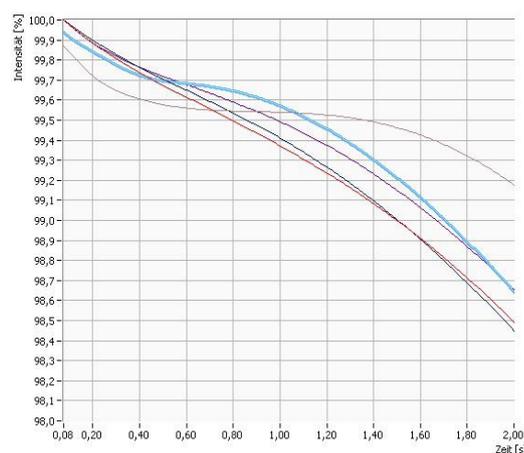


Abbildung 94: PEA-Analyse von Versuch 1, 2 s

Die PEA-Untersuchung zeigt in der Standardauflösung von Abbildung 93 keine eindeutigen Unterschiede. In der Vergrößerung in Abbildung 94 lassen sich jedoch Unterschiede erkennen. Insbesondere Muster A (hellgrau) unterscheidet sich im Kurvenverlauf zu den anderen Mustern. In diesem Wachsadditiv ist ein Wachs (Paraffin) mit niedriger Schmelztemperatur zugemischt. Die Kurve zeigt einen schnelleren Abfall in den ersten 0,5 Sekunden, das bedeutet, die Luft an der rauen Oberfläche wird schnell entfernt. Dann verhindert die stärkere Filmbildung eine weitere Penetration.

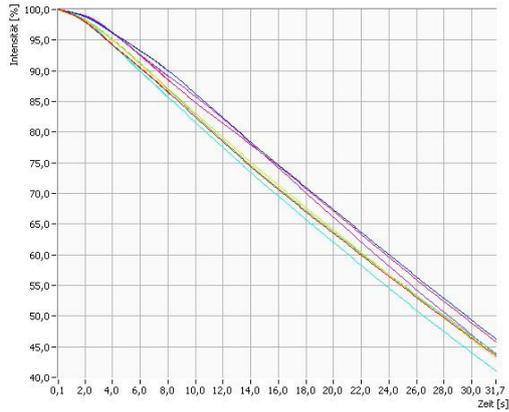


Abbildung 95: PEA Einzelauswertung Control

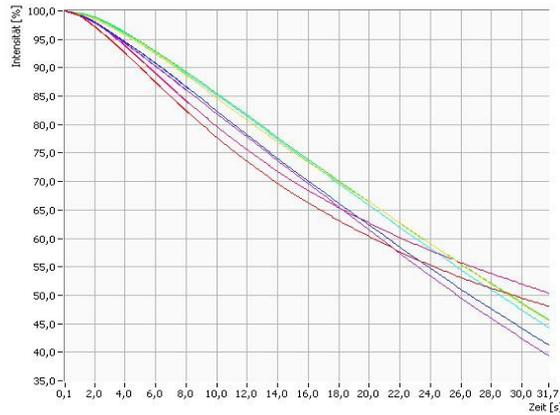


Abbildung 96: PEA-Einzelauswertung Muster B

In Abbildung 95 ist die relative Abweichung der Penetration in den Einzelmessungen dargestellt. Mit zunehmender Differenz der Kurven wird die lokale Abweichung des Papiers sichtbar. Diese Differenz übersteigt in Abbildung 95 den Erfahrungswert eines dreifach gestrichenen Papiers. Damit ist die Uneinheitlichkeit des Basispapiers nachgewiesen. So eine Ungleichmäßigkeit ist durch Formationsstörungen, Störungen in der Leimungsverteilung der Blattbildung oder im Strichauftrag zu erklären. In Abbildung 96 ist eine Störung in Muster B als Beispiel aufgetragen. Die Penetrationseinzelkurven verlaufen nicht parallel, dies weist auf Unterschiede bei der Kapillarverteilung im Papier hin.

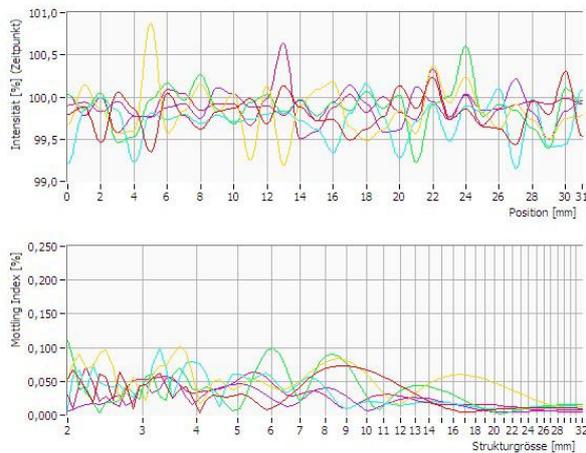


Abbildung 97: Mottlingkurven PEA Control

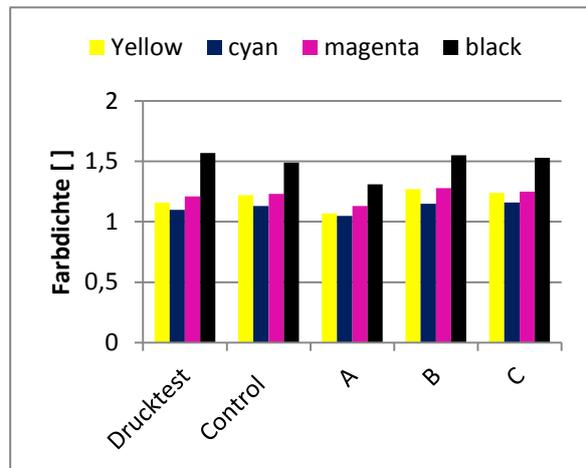


Abbildung 98: Farbdichtemessung Flexodruck

In Abbildung 97 sind die Intensitätsabweichungen des Control-Striches zu sehen. Die lokalen Abweichungen sind sehr groß, obwohl es kein hohes Mottlingpotential gibt. Die lokalen Abweichungen zeigen eine schlechte Strichabdeckung des maschinellen Vorstriches. In Abbildung 98 ist die Farbdichte nach DIN 16527 nach einem Drucktest auf einer Flexodruckmaschine bei 100m/min dargestellt. Zusätzlich wurde zur Einstellung der Druckmaschine ein Drucktestpapier gefahren. Muster D lief nicht über die Druckmaschine, es handelte sich um eine Randrolle, deren Querprofil nicht auszugleichen war.

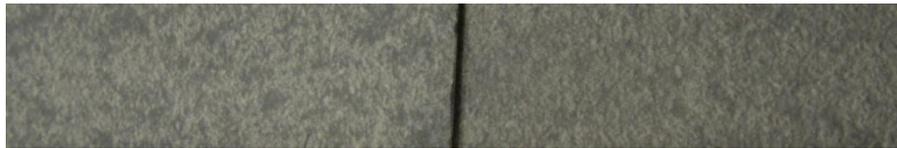


Abbildung 99: Druckunruhe Control – Muster B

Die Druckunruhe war in der Farbannahme deutlich sichtbar, daher sind die Messwerte in der Variation bei den Kontaktwinkeln und bei der Intensität in Abbildung 97 gut nachvollziehbar. In Abbildung 99 ist die Druckunruhe mit dem Wischtest Porometrique zwischen Muster Control und Muster B sichtbar. Auch bei Muster B ist aufgrund des unruhigen Rohpapiers nur eine befriedigende Gleichmäßigkeit erreicht worden. Die Farbwiedergabe wurde verbessert, es besteht eine Analogie zu den Ergebnissen der Oberflächenspannung in Abbildung 87. Flexodruck unterscheidet sich durch andere Druckfarbstoffe und Lösemittel vom Offsetdruck. Beim Offsetdruck hat sich Produkt B in der Praxis als qualitätssteigernd erwiesen.

### Versuchsserie 2:

Einfluss von Additivkombinationen auf den Papierstrich

In der gleichen Rezeptur wie bei der Versuchsserie 1 werden jetzt Kombinationen unterschiedlicher Additive in den Topstrich gegeben.

Es handelt sich dabei um:

- Additiv E1 - ein Netzmittel auf Basis von Sulfosuccinaten
- Additiv E2 - ein Netzmittel auf Basis von Alkoholalkoxylaten
- Additiv E3 - ein Netzmittel auf Silikonbasis
- PE- basiertes Additiv mit einem Anteil Netzmittel zur Emulsion

Die zusätzliche Dosierung des Netzmittels soll die Auswirkungen der Netzmittel auf einen Papierstrich deutlich machen. Der Einsatz der Netzmittel ist tendenziell zu hoch dosiert, realistische Dosierungen liegen erfahrungsgemäß bei 0,3-1% im Bereich von Curtain coating. In dieser Versuchsreihe mit ca. vier Wochen altem, vorgestrichenem Basispapier sollte ein Unterschied sichtbar sein.

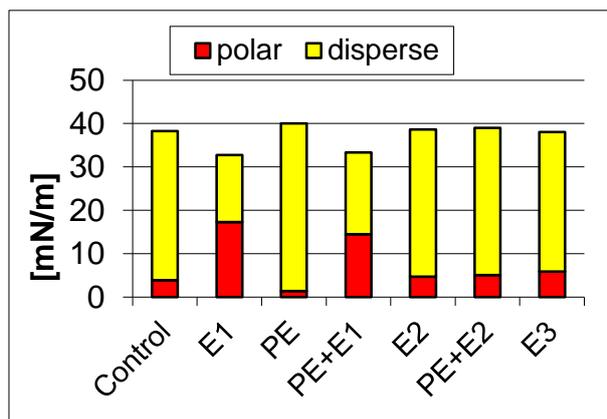


Abbildung 100: stat. Oberflächenspannung (Krüss)

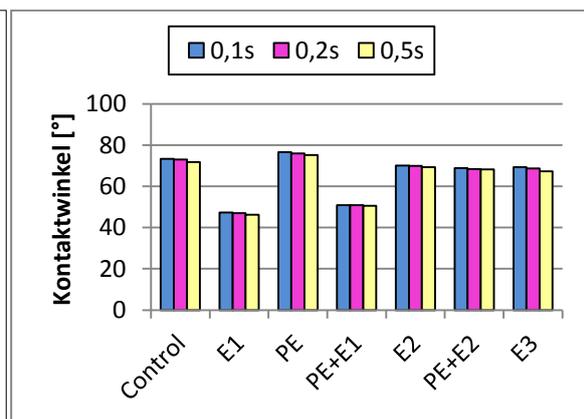


Abbildung 101: dynamische Oberflächenspannung (PGX)

In den Abbildungen 100 und 101 ist ein deutlicher Unterschied der verwendeten Netzmittel sichtbar. Der polare Anteil des Additivs E1 liegt höher als bei den anderen Netzmitteln. Die Mischung mit dem PE-Additiv ergibt trotzdem eine wesentliche Veränderung des Kontaktwinkels. Interessant ist, dass die dynamische Veränderung des Kontaktwinkels bei den Netzmitteln deutlich sichtbar ist. Die Additive E2 und E3 haben in der Oberflächenenergie einen geringen Unterschied in der Verteilung von polaren und dispersen Anteilen.

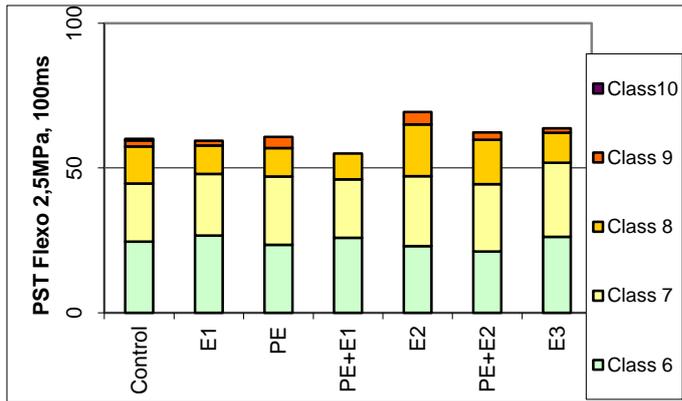


Abbildung 102: Dynamische Topographie (PST) Flexo 100ms

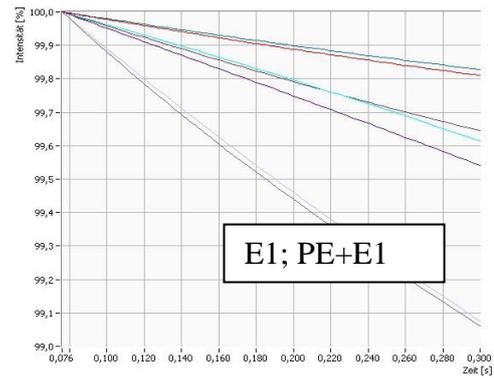


Abbildung103: Dynamische Penetration (PEA)

Die dynamische Topographie in Abbildung 102 zeigt deutliche Unterschiede in der Oberflächenglätte. Hier ergibt die Kombination von PE+E1 das beste Ergebnis. Beim Vergleich der drei Netzmittel ergibt sich ein Unterschied im Verlauf der Streichfarbe. In Abbildung 103 fallen die beiden Muster mit E1 deutlich in der Veränderung des Ultraschallsignals auf. In den ersten Sekunden ist der Flüssigkeitstransport in die Fasern deutlich größer. In Abbildung 105 bestätigen sich die Unterschiede auch über 30 Sekunden. Hier ist die gebogene Form der E1-Graphik wahrscheinlich auf die Unterschiede in der Faserquellung zurückzuführen. Abbildung 104 stellt die Penetration von einem Wasser – Isopropanol-Gemisch dar. Hier ist der Unterschied nicht mehr sichtbar. Offensichtlich sind die Penetrationsunterschiede von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit abhängig. Die niedrige Oberflächenspannung des Wischwassers im Offsetdruck reagiert nach diesem Ergebnis nicht auf lokale Unterschiede in der Netzmittelaktivität.

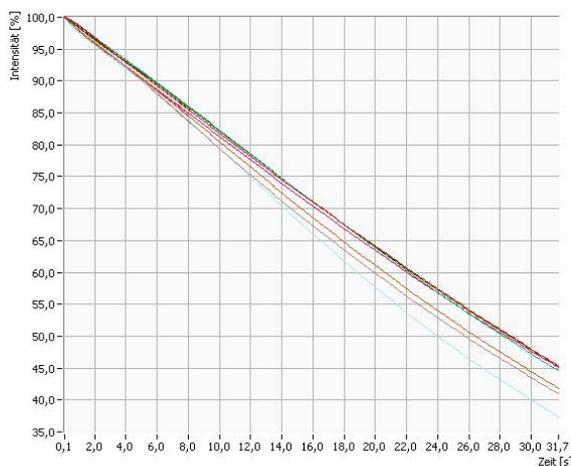


Abbildung 104: PEA Wasser + 5% Isopropanol

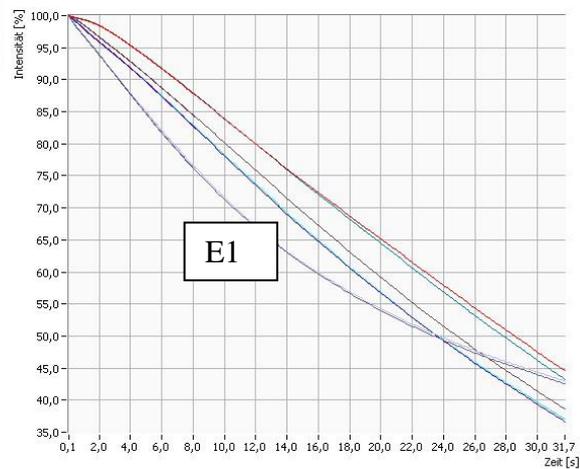


Abbildung 105: PEA Wasser

Das Ergebnis der Penetrationsgeschwindigkeit von Wasser ist als direkter Vergleich in der ACT Messung in Abbildung 106 aufgetragen. Die Flüssigkeitsaufnahme unterscheidet sich signifikant je nach der Kombination von Additiven. Interessanterweise ist der Einfluss des hydrophoben Wachsadditivs je nach Verwendung der Netzmittel sehr variabel. Die Additive wirken auch deutlich unterschiedlich in der Farbannahme im Flexodruck. Die Ergebnisse von Abbildung 107 entstanden bei einer Druckgeschwindigkeit von 200 m/min. Die Drucksujets waren sichtbar unterschiedlich in der optischen Gleichmäßigkeit.

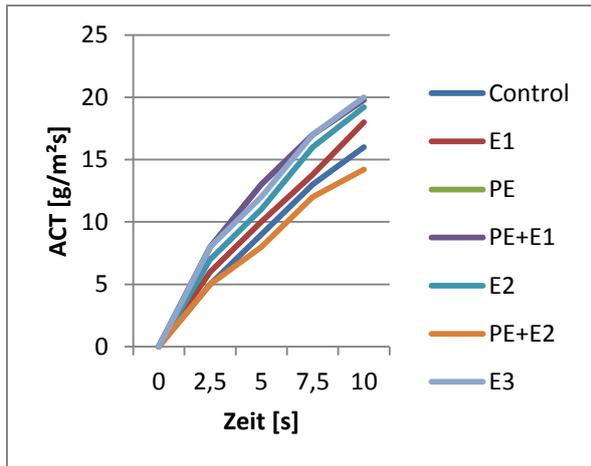


Abbildung 106: ACT Vergleichswerte der Versuchsserie 2

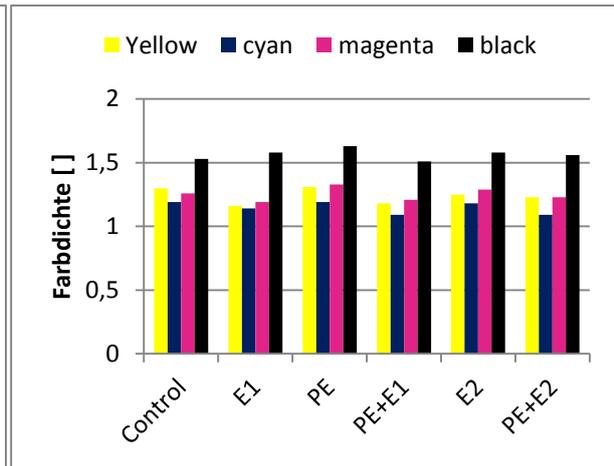


Abbildung 107: Farbichte der Versuchsserie 2

Die Kombination der Messverfahren hat sich in insgesamt sechs Pilotversuchen bewährt, wobei Anpassungen bei den Prototypen, dem Probenhandling und den Auswertungen vorgenommen wurden. Die verschiedenen Einzelschritte werden in dieser Arbeit zusammengefasst und als Gesamtergebnis präsentiert.

Die Kombination der hier vorgestellten Messverfahren ist auch bei der geringen Dosierung von Additiven in der Streichfarbe anwendbar und führt zu verwertbaren Ergebnissen. Der Einfluss der Additive lässt sich sogar bei sehr ähnlichen Additiven unterscheiden. Das Verfahren ist damit für die Produktentwicklung sowohl bei den Additiven, den Rohstoffen und der Papierherstellung geeignet. In den Druckversuchen konnten die Messergebnisse mit dem Druckergebnis korreliert werden.

### 5.3.3. Fallstudie: Klebprobleme beim Faltschachtelkarton

Der GC-Faltschachtelkarton mit 270 g/m<sup>2</sup> wies in der Weiterverarbeitung Störungen bei der Verklebung mit einem Stärkeleim und der Kaschierung mit einem Deckpapier auf. Die Papiere waren unvollständig verklebt. Die Maschinenleistung in der Kaschieranlage war erhöht worden. Das Leimauftragsrad trug weiterhin die gleiche Gesamtmenge von 20g/m<sup>2</sup> Leim auf. Die Untersuchungen ergaben folgende Daten:

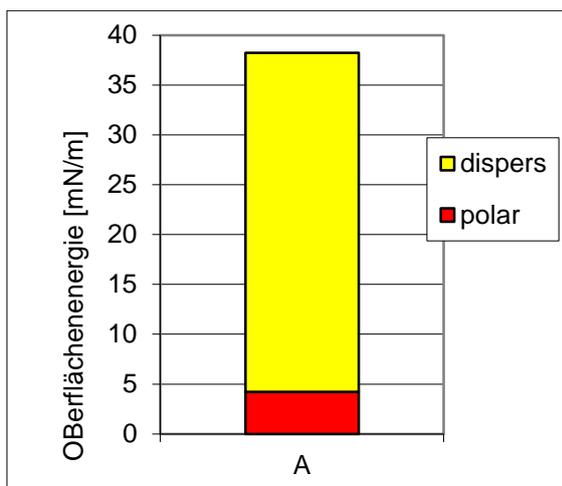


Abbildung 108: Oberflächenenergie Faltschachtelkarton

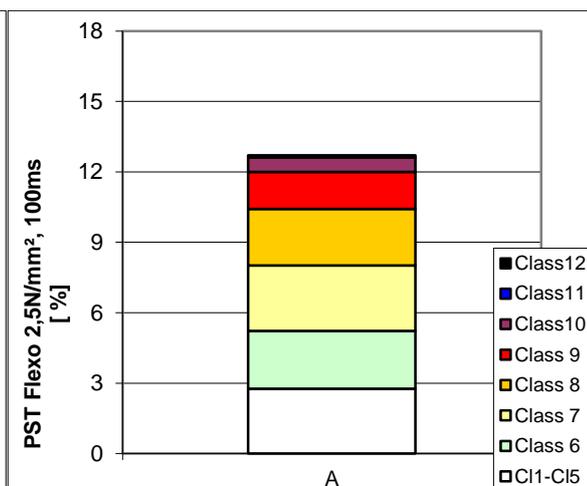


Abbildung 109: PST- Klassenverteilung

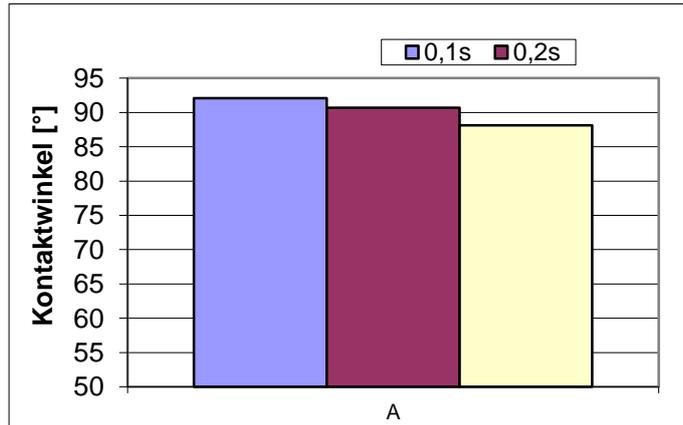


Abbildung 110: PGX – dynamischer Kontaktwinkel

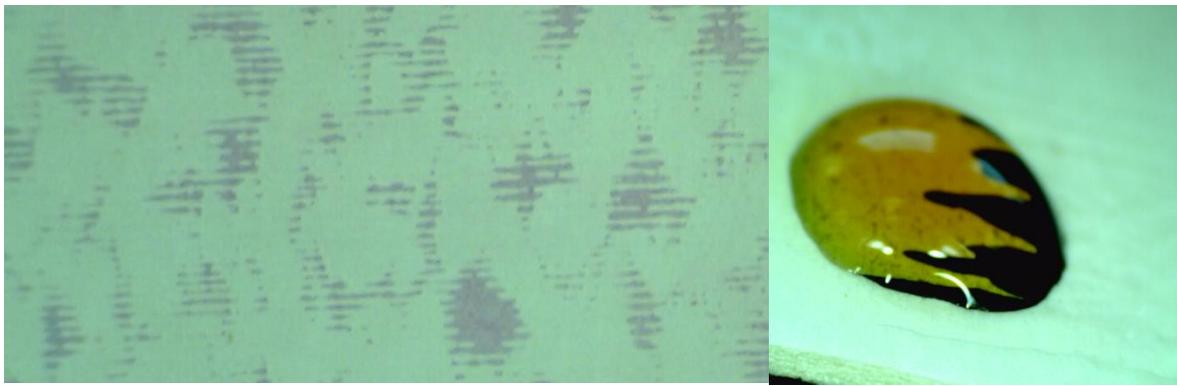


Abbildung 111: Benetzbarkeit mit Neocarminfarbe

Abbildung 112: Jodlösung - Stärketest

Die Auswertung ergab keine signifikante Störung bei der Oberflächenspannung in Abbildung 108. Die dynamische Topographie in Abbildung 109 ist vergleichsweise hoch. Auffällig war der hohe Kontaktwinkel in Abbildung 110 mit Wasser bei der PGX-Messung. Ein Kontaktwinkel von  $> 90^\circ$  ist nach Young nicht definiert. Offensichtlich kann die wässrige Stärkelösung bei der höheren Geschwindigkeit nicht mehr vollständig benetzen. Hier zeigt sich der wesentliche Einfluss der Tropfengröße auf das Messergebnis bei rauen Oberflächen. Die Auswertung liegt zwischen einem unauffälligen und einem ungültigen Messwert. Die Benetzungsstörung führt zu Filmabrissen wie es in Abbildung 111 und 112 gut zu erkennen ist. An diesen Stellen haftet das Kaschierpapier nicht mehr. Es entstehen Blasen. Interessant ist der Unterschied zwischen den Tropfengrößen bei der Kontaktwinkelmessung. Beim Krüss-Messgerät beträgt der Kontaktwinkel 76,8 also 20 Grad weniger als bei der PGX-Messung. Dies liegt bei der hohen Rauigkeit des Kartons an der Tropfengröße. Zusätzlich wird der Messwert bei Krüss manuell etwa nach 0,5sec abgelesen, dann liegt der Unterschied bei  $10^\circ$ . Damit wird im Praxisfall der Einfluss der Tropfengröße auf das Messergebnis bestätigt. Die Verwendung von unterschiedlichen Messgeräten führt zu unterschiedlichen Ergebnissen, welche sogar die Gültigkeit der mathematischen Formeln übersteigt.

#### 5.3.4. Fallstudie: Laminierbarkeit von Folie auf Papier

Die Laminierbarkeit von Papier ist im Bereich von Verpackungspapieren ein Verarbeitungsschritt zur Herstellung von Medizinverpackungen. Das Verpackungsgut wird zwischen einer bedruckten Papierbahn und einer Folie heiß einlaminiert (gesiegelt) (Götttsching, et al., 2000). In dieser Studie werden Folien unterschiedlicher Art auf die gleiche Papieroberfläche gesiegelt, ohne dass ein Siegelack aufgetragen wird. Die erste

Untersuchung ergab einen wesentlichen Einfluss der Oberflächenenergie auf die Laminierbarkeit.

Die zweite Untersuchung betrifft gestrichene Papiere, welche ebenfalls ohne Siegelack mit einer PE-Folie gesiegelt. Es handelt sich um ein oberflächengeleimtes Papier mit 80 g/m<sup>2</sup>, in die Oberflächenleimung wurden mengengleich unterschiedliche Additive eingetragen.

Drei Papiere aus unterschiedlichen Fertigungsdaten wurden vom Papierverarbeiter bewertet. In Abbildung 113 zeigt sich, dass die Oberflächenenergie der drei Muster eine deutliche Unterscheidung ermöglicht. Offensichtlich ist der Wert der dispersen Oberflächenenergie wesentlich höher als der Wert des polaren Anteils. Die Halbierung des polaren Anteils ergibt immer noch ein akzeptables Ergebnis, während die Senkung des dispersen Anteils unterhalb eines kritischen Wertes die Haftung unmöglich macht.

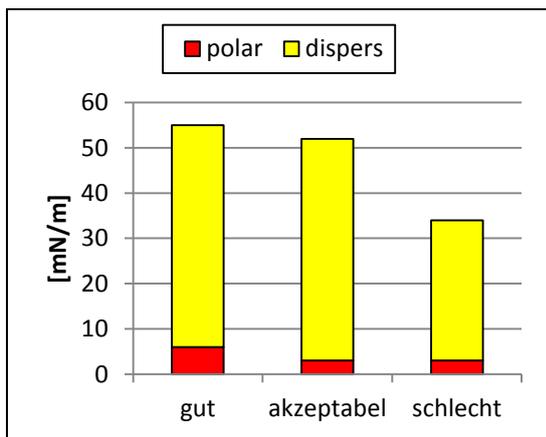


Abbildung 113: Oberflächenenergie der Muster

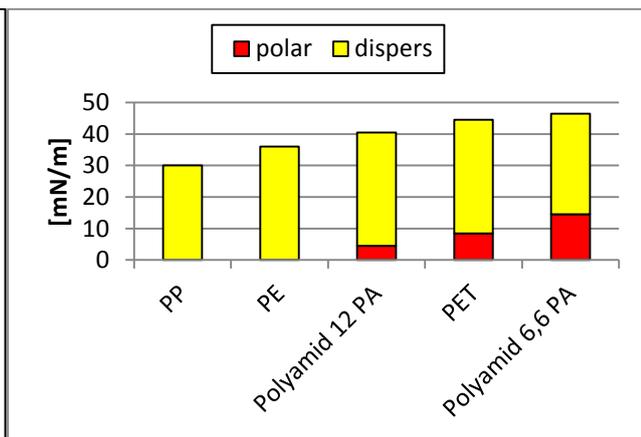


Abbildung 114: Oberflächenenergie von Folien

Die Adhäsion zwischen dem Papier und der Folie ist jedoch auch vom Folienpartner abhängig. In Abbildung 114 sind die wichtigsten Folien für Medizinverpackungen mit der Oberflächenenergie aufgetragen. Allerdings lassen sich diese Werte nur als Richtgrößen verwenden, da durch die Folienfertigung, die Materialreinheit und die Verwendung von Trennmitteln zusätzliche Einflussfaktoren auftreten. Anhand dieser Daten ist jedoch ersichtlich, dass für die Laminierung mit PE-Folie ein hoher disperser Anteil notwendig ist. Zusätzlich zur Wahl der Materialpartner sind folgende Einflussfaktoren relevant:

- Siegeltemperatur
- Siegelzeit
- Siegeldruck
- Siegelfläche
- Form und Größe des Verpackungsgutes
- Luftfeuchtigkeit, Raumtemperatur
- Maschinengestaltung

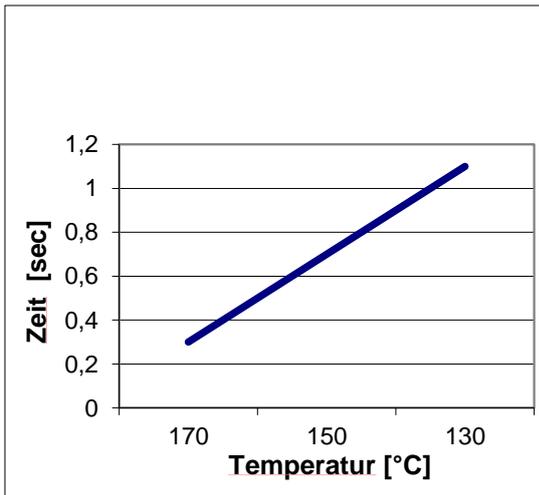


Abbildung 115: Temperatur/Zeit Diagramm

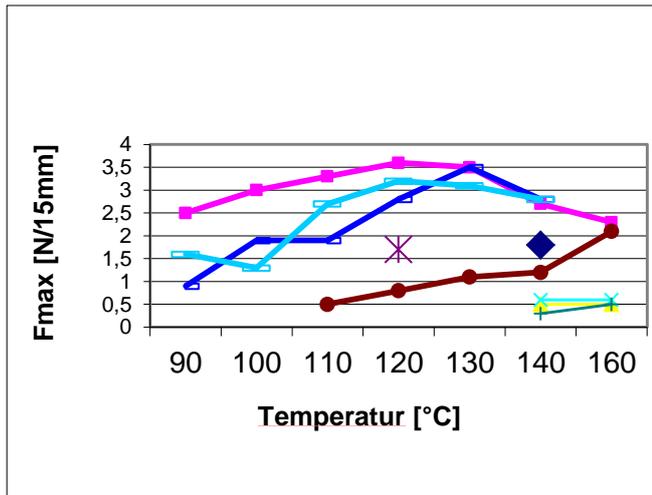


Abbildung 116: Siegeltemperatur von Additiven

Die Einstellungen der Siegelmaschinen beziehen sich vor allem auf die Verweilzeit der Siegelbacken auf der Siegelfläche. Eine Abnahme der Siegeltemperatur verlangt dann eine höhere Verweilzeit, wie in Abbildung 115 erkennbar ist. Zur Steigerung der Produktion werden daher immer öfter Materialpartner gesucht, die bei niedrigerer Temperatur und kurzer Verweilzeit siegelfähig sind. Zusätzlich können über den Siegeldruck die Materialpartner stärker versiegelt werden. Um die maximale Kraft  $F_{\max}$  zur Trennung der Siegelpartner zu erhöhen, können siegelfähige Additive in der Oberflächenleimung zugegeben werden. In Abbildung 116 sind verschiedene, wachsbasierte Additive mit ihrer maximalen Haftungskraft nach einer Siegelung von 0,5 Sekunden bei 600 mN/m Siegelkraft aufgetragen. Deutlich ist die Temperaturabhängigkeit der Additive innerhalb der optimalen Siegelung erkennbar.

In einer weiteren Untersuchung zur Produktentwicklung eines siegelfähigen Papierses für Medizinverpackungen sollte ein Basispapier ausgewählt werden. Nach der Auswahl sollten Additive eingesetzt werden, um die Siegelfähigkeit zu verbessern. Die Untersuchung einer Mustergruppe zur Auswahl eines Papiers wurde auf die wesentlichen Messgrößen Oberflächenenergie und dynamische Topographie ausgeweitet, da die Adhäsion von diesen Faktoren bestimmt wird.

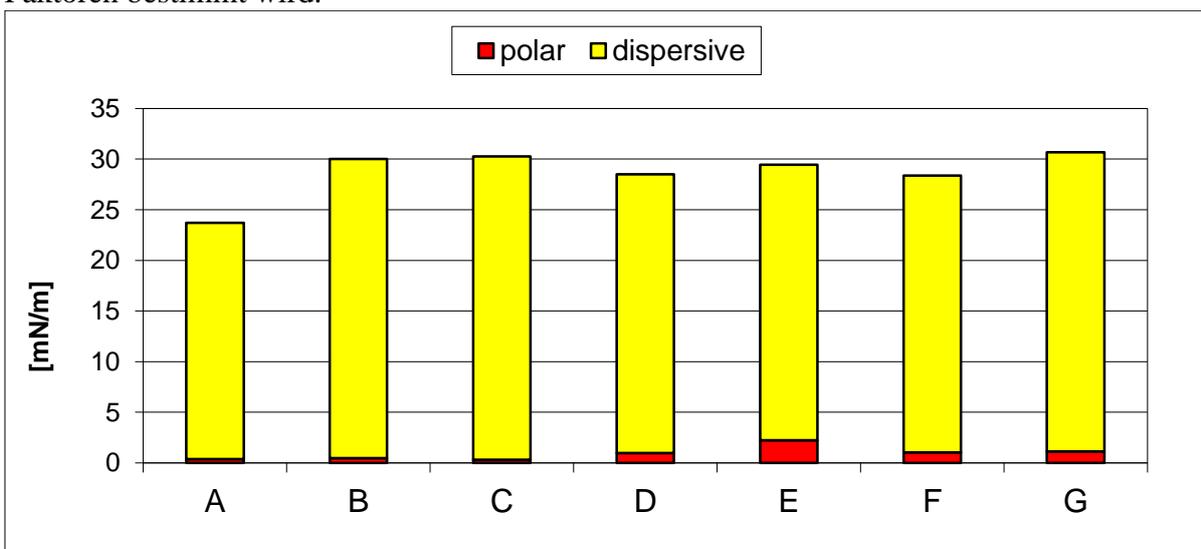


Abbildung 117: Vergleich der Oberflächenenergie

In Abbildung 117 ist zu erkennen, dass nur die Muster B, C und G eine genügend hohe disperse Oberflächenenergie besitzen. Der Wert ist aber im Vergleich zu Abbildung 113 immer noch sehr niedrig.

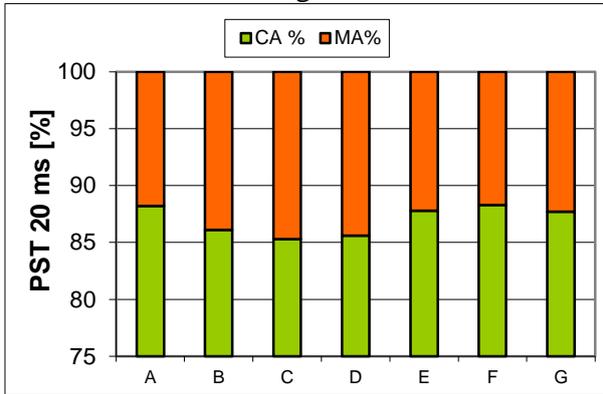


Abbildung 118: Kontaktanteil PST 2,5 N/mm²; 20 ms

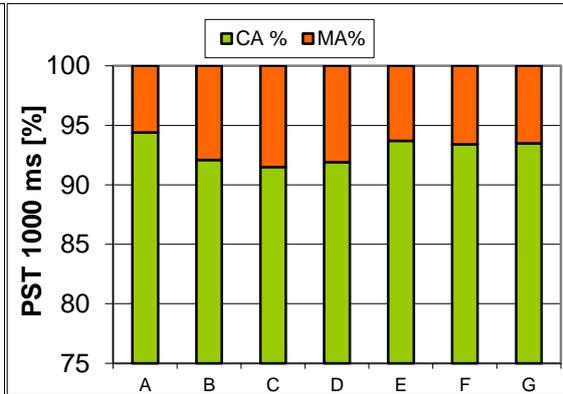


Abbildung 119: Kontaktanteil PST 2,5 N/mm² 1000ms

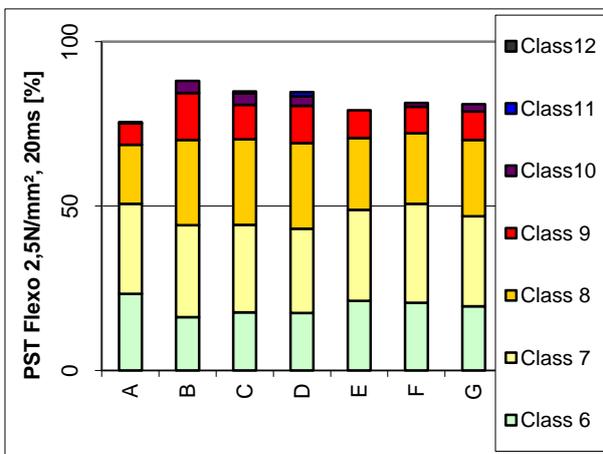


Abbildung 120: PST 100 ms

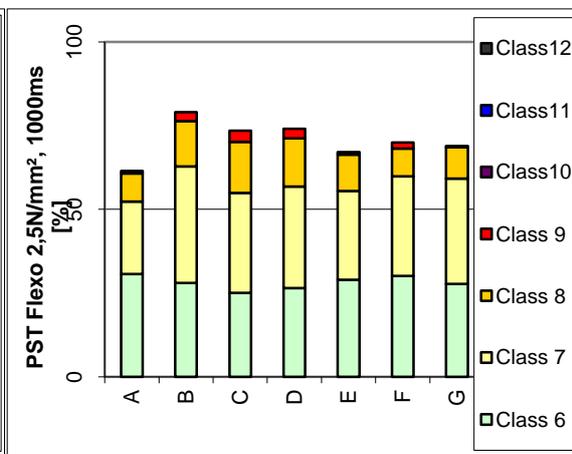


Abbildung 121: PST 1000 ms

Die Auswertung der dynamischen Oberflächentopographie in Abbildung 118-121 ergab, dass Muster A die höchsten Kontaktanteile und die beste Verformbarkeit zeigt. Die Muster E, F, G sind etwa auf dem gleichen Niveau. Aufgrund der Messergebnisse wurde Muster G zur weiteren Entwicklung ausgewählt.

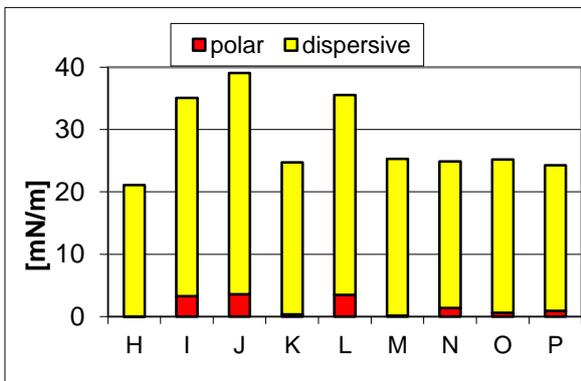


Abbildung 122: Oberflächenenergie der Muster

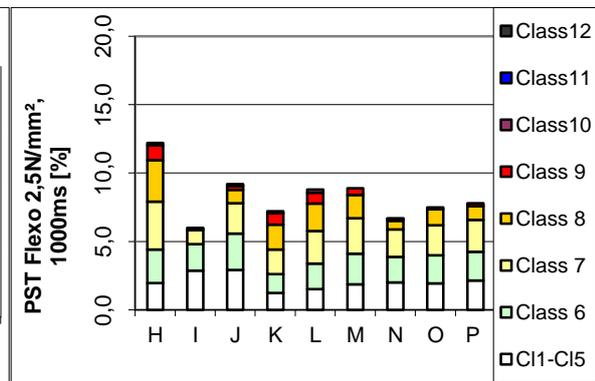


Abbildung 123: Dynamische Topographie der Muster

Der Kunde entwickelte mit den Angaben verbesserte Papierrezepturen, von denen ein neues Musterset H-P untersucht werden konnte. Diese Muster sind bereits mit einem Additiv oberflächengeleimt und siegelfähig. Abbildung 129 und 130 zeigen die wesentlichen Daten der Analyse zum weiteren Vorgehen. Aufgrund der Daten wurden Muster I, J und L ausgewählt und Siegelversuche mit unterschiedlichen Folien durchgeführt. Dabei ergab sich,

dass sowohl Muster I als auch Muster J ausgezeichnete Ergebnisse lieferten. Anhand der Messergebnisse zeigt sich die Überlagerung der Rauigkeit und der Benetzbarkeit. Muster J zeigt von der Rauigkeit her keine guten Ergebnisse, durch die gute Benetzbarkeit ist es trotz der schlechteren Oberfläche gut verarbeitbar. Das Produkt wurde erfolgreich im Markt etabliert.

### 5.3.5. Fallstudie: Tiefdruckbedruckbarkeit von Dekorpapieren

Papierdekore sind in der Möbel- und Bauindustrie weit verbreitet. Bedrucktes Dekorpapier wird auf Holzwerkstoffe gepresst, um die Oberfläche optisch und technisch zu verbessern. Zur Erstellung des Dekors wird das Papier im Tiefdruckverfahren bedruckt. Danach wird es mit einer Polymermischung getränkt und auf die Holzwerkstoffoberfläche aufgebracht. In der Zusammenarbeit mit einem Papierhersteller und einem Dekorplattenhersteller wurden Dekorpapiere auf ihre Bedruckbarkeit untersucht. Das Musterset enthielt folgende Muster:

- A = Benchmark
- B = Testmuster – starke missing dots
- C = Testmuster – starke missing dots



Abbildung 124: Missing dots der gedruckten Oberfläche 20fach vergrößert

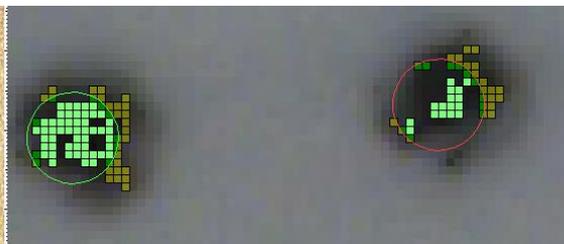


Abbildung 125: DPM - Analyse der Druckpunkte Muster B

Der Druckfehler von Muster B und C sah optisch exakt gleich aus, das Papier war jedoch nach einer völlig unterschiedlichen Rezeptur gefertigt worden. Abbildung 124 zeigt Muster B. Die DPM-Analyse in Abbildung 125 ergab deutliche Unterschiede in der Abdeckung der Druckpunkte.

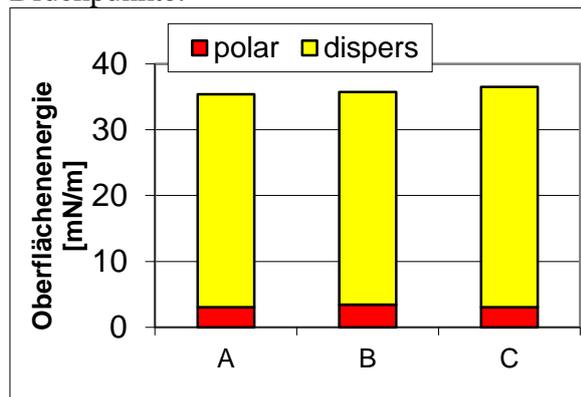


Abbildung 126: Oberflächenenergie

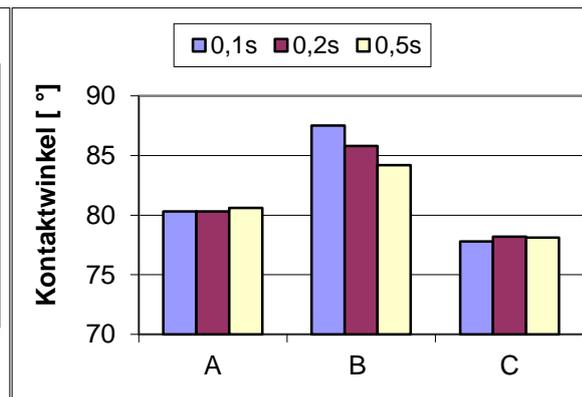


Abbildung 127: Dynamischer Kontaktwinkel (PGX)

Die Messung der Oberflächenenergie ergab keine signifikante Abweichung, allerdings lag der Kontaktwinkel von Muster B deutlich höher. Die Oberflächenenergie in Abbildung 126 war von den Werten her unauffällig. Die Benetzbarkeitsunterschiede in Abbildung 127 sind durch die geringere Tropfengröße deutlich geworden.

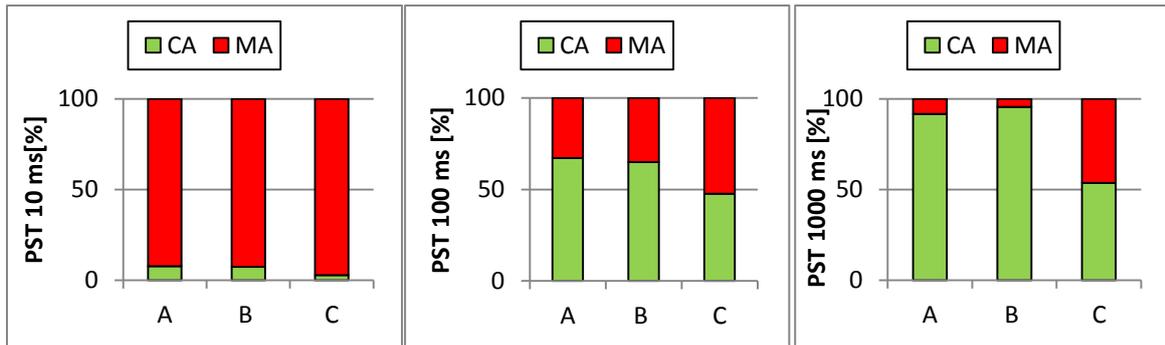


Abbildung 128: Entwicklung der Kontaktfläche (CA) bei 7,5 MPa in 20, 100 und 1000 ms

Die Messung der dynamischen Topographie in Abbildung 135 ergab einen deutlichen Unterschied in dem strukturellen Widerstand im Nip. Muster C passt sich nach 1000 Millisekunden und 7,5 Megapascal Druck noch immer mit nahezu 50% der Fläche nicht an. Der fehlende Kontaktanteil (MA= Missing Area) zeigt die Resistenz des Papiers gegen Druck. Eine Darstellung in Klassen war aufgrund der hohen Rauigkeit nicht möglich.

Die Ergebnisse zeigen, dass ein gleichartiger Druckfehler völlig unterschiedliche Ursachen haben kann. Bei Muster B ist die Benetzbarkeit in den ersten Millisekunden so schlecht, dass die Farbe nicht ausreichend aus den Farbwalzen übertragen wird. Muster C zeigt eine so schlechte dynamische Glättung, dass keine ausreichende Oberfläche für die Adhäsion zur Verfügung steht. In diesem Fall zeigt sich deutlich, dass eine Bewertung der chemischen Oberfläche ohne eine parallele Bewertung der Topographie nicht ausreichend ist.

### 5.3.6. Fallstudie: Bedruckbarkeit Flexodruck

Im Rahmen eines Druckworkshops an der schwedischen Druckfachschule wurden 3 Muster untersucht, die auf einer Flexodruckmaschine bedruckt worden waren. Es traten deutliche Unterschiede zwischen den Mustern auf, wobei diese Unterschiede durch Einstellungen an der Druckmaschine weitgehend korrigiert werden konnten, um das Drucksujet gut darstellen zu können. Folgende Muster wurden untersucht:

- A: Doppelt gestrichenes Papier 120 g/m<sup>2</sup>
- B: Doppelt gestrichenes Papier 100g/m<sup>2</sup>
- C: Dreifach gestrichener Faltschachtelkarton 220 g/m<sup>2</sup>

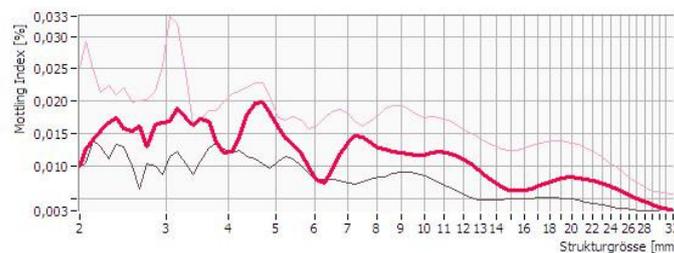


Abbildung 129: Mottling Index der Muster

In Abbildung 129 ist der Vergleich der drei Muster aufgetragen. Wie erwartet, hat Muster A (Schwarz) den niedrigsten, Muster B (Rot) den mittleren und Muster C (hell) den höchsten Mottling Index über der Messkopfbreite.

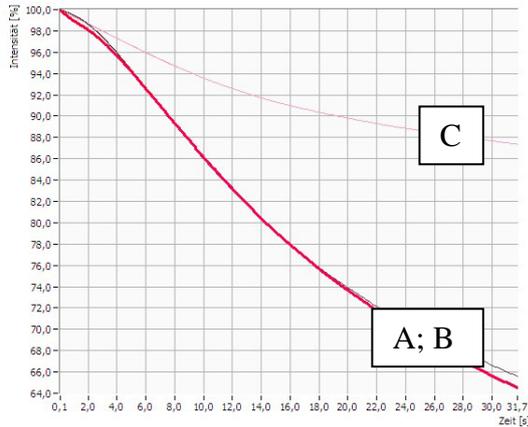


Abbildung 130: PEA Messung

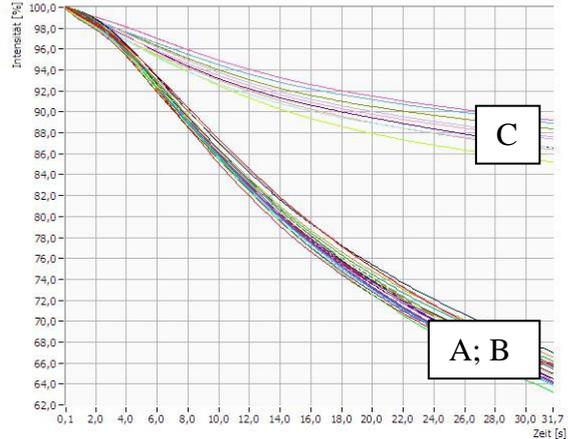


Abbildung 131: PEA Einzelkurven

In Abbildung 130 und 131 sind die Penetrationskurven aufgetragen. Muster A und B sind nahezu deckungsgleich, Muster C (hell) hat einen deutlich geringeren Abfall in der Ultraschallreduktion und eine breitere Variation. Das entspricht der besseren Abdeckung durch den Dreifachstrich, ergibt aber eine höhere Strichdickenvariation bei bladegestrichenem Faltschachtelkarton.

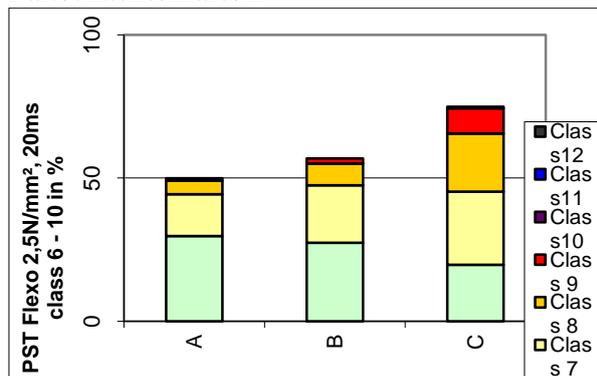


Abbildung 132: PST Analyse 20 ms

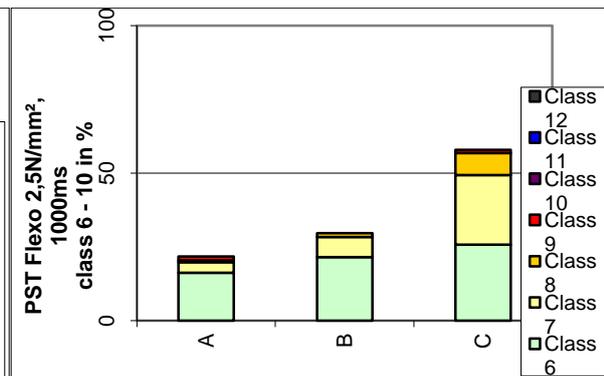


Abbildung 133: PST Analyse 1000 ms

Die PST Daten aus den Abbildungen 132 und 133 zeigen die Unterschiede zwischen den Mustern auf. Das Muster C ist deutlich rauer als die anderen Muster. Im Druckspalt findet keine ausreichende Glättung der Oberfläche statt.

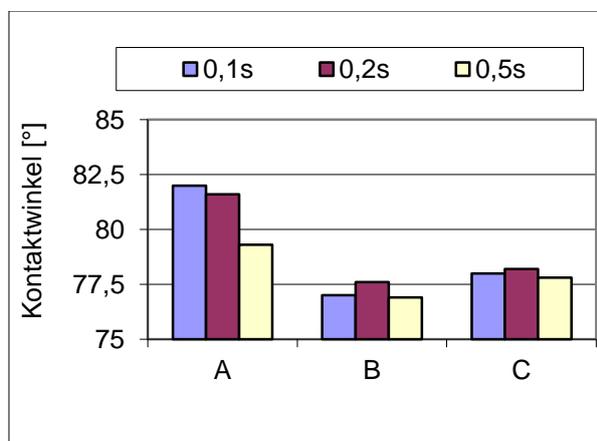


Abbildung 134: Kontaktwinkelmessung (PGX)

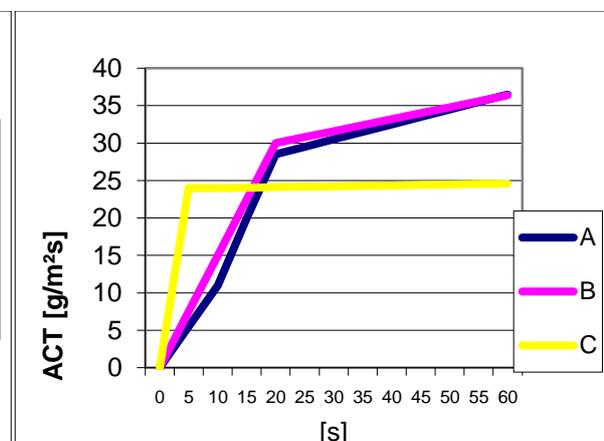


Abbildung 135: ACT Messung

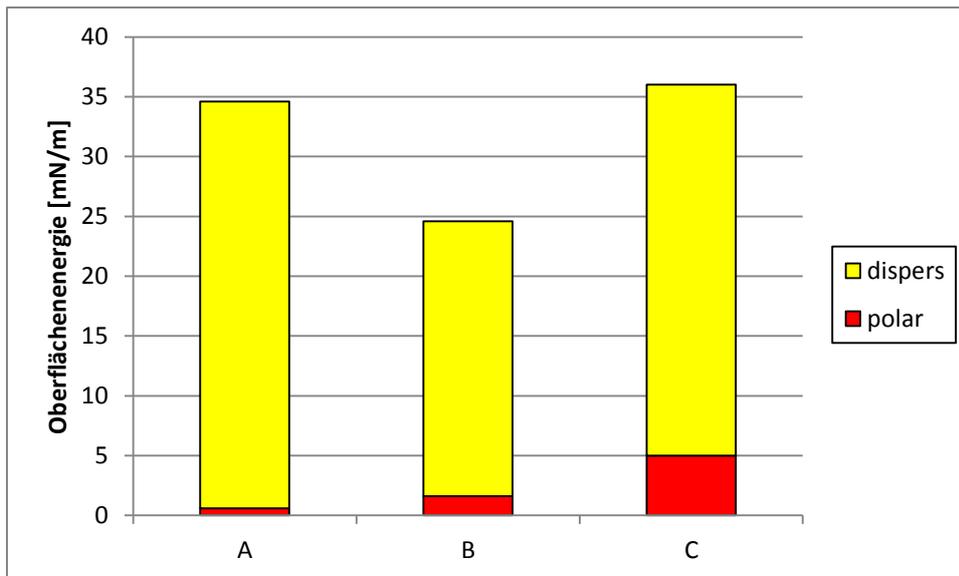


Abbildung 136: Oberflächenenergie

Die ACT-Messung aus Abbildung 135 zeigt eine deutlich höhere Wasseraufnahme von Muster 3 (gelb). Die beiden anderen Muster haben ähnlichen Verlauf. In diesem Fall zeigt sich auch ein Unterschied zwischen der ACT und der PEA Messung. Der Transport des Ultraschallsignales deckt sich nicht mit der Flüssigkeitsaufnahme. Die Angabe des Cobb<sub>60</sub>-Wertes ist gegenläufig zur Flüssigkeitsaufnahme in den ersten Minuten. Der offenporigere Karton nimmt zu Beginn deutlich mehr Flüssigkeit auf, obwohl er nach 60 Sekunden den niedrigsten Cobbwert zeigt. An diesem Beispiel ist sichtbar, dass die Bedruckbarkeit im dynamischen Cobb (ACT) besser dargestellt wird als im klassischen Messwert.

Die Benetzbarkeit in Abbildung 134 und 136 zeigt signifikante Unterschiede auf. Muster A ist gut bedruckbar mit hohem dispersem Anteil und Muster B zeigt keine ruhige Halbtonfläche. Offensichtlich ist bei Muster B die Tonwertzunahme durch die niedrige disperse Oberflächenspannung zu gering. Muster C ist nach Korrekturen in der Druckmaschine gut bedruckbar. Folgende Korrekturen wurden in der Druckmaschine zur Bedruckung von Muster C vorgenommen:

- Erhöhung der Farbmenge
- Erhöhung des Anpressdruckes
- Reduktion der Druckgeschwindigkeit.

Diese Korrektoreinstellungen der Drucker konnten nachträglich anhand der Messergebnisse erklärt werden. Die Reduktion der Geschwindigkeit und die Erhöhung des Anpressdruckes gleicht die Topographie besser aus. Die Erhöhung der Farbmenge gleicht das erhöhte Farbwegschlagen aus der ACT-Messung aus. Ein gleichwertiger Farbraum von Muster C gegenüber Muster A konnte im Druckvorgang jedoch nicht erreicht werden. Die Steuerung der Mischfarben aus einem Vierfarbdruck ist aufgrund der unterschiedlichen Papiere nicht nachzustellen.

In Abbildung 137 ist ein Farbraum dargestellt, nicht alle möglichen Farbtöne können mit der Bedruckung durch ein Vierfarbsystem abgebildet werden. In einem schwedischen Druckinstitut sind spezielle Druckformen zur Beschreibung des Farbraumes entwickelt worden. Zusammenhänge zwischen dem erreichbaren Farbraum und der Benetzbarkeit sind denkbar und wurden auch mit den Druckfachleuten diskutiert. Vertiefende Untersuchungen, um den Zusammenhang zwischen Farbraum und Benetzbarkeit zu erarbeiten waren aus Zeitgründen nicht möglich.

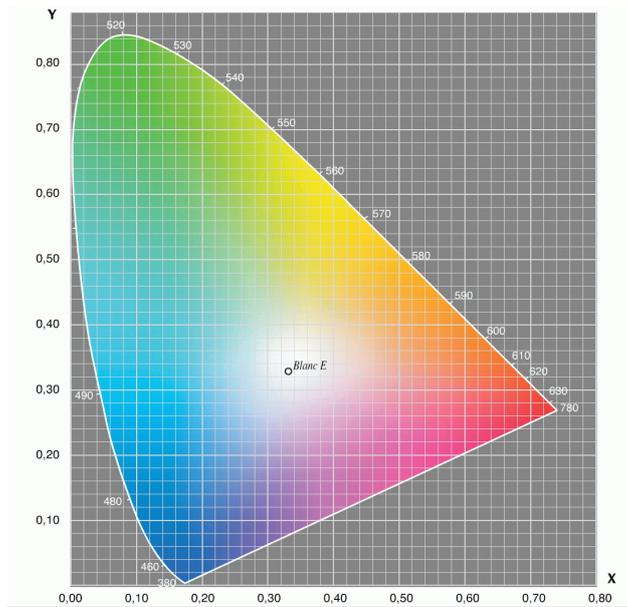


Abbildung137: Darstellbarer Farbraum (Harzoptics)

### 5.3.7. Fallstudie: Druckprobleme Ghosting

Geistern (Ghosting) ist die Bezeichnung eines Druckfehlers im Offsetdruck. Die schemenhafte Wiedergabe von Schrift oder Bildern in einer Volltonfläche kann durch die Migration von Farbe im Bogenstapel entstehen (Göttsching, et al., 2000). Die hellen Strukturen entstehen durch die lokale Verkleinerung der Druckpunkte. Ein Einfluss der Oberflächenrauigkeit in Verbindung mit der Nasssteifigkeit wurde bereits nachgewiesen (Miletic, et al., 2010). In den vorliegenden Untersuchungen handelt es sich um zwei matt gestrichene Papiersorten, welche nach der Bedruckung im Bogenoffset reklamiert wurden.

A = 200 g/m<sup>2</sup> - geistert

B = 100 g/m<sup>2</sup> - geistert

X = 200 g/m<sup>2</sup> - benchmark

Y = 100 g/m<sup>2</sup> - benchmark

Die Muster A,X und B,Y bilden dabei die jeweiligen Untersuchungssets

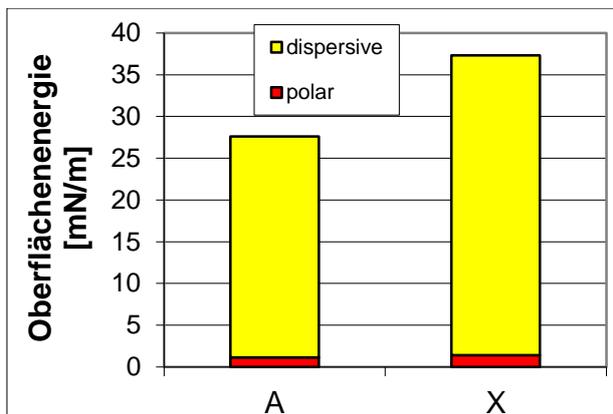


Abbildung 138: Kontaktwinkel (Krüss) Oberseite

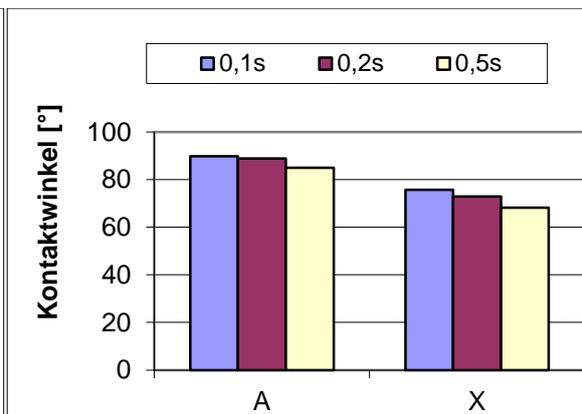


Abbildung139: Kontaktwinkel (PGX), Oberseite

In Abbildung 138 ist der niedrige disperse Anteil von Muster A sichtbar. Ein Wert unter 30mN/m wurde häufig bei Druckstörungen gefunden. In Abbildung 139 liegt der Anfangswert bei 89,8, also an der Grenze zur zulässigen Benetzbarkeit. Bei den Volumenangaben in Abbildung 140 ist ein Anstieg des Volumens sichtbar. Ein Volumenanstieg ist technisch nicht möglich, also wird sich das Papier aufgrund der

Feuchtigkeitsaufnahme wellen. In Abbildung 141 ist ein signifikanter Unterschied in der Tropfenspreitung sichtbar. Das wurde in der PEA-Messung in Abbildung 153 bestätigt.

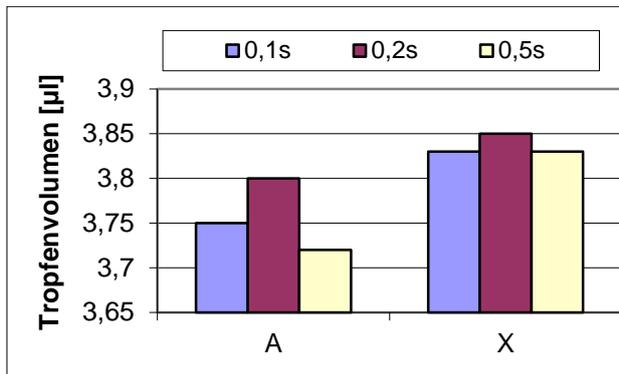


Abbildung 140: Volumen (PGX) Oberseite

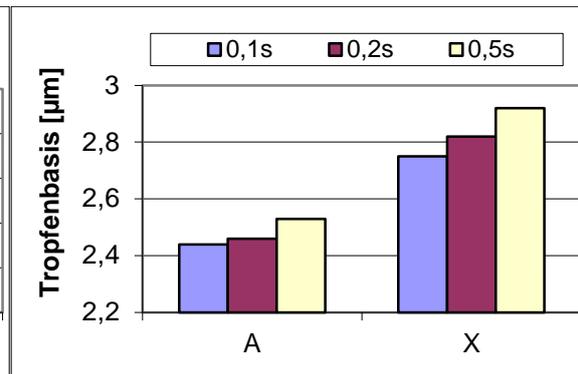


Abbildung 141: Basis (PGX) Oberseite

Die Abbildungen 142 und 143 enthalten die Messungen der Probenrückseite. Hier ist auffällig, dass die Volumenwerte unter 3 µl liegen. Die Kontaktwinkelwerte sind kritisch zu sehen, da offensichtlich die Rauigkeit zwischen den Proben unterschiedlich ist. Die Basiswerte unterscheiden sich nicht in der Breite, allerdings ist der Tropfen, wie aus dem Volumen abzulesen ist, nicht vollständig von der Kamera erfasst.

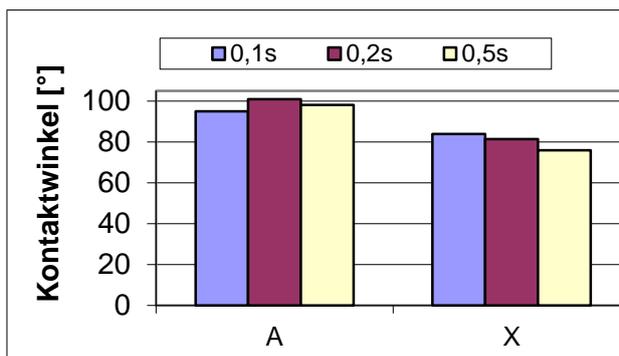


Abbildung 142: Kontaktwinkel (PGX) Rückseite

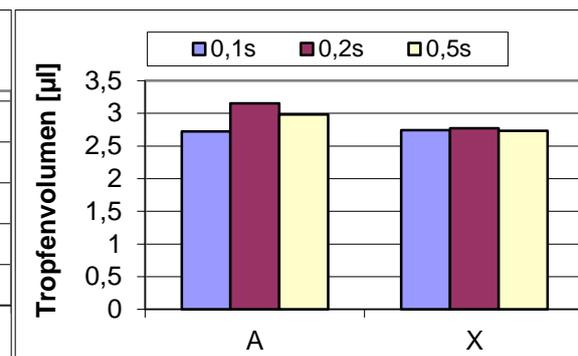


Abbildung 143: Volumen (PGX), Rückseite

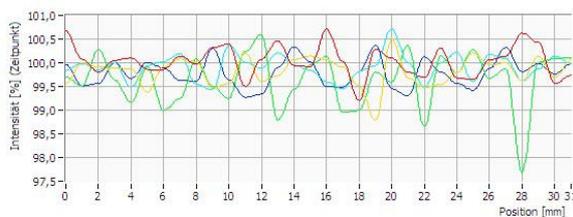


Abbildung 144: Mottling (PEA) Muster X, Oberseite

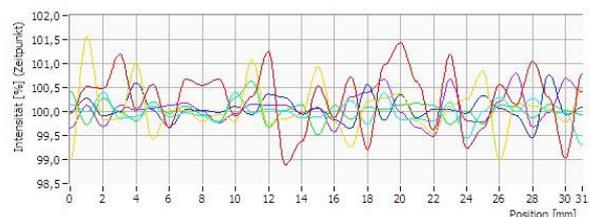
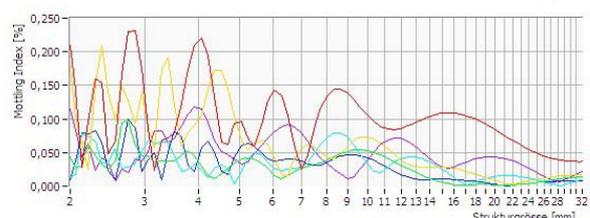
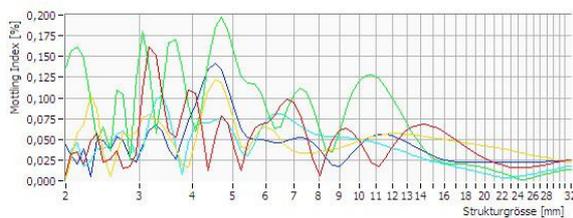


Abbildung 145: Mottling (PEA) Muster A, Oberseite



In den Abbildungen 144 und 145 sind die Intensitäten und das Mottling der Muster zu sehen. Ein signifikanter Unterschied ist nicht sichtbar, allerdings ist das Papier für ein doppelt gestrichenes Papier sehr unruhig.

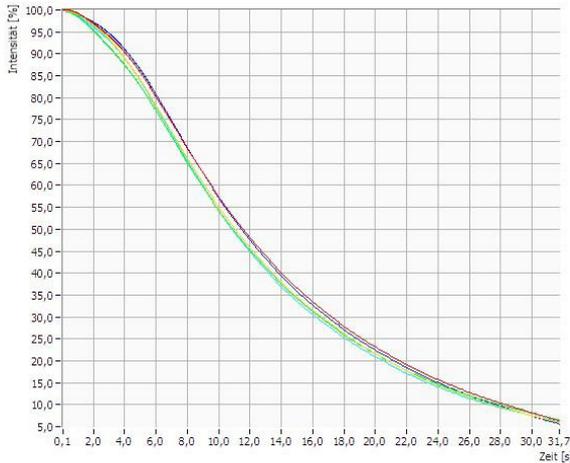


Abbildung 146: Einzelkurven Wasser (PEA) Muster X

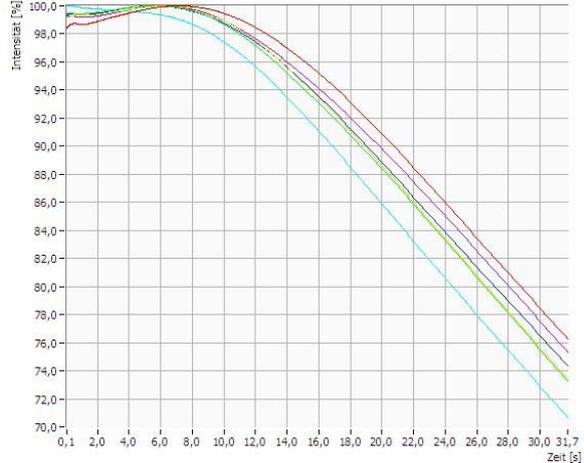


Abbildung 147: Einzelkurven Wasser (PEA) Muster A

Die Benetzungsstörung bei Muster A ist im Vergleich der Abbildungen 146 und 147 sehr gut zu erkennen. Das Ultraschallsignal ist bei Muster A in den ersten Sekunden unruhig und steigt an, damit sind die Rauigkeit und die Benetzungsverzögerung ablesbar. Auch die lokale Abweichung der Kurven bei Muster A ist deutlich ausgeprägter. Das weist auf lokale Unterschiede im Farbwegschlagen (Mottling) hin. Die PST und ACT Prototypen standen bei dieser Untersuchung wegen technischen Änderungen nicht zur Verfügung.

Das Musterpaar B-Y stammt aus einer Offset-bedruckten Zeitung. Die beiden Oberflächen berühren sich im Stapel. Aus marketingtechnischen Gründen wird die Zeitung mit mehreren Papiersorten gefertigt. Da keine unbedruckten Muster vorlagen, konnten PST, Krüss- und PGX-Messungen nur zwischen den farbigen Flächen betrachtet werden.

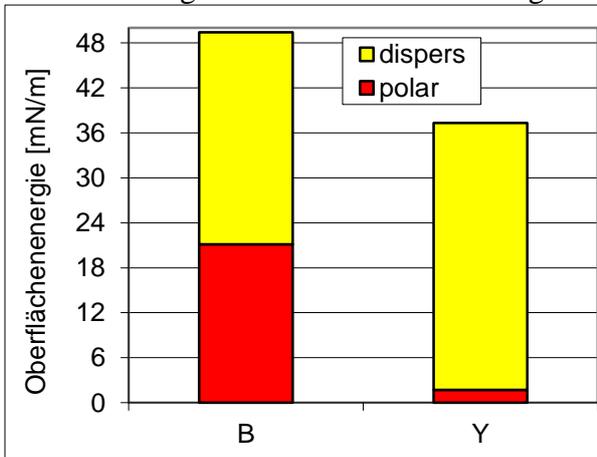


Abbildung 148: Oberflächenenergie (Krüss)

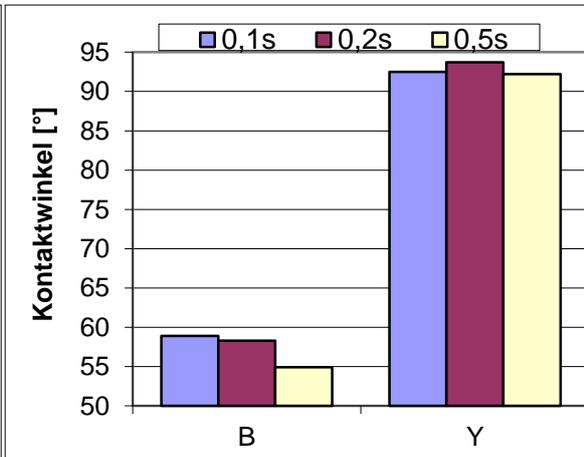


Abbildung 149: Kontaktwinkel (PGX)

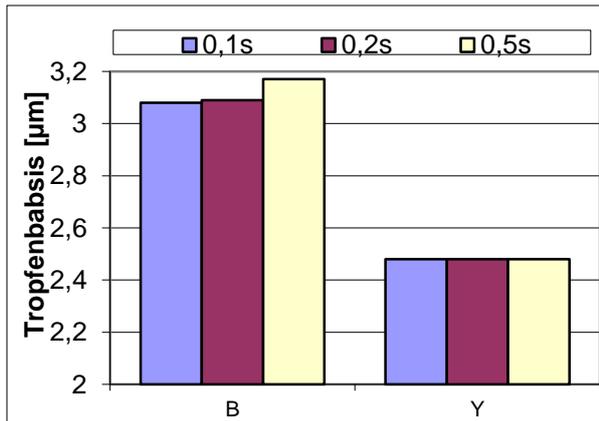


Abbildung 150: Basis (PGX)

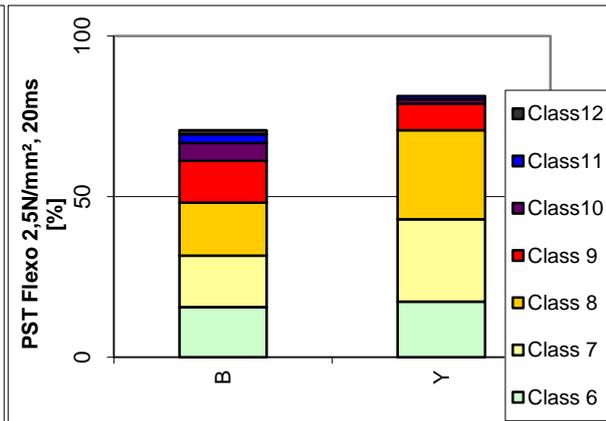


Abbildung 151: Klassenverteilung 20 ms (PST)

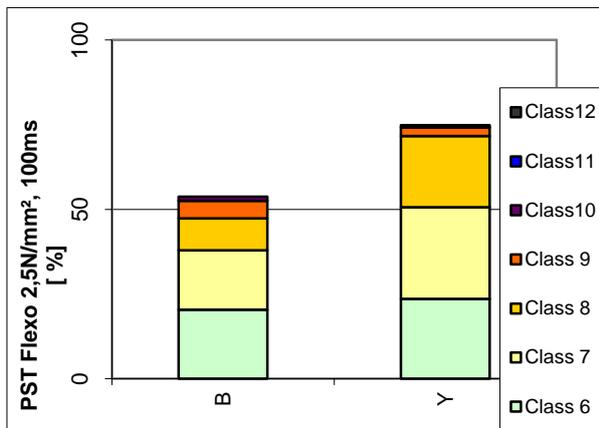


Abbildung 152: Klassenverteilung 100ms (PST)

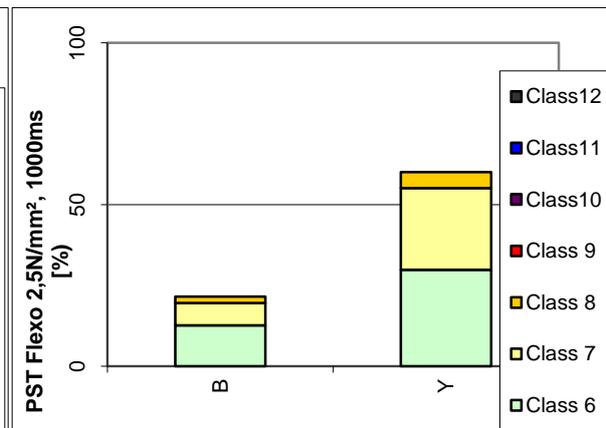


Abbildung 153: Klassenverteilung 1000ms (PST)

Die Abbildung 148 zeigt deutliche Unterschiede im polaren und im dispersen Bereich. Muster B liegt mit dem dispersen Anteil im kritischen Bereich von  $< 30 \text{ mN/m}$ . Der dynamische Kontaktwinkel in Abbildung 149 ist extrem unterschiedlich, daher kann es durchaus zu Benetzungsfehlern kommen. Muster Y hat einen extrem hohen Kontaktwinkel. Die Kontrolle der Tropfenbasis zeigt jedoch, dass die Rauigkeit den Wert beeinflusst. Daher wird das PGX-Ergebnis aus Abbildung 149 und 150 verworfen. Das Muster B ist trotz der höheren Rauigkeit in Abbildung 151 – 153 deutlich flexibler in der Anpassung. Es gibt eine große Kontaktfläche bei der Fertigung der Zeitschrift.

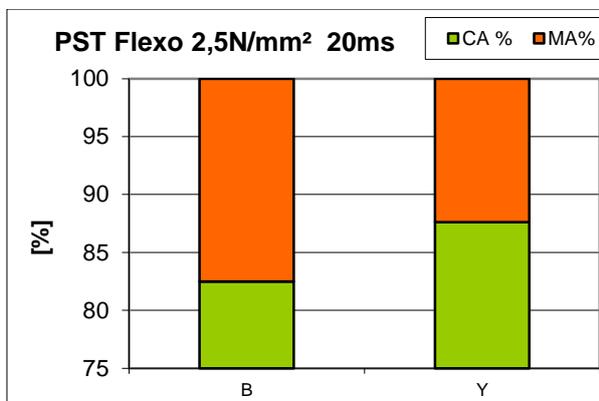


Abbildung 154: Kontaktanteil (PST) nach 20 ms

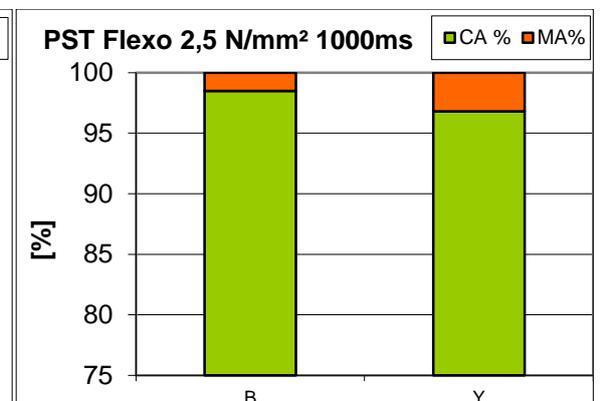


Abbildung 155: Kontaktanteil (PST) nach 1000 ms

Die Abbildungen 154 und 155 zeigen deutlich die Veränderung des Kontaktanteils auf.

Geistern in Abbildung 156 ist eine Druckproblematik, welche im Rollenoffset weitgehend untersucht worden ist (Meder, et al., 2011). Im Bogenoffset gibt es wesentliche Hinweise,

dass die Drucktrocknung eine Einflussgröße ist (Huber, 2003). Damit sind die Benetzung und die Penetration der Druckfarbenbestandteile und die Kontaktfläche als Einflussgrößen wesentlich. In beiden Fällen konnte eine deutliche Benetzungsstörung mit Kontaktwinkeln von  $90^\circ$  und einem sehr geringen dispersen Anteil sichtbar gemacht werden. Da die Penetrationsunruhe und die Kontaktfläche relevant sind, kann als Hypothese angenommen werden. Eine weiterführende Untersuchung zur Verifizierung der Daten ist jedoch notwendig. Insbesondere in der Zusammenarbeit mit einer Druckerei könnten dann ausreichend unbedruckte Muster untersucht und Druckmaschinenvariationen gefahren werden.

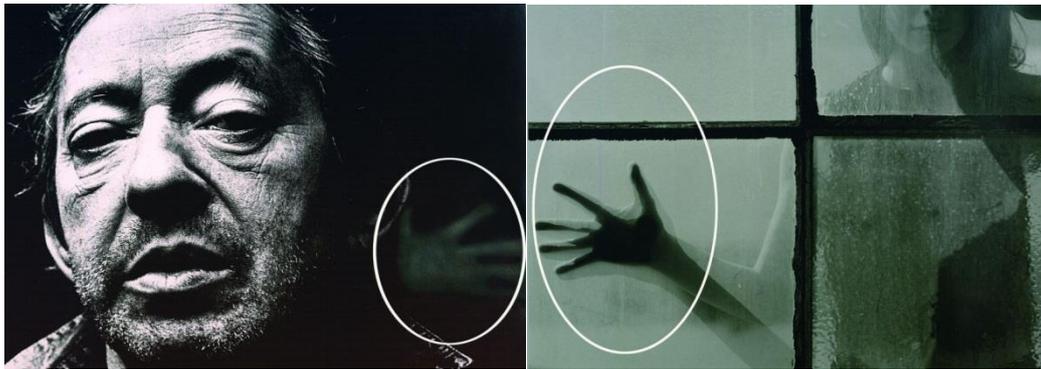


Abbildung 156: Geistern im Bogenstapel (Fogra, 2012)

In der Dokumentation der Fogra (Fogra, 2012) wird Ghosting im Bogenstapel technisch nachgestellt und bewertet, aber es gibt keine Aussage, inwiefern Papierparameter dieses beeinflussen. In den PTS–Untersuchungen konnte kein monokausaler Zusammenhang gefunden werden (Miletic, et al., 2010). Es wird von der Materialkombination Druckfarbe und Papier als Risikofaktor gesprochen. Zusätzlich kann Ghosting im Druckvorgang auftauchen und wieder verschwinden. Im theoretischen Teil wurden wesentliche Einflussfaktoren auf den Kontaktwinkel durch Umgebungsfeuchte, elektrostatische Aufladung und Flüssigkeitsabsorption an der Oberfläche vorgestellt. Zusätzlich können die Verschiebungen von Längsprofil im Papier und die Änderung der Druckfarbenzusammensetzung im Druckprozess durch partielles Wegschlagverhalten des Lösungsmittels Änderungen in der Materialkombination darstellen.

### 5.3.8. Fallstudie: Offset-Druckprobleme bei LWC-Papieren

LWC-Papier ist ein einfach gestrichenes Masspapier. Die Faserbasis ist in allen Papiermustern TMP bzw. Holzschliffhaltig. Es wurden insgesamt Papiere von vier verschiedenen Herstellern mit unterschiedlichen Druckproblemen untersucht. Diese Untersuchungen waren so komplex, dass das Scoring verwendet wurde.

Aufgrund der Rückmeldungen vom Rollenoffsetpapier war nach Strichrezepturänderungen die Bedruckbarkeit beim Rollenoffset schlechter geworden. Die Offsetdrucker konnten aber keinen Fehler definieren, sondern nur ein „es läuft schlecht“. Daraufhin wurden drei Muster untersucht:

- A = 48g/m<sup>2</sup>; Bedruckbarkeit gut
- B = 60 g/m<sup>2</sup>; Bedruckbarkeit gut
- C = 60g/m<sup>2</sup>; Bedruckbarkeit schlecht

Muster B ist aufgrund des gleichen Flächengewichtes der interne Benchmark beim Scoring und wird bei der Charakterisierung auf die neutrale Linie gesetzt.

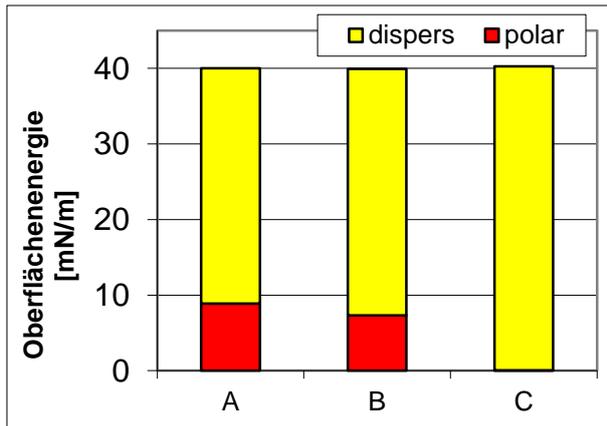


Abbildung 157: Oberflächenenergie

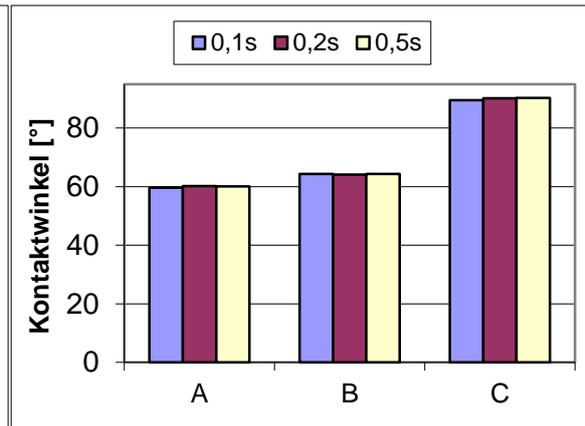


Abbildung 158: Dynamischer Kontaktwinkel

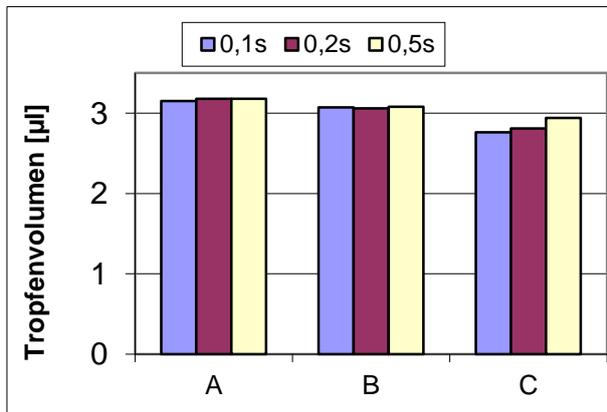


Abbildung 159: Dynamisches Tropfenvolumen

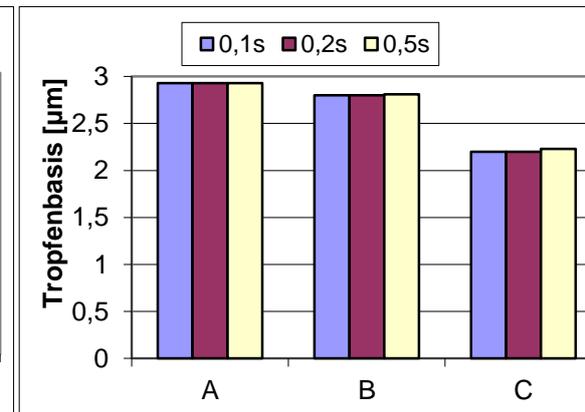


Abbildung 160: Dynamische Tropfenbreite

Bei der Betrachtung der Oberflächenenergie in Abbildung 157 wird deutlich, dass bei Muster C der polare Anteil völlig fehlt. Untersuchungen der Farbe auf einem nichtsaugenden Untergrund (Penopac) ergaben einen gleichwertigen polaren Anteil in der Streichfarbe. Offensichtlich werden polare Bestandteile beim Strichauftrag vollständig in das Papier aufgenommen. Der dynamische Kontaktwinkel bestätigt in Abbildung 158 die Oberflächenenergie mit einem Kontaktwinkel von  $> 90^\circ$  und einer höheren Rauigkeit in Abbildung 159. Das PST-Gerät stand während der Untersuchung nicht zur Verfügung, eine PPS Messung ergab eine 10% höhere Rauigkeit als Muster B.

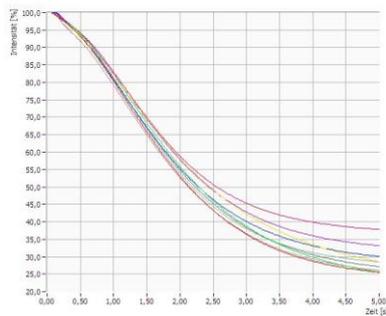


Abbildung 161: Muster A

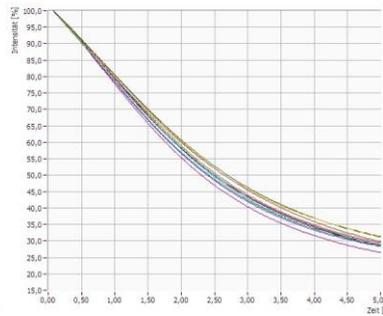


Abbildung 162: Muster B

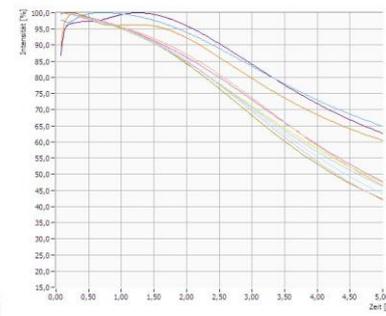


Abbildung 163: Muster C

Die Penetrationskurven zeigen ebenfalls die deutlich schlechtere Benetzung von Muster C, vergleicht man die Abbildungen 161-163. Die Mottlingergebnisse aus der PEA Untersuchung zeigen eine Abweichung der Muster A und von Muster C gegenüber Muster B.

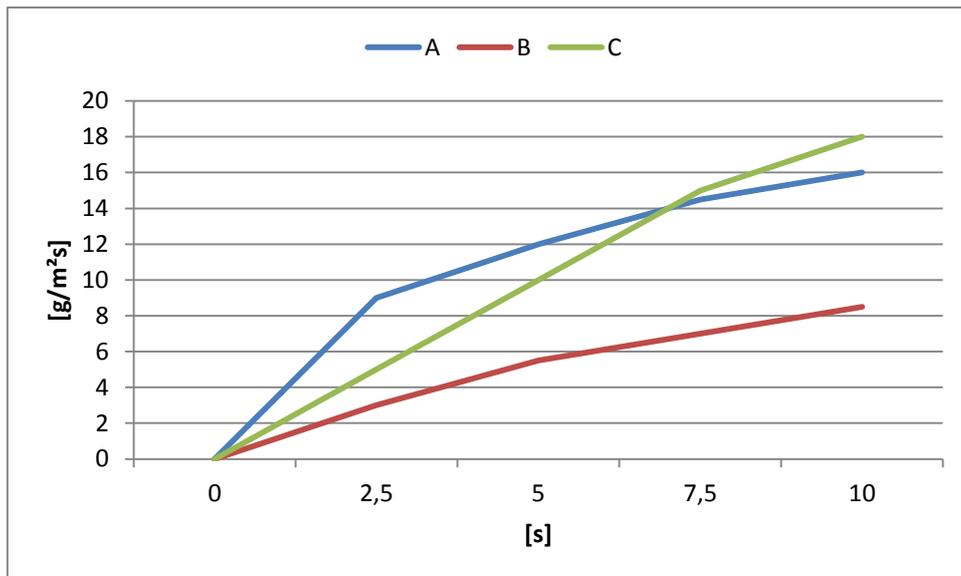


Abbildung 164: ACT Messung von Muster A, B, C

Die ACT-Messung in Abbildung 164 zeigt einen deutlichen Unterschied in der Wasseraufnahme. Muster A ist aufgrund des geringeren Flächengewichtes und der schlechteren Abdeckung deutlich höher in der Wasseraufnahme. Muster C weicht gegenüber Muster B bei gleichem Auftragsgewicht deutlich ab. Interessant ist aber der späte Knickpunkt von Muster C, offensichtlich liegt hier ein völlig anderes Kapillarsystem oder eine andere Kapillarbenetzung vor. Dies erklärt auch die Veränderung der Migration der polaren Bestandteile beim Strichauftrag.

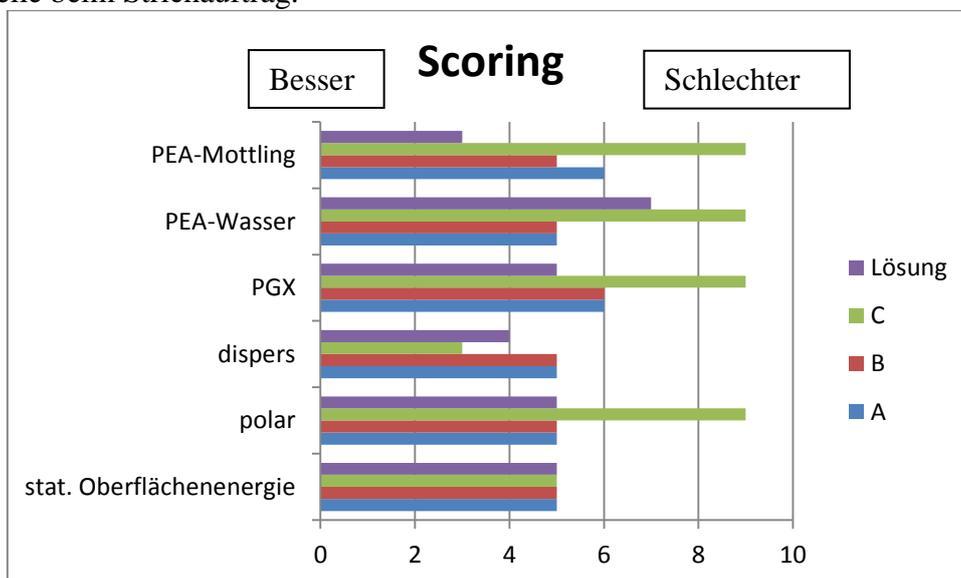


Abbildung 165: Scoring-Profil

Das Scoringprofil in Abbildung 165 fasst die gemessenen Abweichungen der Muster zusammen. Die Untersuchungsergebnisse wurden in einem gemeinsamen Projekt mit der Papierfabrik verwendet. Das Scoring wurde eingeführt um die Daten besser darzustellen. In der Erarbeitung der Lösungsstrategie wurde vermutet, dass die Migration von niedrigmolekularen Emulgatoren in das Basispapier von Muster C eine niedrige polare Oberflächenenergie erzeugt. Zusätzlich ist die Bildung von Agglomeraten im Strich eine mögliche Ursache der starken Streuung in der PEA-Messung in Abbildung 180. Die Ursache konnte einem Wechsel des Bindemittels zugeordnet werden. Als Lösungsvorschlag wurde ein modifiziertes PE als Lubricant im Strich eingesetzt.

Dies ergab eine Verbesserung des Mottlingindex auf 15% des Ausgangswertes. Die Benetzung und Streuung der PEA Kurven wurde deutlich verbessert. Ein polarer Anteil von 1,5 mN/m (Krüss) reduzierte den dynamischen Kontaktwinkel auf 81°. Die Binderverteilung wurde durch den Eintrag der Emulgatoren mit dem PE verbessert. Die Bedruckbarkeit wurde laut Rückmeldung der Drucker wieder hergestellt. Messungen zur Druckschärfe mit dem DPM waren zum Zeitpunkt der Untersuchung noch nicht möglich.

### 5.3.9. Fallstudie: Agglomeratbildung im Strichauftrag

Die Standarduntersuchungen des Kunden waren innerhalb der Sollwerte, der IGT (Rupftest) war bei beiden Mustern gleich. Allerdings ergab der Probedruck mit der IGT Labordruckanlage ein unterschiedliches Bild. In Abbildung 166 und 167 ist ein deutlicher Unterschied in der Farbannahme sichtbar.

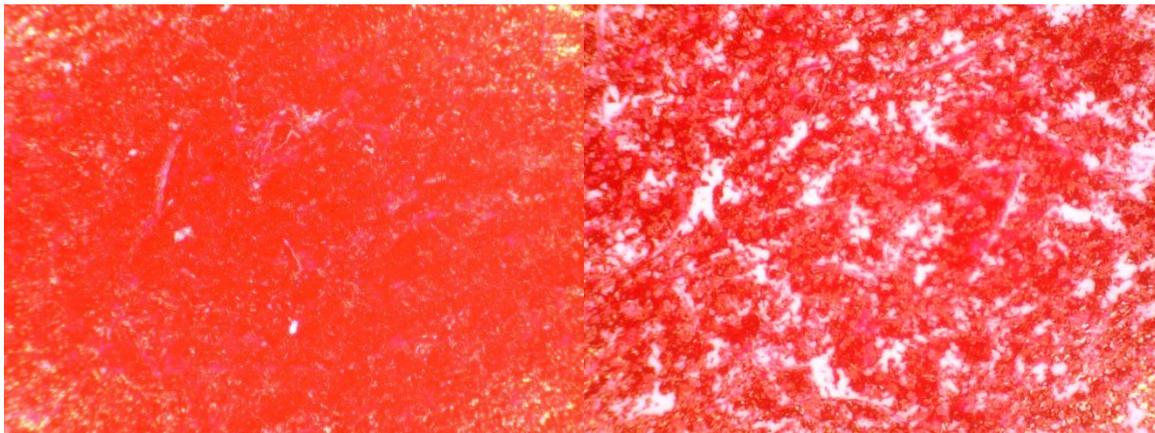


Abbildung 166: Muster A - Probedruck 140fach (DPM)    Abbildung 167: Muster B - Probedruck 140fach (DPM)

Das Phänomen der Druckfarbenabstoßung trat von Zeit zu Zeit immer wieder auf und konnte keinen Maschinendaten oder Qualitätsdaten zugeordnet werden. Die Anfertigung B war der Extremfall und wurde nicht an Kunden geliefert. Zeitgleich kamen Reklamationen von anderen Anfertigungen, die aber je nach Druckmaschine und Drucksujet sehr unterschiedlich ausgeprägte Farbabweichungen zeigten. Die Untersuchungen ergaben folgende Ergebnisse:

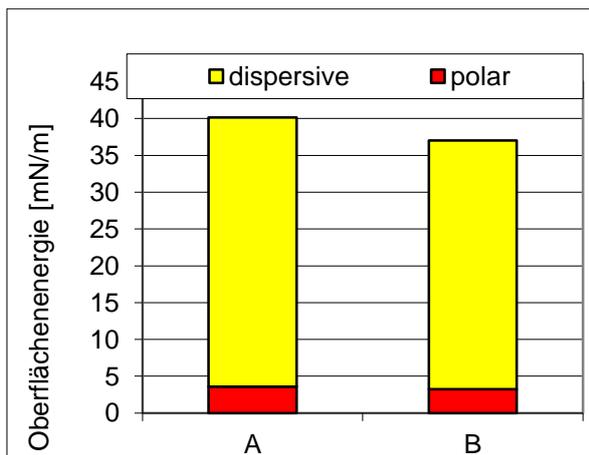


Abbildung 168: Oberflächenenergie (Krüss)

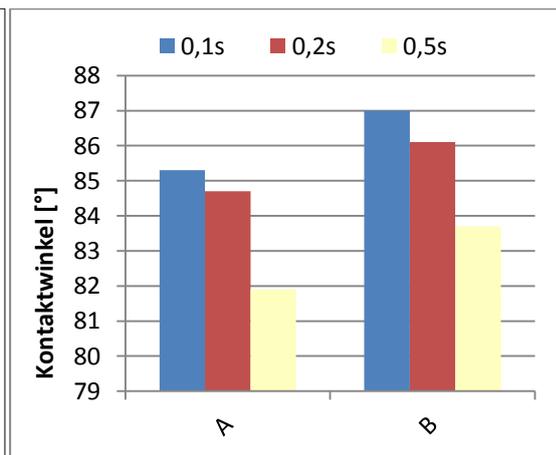


Abbildung 169: Kontaktwinkel (PGX)

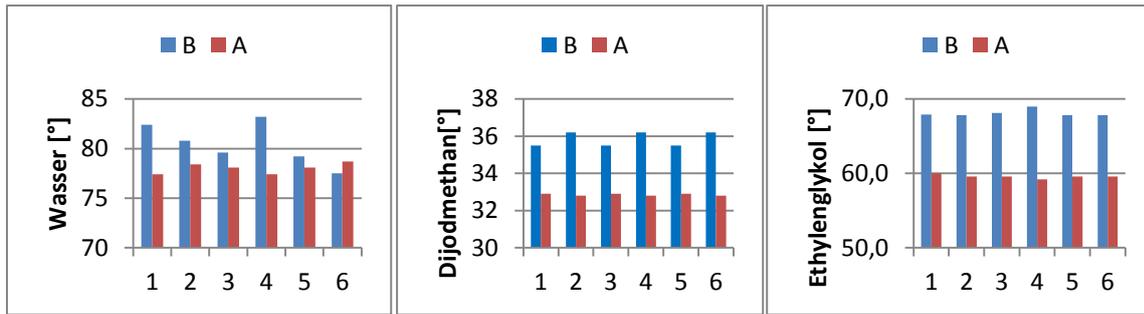


Abbildung 170: Kontaktwinkel der einzelnen Flüssigkeiten (Krüss)

In der Abbildungen 168 ist keine auffällige Störung zu erkennen, obwohl der dynamische Kontaktwinkel (PGX) in Abbildung 169 einen sehr hohen Messwert ergibt. Erst die Auflösung der Kontaktwinkel der einzelnen Flüssigkeiten in Abbildung 170 ergibt eine deutliche Unruhe in der wässrigen Benetzbarkeit, aber auch beim Dijodmethan. Die Unterschiede im Kontaktwinkelergebnis zeigen eine lokale chemische Benetzungsstörung auf.

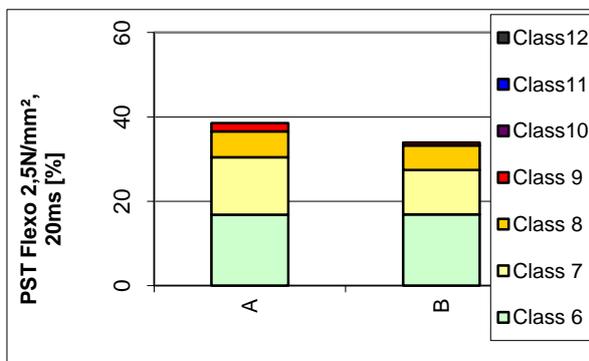


Abbildung171: Kontaktanteil PST 20 ms

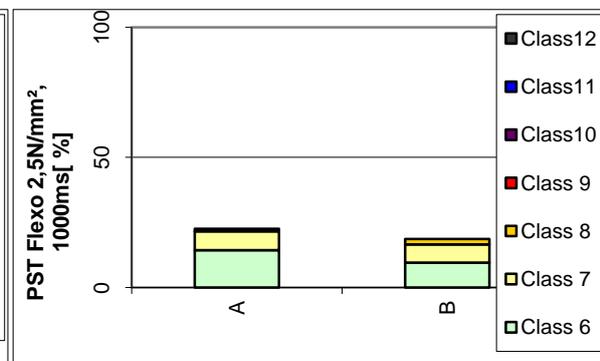


Abbildung172: Kontaktanteil PST 1000ms

Die Abbildungen 171 und 172 zeigen die dynamische Topographie der beiden Muster. Hier wird sichtbar, dass Muster A etwas rauer ist. Durch die hohe Flexibilität der Oberfläche ist eine Störung der Farbannahme durch die Topographie unwahrscheinlich. Die ACT und PEA Messungen ergaben keinen signifikanten Unterschied. Weiterführende Untersuchungen ergaben eine Agglomeratbildung des Bindemittels in der Streichfarbe durch fehlende Emulgatoren. Die Zugabe von Dispergiermitteln konnte das Problem lösen, allerdings gab es Hinweise auf biologische Zersetzung von Emulgatoren in den Bindemitteln und auch Unverträglichkeiten bei den Dispergiersystemen unterschiedlicher Bindertypen und Cobindertypen. Diese Untersuchungen haben auch in anderen Papierstrichen zu ähnlichen Ergebnissen geführt. Die Verträglichkeitsuntersuchung unter dem Mikroskop in Abbildung 173 ergab Störungsbilder (Entschäumer, Wechselwirkung von Additiven):



Abbildung173: Störungsbilder durch Wechselwirkungen 140-fach (DPM)

Für die Verträglichkeitsuntersuchungen werden zwei oder mehr Komponenten von Bindern und Co-Bindern gemischt und mit dem 60 µm Kastenraker auf Penopak-Karten aufgetragen. Mit dem DPM wird die Oberfläche untersucht und dokumentiert. In Abbildung 180 a-c sind beginnende und starke Unverträglichkeiten in den Bindemitteln mit Bildung von chemischen Reaktionen sichtbar. Bei den Untersuchungen wurden bereits in einem Bindemittel Unverträglichkeiten festgestellt. Agglomerate entstehen innerhalb der Streichfarbenaufbereitung und können auch im Druckpunkt zu Benetzungsstörungen führen. In Abbildung 174 ist ein Beispiel von Farbabstoßung dargestellt, bei ungleichmäßiger Verteilung der unbedruckten Stellen im Halbton ist mehrheitlich von Agglomeratbildung im Papierstrich auszugehen.

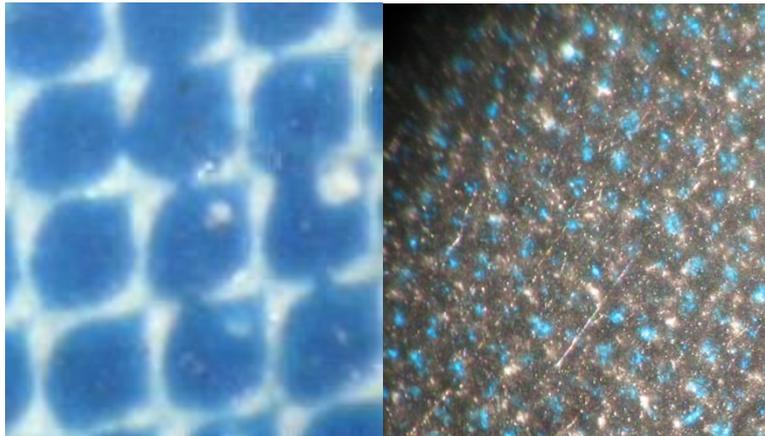


Abbildung174: Agglomerate im Druckbild 140-fach (DPM)

Die Agglomerate sind oft nur 2-10 µm groß und können lokale Farbabstoßung erzeugen. Die Untersuchungen hierzu sind an anderer Stelle bereits veröffentlicht worden (Krolle, 2012).

### 5.3.10. Fallstudie: Die Tiefdruckbedruckbarkeit von LWC

Ein LWC-Papier mit 56 g/m<sup>2</sup> und 9g/m<sup>2</sup> Strichauftrag pro Seite wurde vom Drucker bemängelt. Das Papier zeigt bei einem großflächigen Halbton deutliche Druckunruhe. Es werden folgende Muster untersucht:

- Benchmark X
- Vergleichsmuster A – Standard
- Vergleichsmuster B – Strichrezeptur verbessert.



Abbildung 175: Burn-out-test Muster X, A, B DPM 40 fach

In den Burn-out- Bildern in Abbildung 175 sind keine signifikanten Unterschiede zu sehen.

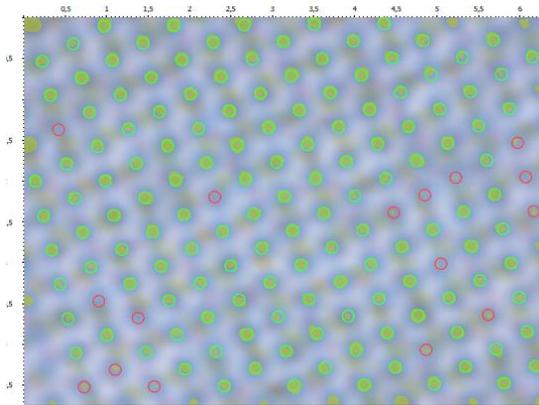


Abbildung 176: Missing Dot Analyse (DPM), Muster B

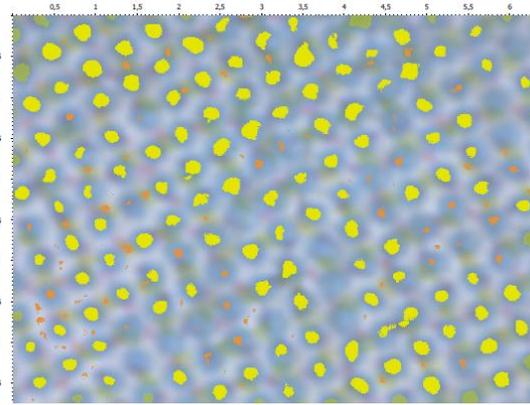


Abbildung 177: Druckpunktanalyse, (DPM) Muster A

Die bedruckten Muster in Abbildung 176 und 177 zeigen folgende Abweichungen:

- Muster A; Missing dots 20,8%; unvollständige Druckpunkte (Satelliten) 299
- Muster B; Missing dots 10,3%; Satelliten 78

Das Muster X war unbedruckt. Die weitere Analyse erfolgte auf Basis der Druckergebnisse. Die Ergebnisse des Druckmottlings in den Abbildungen 185 – 187 zeigen deutliche Abweichungen gegenüber dem Benchmark.

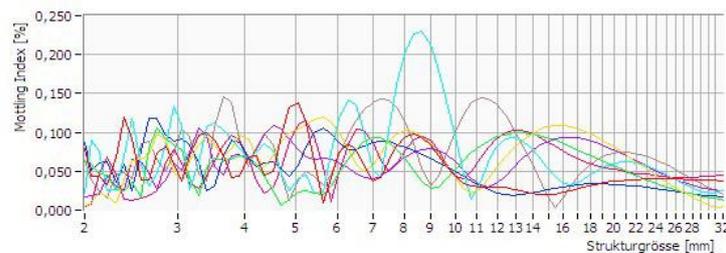


Abbildung 178: Mottling Index (PEA) Muster X

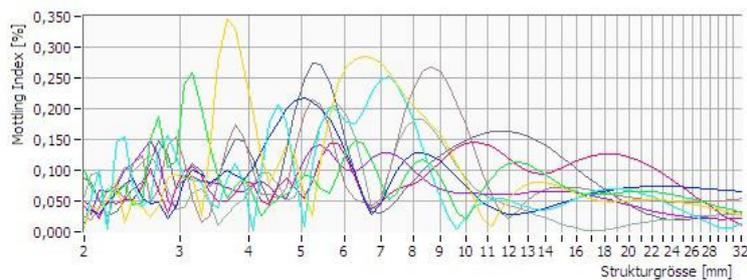


Abbildung 179: Mottling Index (PEA) Muster A

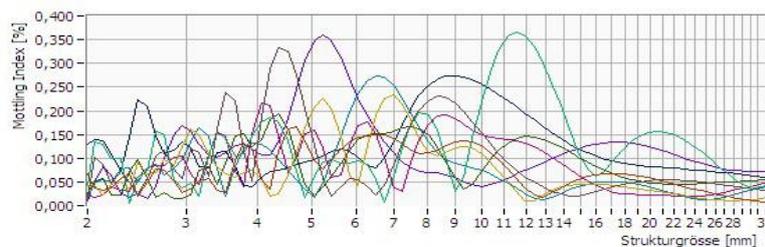


Abbildung 180: Mottling Index (PEA) Muster B

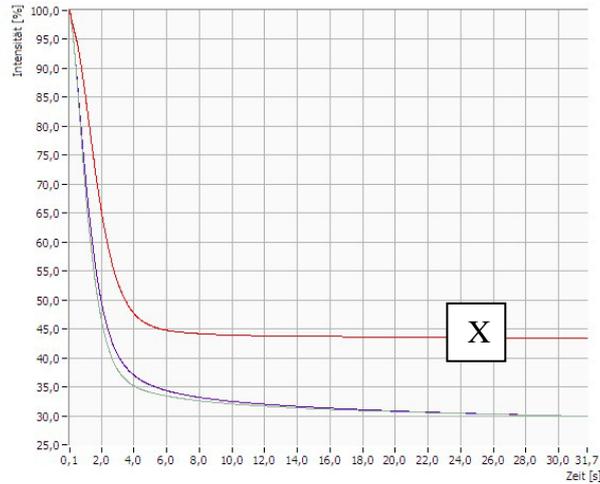


Abbildung 181: PEA Messung Muster A,B, X

Die Abbildung 188 zeigt, dass Muster X (Rot) einen ganz anderen Verlauf in der Signalreduktion hat. Die Einzelkurven hatten keine signifikante Streuung in der Kurvenverteilung. Auch die Untersuchung mit dem IPA/Wasser-Gemisch ergab keinen signifikanten Unterschied zu den Kurvenverläufen mit Wasser.

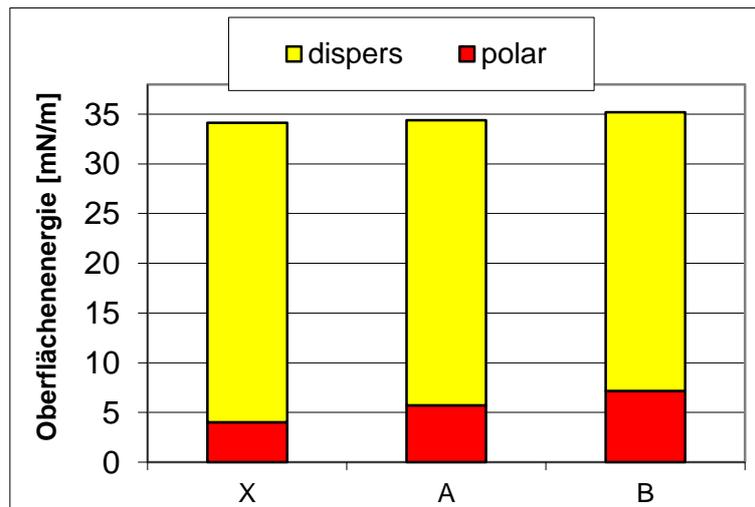


Abbildung 182: Oberflächenenergie der Muster (Krüss mit W, DIM, GL)

Abbildung 182 zeigt die Oberflächenenergie der Muster. Die Unterschiede zwischen Muster X und Muster B sind signifikant. Auffällig ist, dass die Kontaktwinkel für Wasser von Muster X mehr als  $10^\circ$  abweicht. Der disperse Anteil ist bei den Mustern A und B  $< 30$  mN/m, dies geht häufig mit Druckstörungen einher.

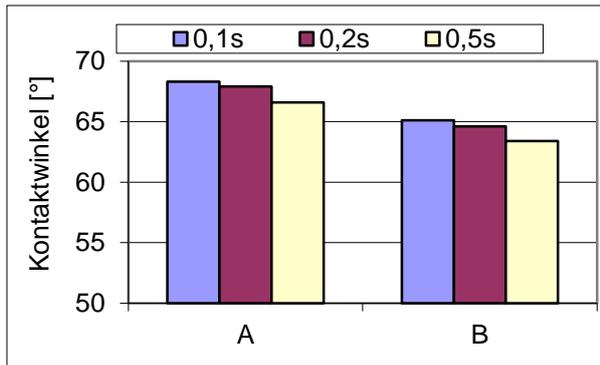


Abbildung 183: Vergleich von A und B mit dem PGX

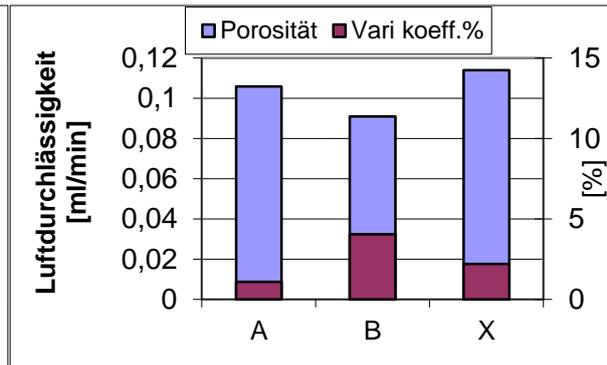


Abbildung 184: Luftdurchlässigkeit nach ISO (PPS)

In Abbildung 183 ist der Kontaktwinkel von Muster A und Muster B als sichtbar, aber nicht als signifikant unterschiedlich einzustufen.

Die Luftdurchlässigkeit wurde nach ISO bestimmt. In Abbildung 184 zeigt sich eine deutliche Abweichung in der Porenverteilung, der Variationskoeffizient des Musters B ist deutlich höher. Der absolute Wert ist nicht signifikant genug. Hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Luftdurchlässigkeit und der Wasseraufnahme mit dem PEA. Die Ergebnisse des ACT mussten aufgrund der hohen Saugfähigkeit des Papiers verworfen werden.

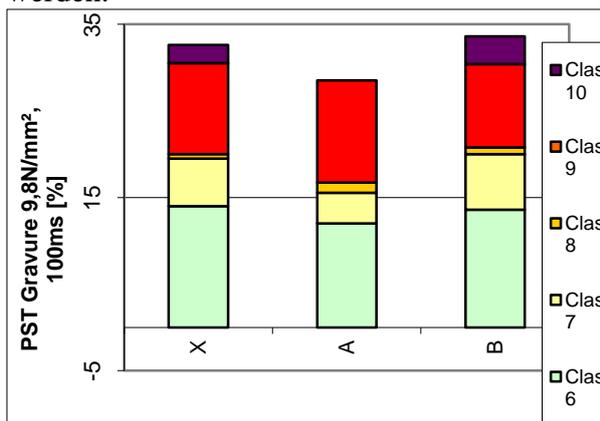


Abbildung 185: PST Messung gravure 20 ms

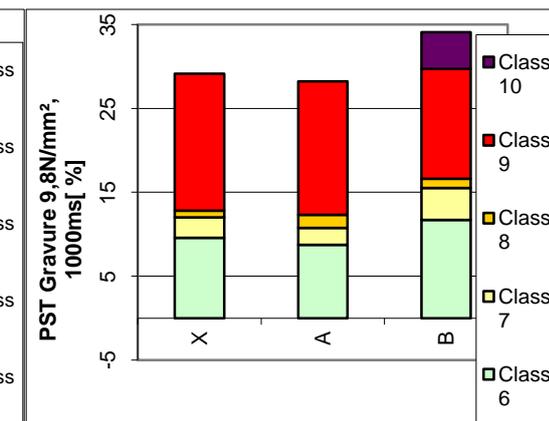


Abbildung 186: PST gravure 1000ms

Vergleicht man Muster A mit den anderen beiden Mustern in Abbildung 185 und 186, so ist eine deutliche Verschiebung in den Klassifikationen erkennbar. Insbesondere ist zu sehen, dass Muster B die schlechteste Verteilung der Klassen aufzeigt. Offensichtlich ist der strukturelle Widerstand von Muster X geringer, die Oberfläche glättet sich im Druckspalt.

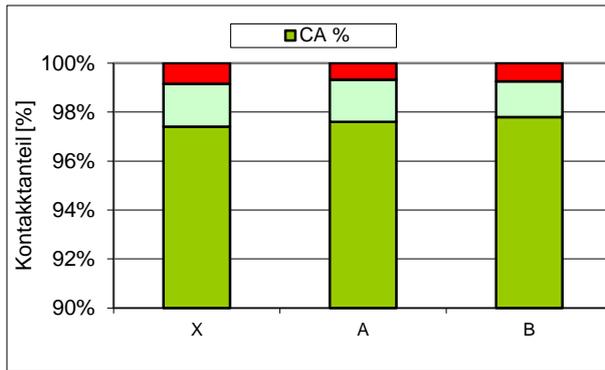


Abbildung 187: PST Kontaktanteil (9,8 MPa; 100 ms)

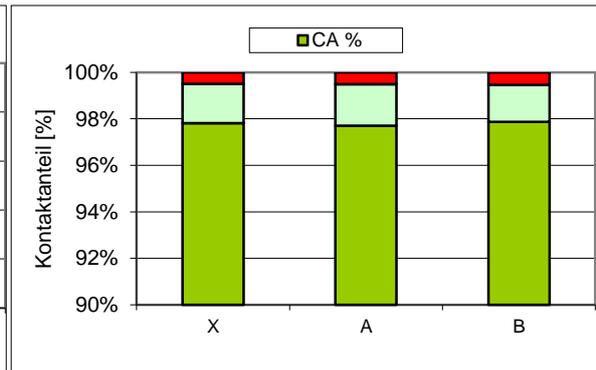


Abbildung 188: Kontaktanteil bei 1000ms

In den Abbildungen 187 und 188 ist keine signifikante Abweichung zwischen den Muster zu sehen.

Aus den erfassten Daten ergibt sich das Scoring- Profil in Abbildung 189:

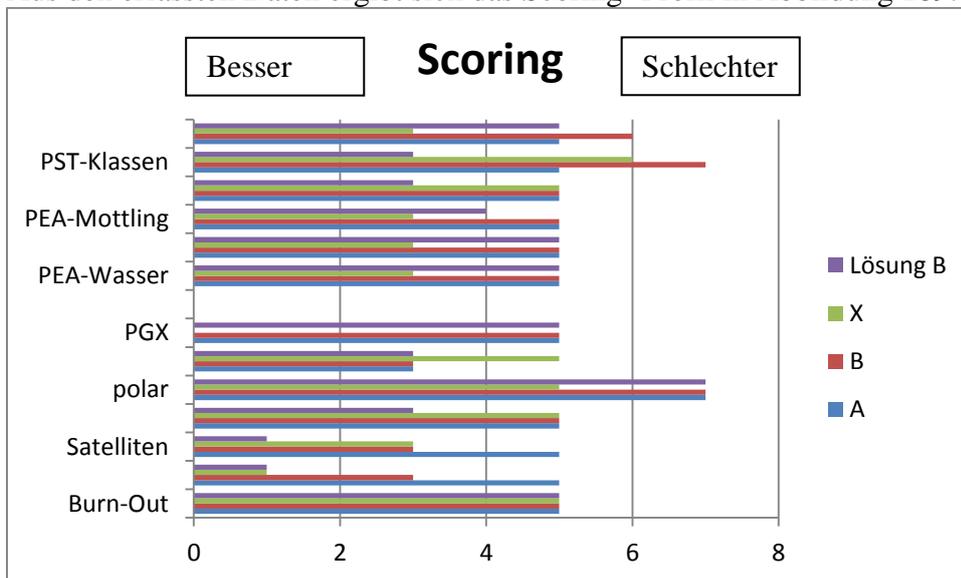


Abbildung 189: Scoring-Profil

Dieses Scoring-Profil zeigt, dass trotz der geänderten Streichrezeptur Muster B nicht signifikant besser ist als Muster A. In den PST Klassen und in der Variation der Luftdurchlässigkeit hat es sich Muster B gegenüber A deutlich verschlechtert. Das Druckergebnis ist besser, aber noch nicht akzeptabel. Der Benchmark X wird in der polar/dispersen Oberflächenspannungsverteilung als besser als bei A und B eingestuft. Die Nachgiebigkeit der Oberfläche und die Flüssigkeitsbenetzung sind geringer.

Die Interpretation der Daten lässt folgende Hypothese zu:

- Der polare Anteil der Oberflächenspannung muss abgesenkt werden, um wieder einen dispersen Anteil von  $>30$  mN/m zu erhalten.
- Der strukturelle Widerstand der Oberfläche muss gesenkt werden.
- Die Gleichmäßigkeit der Porenverteilung muss erhöht werden.

Als Lösungsweg werden verschiedene PE-basierte Additive getestet. Als high-tech Lubricant sollen sie die Packungsdichte der Pigmente im Strich steuern und die Hydrophobierung der Poren verbessern. In Handaufzügen und an der Labormaschine werden 8 Additive getestet. Das Additiv mit den besten Vorergebnissen wird für den Maschinenversuch ausgewählt.

Der Maschinenversuch erfolgt in 2 Dosierschritten:

- A = Control – ohne Additiv
- B = 0,5% Handelsware auf Gesamtgewicht Streichfarbenrezeptur
- C = 0,7% Handelsware auf Gesamtgewicht Streichfarbenrezeptur

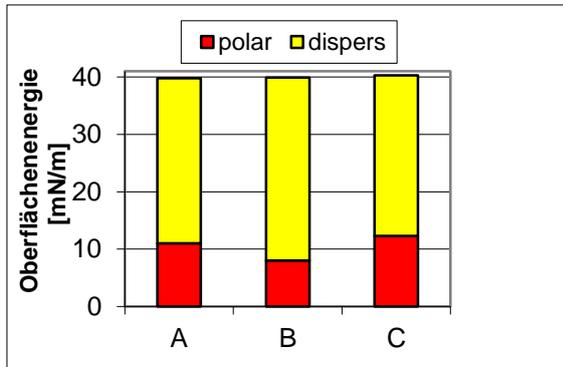


Abbildung 190: Oberflächenenergie (Krüss)

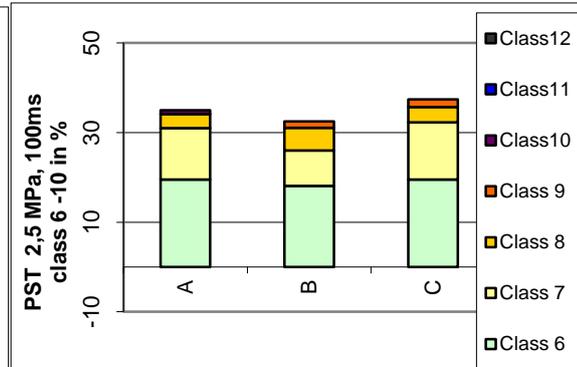


Abbildung 191: Klassenaufteilung im PST

Die Oberflächenspannung in Abbildung 191 des Maschinenversuch Abschnitt B konnte auf  $> 30$  mN/m angehoben werden. Nach den Ergebnissen ist die Dosierung des Additives dabei wesentlich. Deutlich ist in Abbildung 191 die Verbesserung der Oberfläche in den Klassen zu sehen.

Die Abbildungen 192 und 193 zeigen die bessere Strichabdeckung unter UV-Licht und bei 140-facher Vergrößerung. Der Prototyp DPM mit der UV-Beleuchtung lässt sich bei aufgehellten Fasern sehr gut verwenden.

Der PEA Penetrationswert wurde nicht verbessert, der Mottlingindex wurde verbessert wie in Abbildung 194-196 zu sehen ist. Das PEA Gerät gibt die Achsenaufteilung zwingend vor, daher kommt es bei Messserien oft zu Achsverschiebungen, die zu beachten sind. Hier zeigt sich, dass der Mottlingindex keine zuverlässige Angabe macht, sondern nur eine Orientierung gibt.

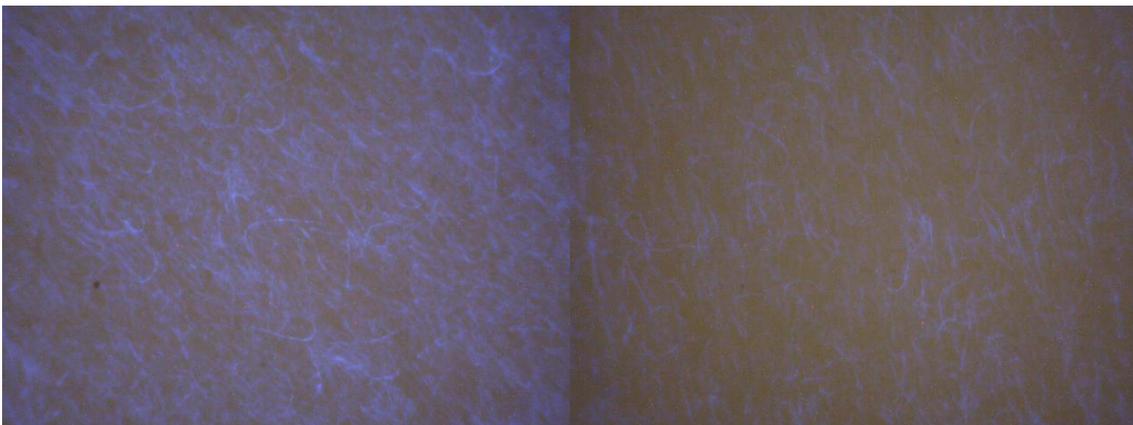


Abbildung 192: Abdeckung Muster A (DPM-UV –Licht)

Abbildung 193: Abdeckung Muster B

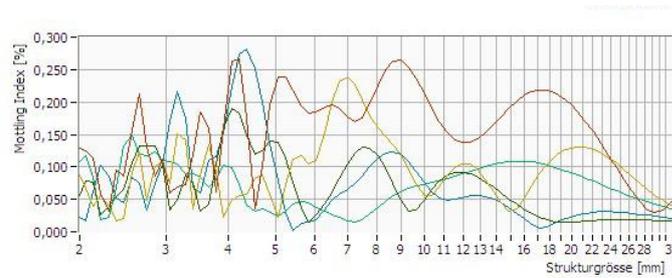


Abbildung 194: Mottling Index Muster A

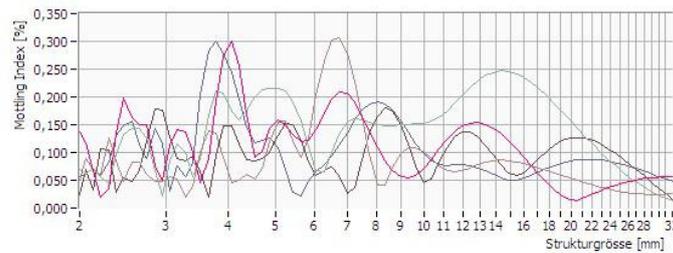


Abbildung 195: Mottling Index Muster B

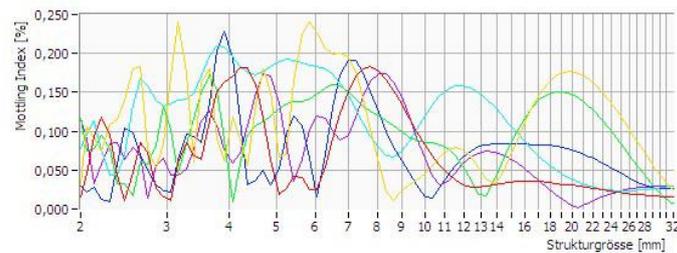


Abbildung 196: Mottling Index Muster C

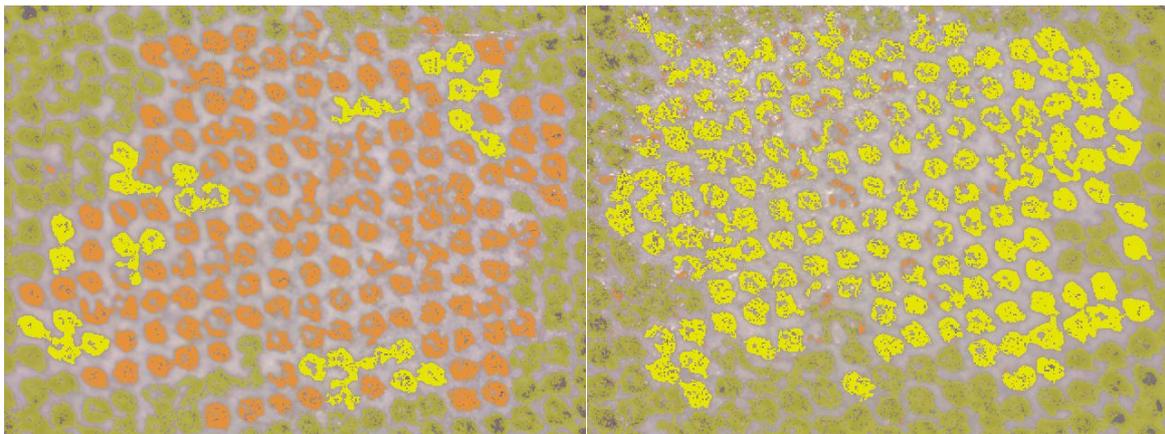


Abbildung 197: Muster A im Maschinendruck

Abbildung 198: Muster B im Maschinendruck

Die Muster A, B und C wurden bei einem Druckkunden mit dem gleichen Sujet bedruckt und für die Untersuchung zur Verfügung gestellt. Die Auswertung mit dem DPM an der gleichen Halbtonefläche konnte das verbesserte Druckbild von Muster B bestätigen. In den Abbildungen 197 und 198 können die Druckergebnisse in DPM-Darstellung betrachtet werden. Die orange Färbung der gemessenen Druckpunkte bedeutet eine schlechtere Farbqualität als die gelbe Färbung der Druckpunkte. Die Anzahl der Satelliten geht von 299

auf 21 zurück. Missing Dots waren nicht mehr aufzufinden. Offensichtlich hat die Einstellung der Maschine auf die Dosierung B den besten Erfolg gebracht.

#### 5.4. Der Einfluss der Oberflächenmarkierung von Papier auf die Benetzbarkeit

Die Benetzbarkeit, als Einflussgröße auf die Bedruckbarkeit, wurde im Zusammenhang mit der Oberflächenmarkierung der Papieroberfläche durch mechanische Einflüsse untersucht. Bei der Herstellung von Bogenware kommt es häufiger zu Matt – oder Glanzstellen, welche den optischen Eindruck der Oberfläche stören. Diese Unterschiede können auch nach der Bedruckung sichtbar sein. Die Glanzstellen entstehen durch die mechanische Reibung der Oberfläche. In Abbildung 199 werden die möglichen Reibungsstellen durch rote Kreise markiert.

- Der Schlagfinger, welcher die Bogenkante herunterdrückt
- Die Bogen-Bogen-Reibung
- Die Reibung der Bögen mit Transportbändern oder Stoppriemen

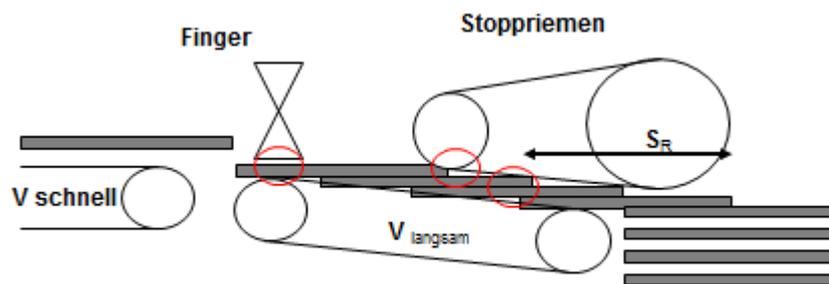


Abbildung 199: Modell der Stapelbildung am Querschneider

Die Energiedissipation in Formel 95 bedeutet, dass die Differenzgeschwindigkeit  $v$  der Bogen mit der Masse  $m$  über die Reibungskraft  $F_R$  und die Reibungslänge  $S_R$  umgewandelt wird (Povpov, 2009):

Formel 95

$$\frac{1}{2}m(v_s^2 - v_l^2) = S_R \cdot F_R$$

Die entstehenden Glanzstellen sind von der Papiersorte und der Zusammensetzung der Oberfläche abhängig. Diese Markierungen wurden bereits eingehend untersucht (Lind, 2007; Eckert, et al., 2008). In der Untersuchung von Lind wurde darauf hingewiesen, dass die Sichtbarkeit der Glanzstellen nach der Verdruckung sehr unterschiedlich sind. Allerdings konnten in der Untersuchung Lind kein Messwert dem Druckergebnis zugeordnet werden. Diese Unterschiede in der Bedruckbarkeit wurden im Rahmen dieser Arbeit im Zusammenhang mit der Änderung der Benetzbarkeit durch mechanische Einwirkung überprüft.

Die Papiermuster wurden mit dem in Abbildung 200 abgebildeten BYK-Gardner Scheuertester und der Standard- Bürste, bzw. mit einer papierbezogen Bürste gebürstet, um definierte Glanzstellen zu erzeugen. Ein Hub entspricht dabei immer einer doppelten Bürstenbewegung.



Abbildung 200: BYK Scheuertester PB 5005

Die Muster wurden nach einzelnen Hieben in Teilschritten mit dem Glanzmessgerät BYK – Trigloss [Glanzeinheiten = Gloss units] vermessen, um die Glanzentwicklung zu bestimmen. Die Muster sind mattgestrichene Faltschachtelkartonmuster mit unterschiedlicher Streichfarbenrezeptur. Dabei zeigte sich eine gute Vergleichbarkeit von markierungsempfindlichem Karton B (blau) und einem unempfindlichen Muster A (pink), wie es in Abbildung 201 zu sehen ist. Je steiler die Kurve in den ersten 20 Hieben ansteigt, desto empfindlicher ist die gestrichene Oberfläche.

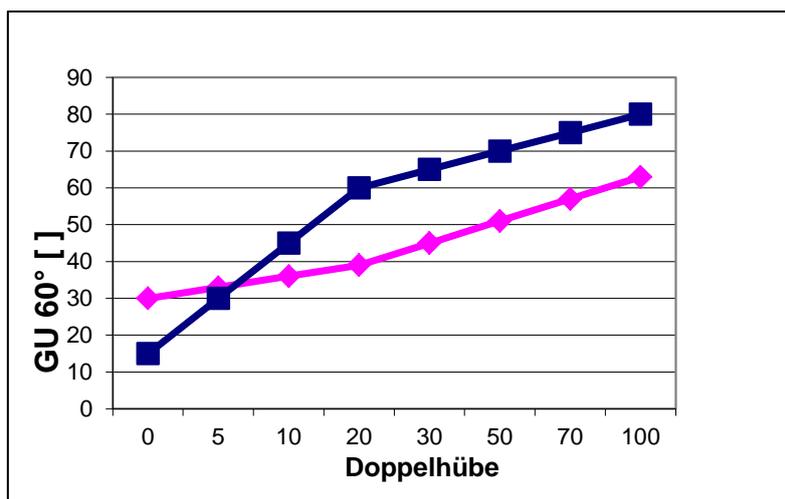


Abbildung 201: Markierungsempfindlichkeit von Papier bei der Glanzentwicklung (Bürste)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Markierungsfaktors M nach Formel 96 neu eingeführt.

Formel 96

$$M = \frac{\Delta GU}{\Delta Strokes_{0-20}}$$

Der neue Markierungsfaktor M ermöglicht die Bewertung der Markierungsempfindlichkeit von Mustern mit einen unterschiedlichen Glanzniveau. Insbesondere bei dem Vergleich von Verpackungskarton ist die Bewertung von unterschiedlichen Mustern wichtig, um eine Brauchbarkeit bei Premiumverpackungen zu beurteilen. Je nach Glanzniveau des Musters ist es sinnvoll, einen geeigneten Messwinkel zu wählen. Das BYK-Gardner Trigloss misst zeitgleich mit den Messwinkeln 20°, 60° und 85°, dadurch kann je nach Glanzniveau die geeignete Kurve ausgewählt werden.

Nach 100 Doppelhüben wurde die Benetzbarkeit mit dem PGX bestimmt. Insbesondere wurde die Tropfenspreitung betrachtet. In Abbildung 202 ist zu erkennen, dass Muster A keine Änderung der Benetzbarkeit aufweist, Muster B einen Anstieg der Benetzbarkeit zeigt.

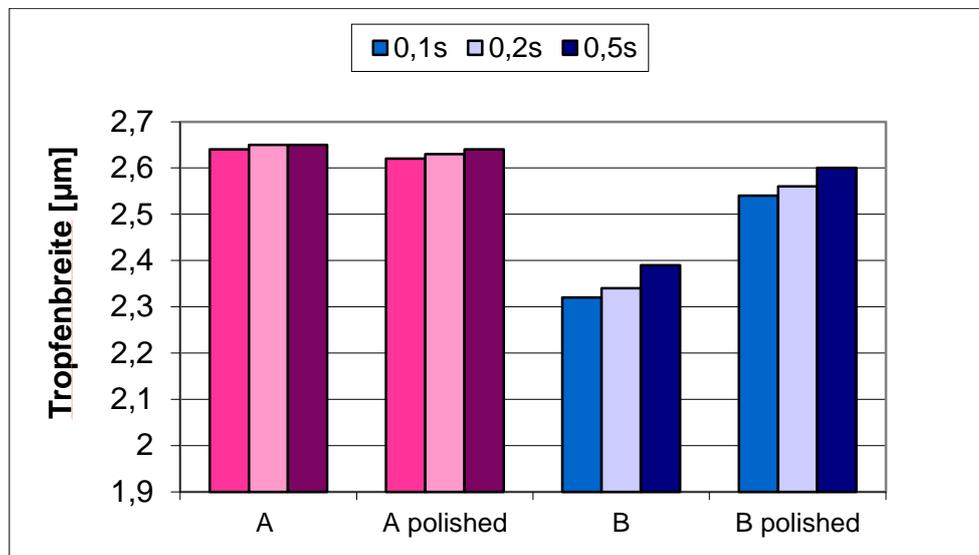


Abbildung 202: Tropfenspreitung vor und nach der Glanzstellenerzeugung

Die unterschiedliche Tropfenspreitung ist nicht auf die Änderung der Topographie zurückzuführen. Untersuchungen ergaben keine signifikanten Unterschiede im Bereich der polaren/dispersen Verteilung oder der Klassenverteilung der Topographie (PST) zwischen den Mustern. Auch eine Änderung der Tropfenvolumen durch eine veränderte Penetration konnte nicht festgestellt werden. Das Muster A ist wesentlich Markierungsunempfindlicher als Muster B und ändert nach einer signifikanten Markierung der Oberfläche das Benetzungsverhalten nicht. Muster B zeigt deutlich Änderungen in der Benetzbarkeit der Oberfläche. Damit ist Muster A deutlich besser geeignet um eine hochwertige Verpackungsschachtel herzustellen.

Bewertungen von bedruckten Faltschachteln zeigen auf, dass die Änderung der Benetzung zu einer lokalen Änderung des Druckpunktzuwachses führen kann. Diese Verschiebungen sind in Abbildung 203 und 204 sichtbar. Trotz der geringen Größe der Druckpunkte ist die Druckunruhe als Farbverschiebung mit bloßem Auge sichtbar.

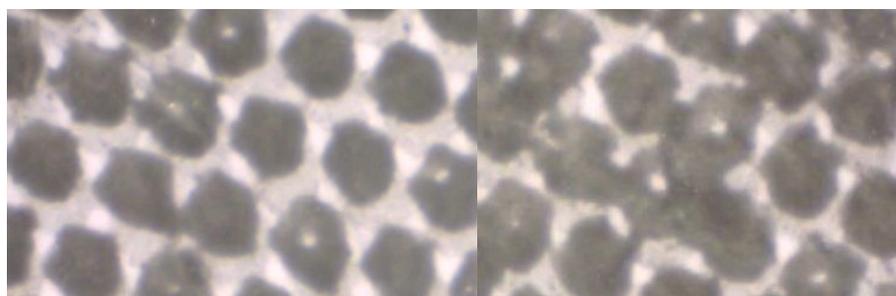


Abbildung 203: Muster A Labordruck

Abbildung 204: Muster B - Labordruck

Die Glanzentwicklung und die Veränderung der Tropfenspreitung sind nicht proportional, sondern von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Die bisherigen Messungen haben ergeben, dass die Sichtbarkeit der Markierungen nach dem Drucken wesentlich mit der Änderung der Benetzbarkeit korreliert.

Die Untersuchungen bei der Markierungsempfindlichkeit haben ergeben, dass die Bewertung über den Markierungsfaktor nicht ausreichend ist. Erst die Kombination mit der Benetzbarkeit ergibt eine gute Korrelation zu den Veränderungen im Ausdruck. Die Änderung der

Benetzbarkeit in der Tropfenspreitung führen zu einer Verformung der Druckpunkte insbesondere in der Halbtonfläche. Dieses Halbtonmottling ist mit dem bloßen Auge sichtbar. Damit ergänzt diese Untersuchung die ersten Studien von Lind und Eckart in der Bedeutung der Verarbeitbarkeit der Oberflächenmarkierung durch die Einführung der zusätzlichen Benetzungsmessung und Tropfenspreitung.

Die Änderungen der Oberfläche sind in der molekularen Oberfläche zu sehen. Bei Klebevorgängen werden die Oberflächen durch schleifen aktiviert (Bischof, et al., 1983). Eine ähnliche Aktivierung durch die mechanische Reibung ist vorstellbar. Diese Veränderung in der molekularen Oberfläche führt zur signifikanten Änderung der Farbannahme. Der Einsatz eines Scheuergerätes zur Bestimmung der Glanzmarkierung hat sich mehrfach bewährt. In der Produktentwicklung von Faltschachtelkarton ist die Glanzstellenmarkierung durch die qualitativen Unterschiede von Vorder- und Rückseite besonders signifikant. Die Entwicklung von hochwertigem Verpackungskarton wurde über die Verbesserung der Markierempfindlichkeit und die Stabilisierung der Benetzbarkeit entschieden verbessert. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchung wurden auf der Tappi Conference in Japan 2010 vorgetragen. (Krolle, 2010).

### **5.5. Papierauswahl für ein Sonderdruckverfahren**

Eine Papierfabrik liefert das Papier für ein Spritzgussdruckverfahren, bei dem Farbkarten für Lackanwendungen hergestellt werden. Die Druckfarbe auf Nitrobasis wird mit einer Schichtdicke von 30 µm aufgetragen und als Bogen im Etagenofen getrocknet. Der Kunde ist mit dem Farbverlauf und der Farbwiedergabe unzufrieden. In Abbildung 205 sind die einzelnen Farbflächen mit der Benetzungsstörung in den Ecken zu erkennen. In der folgenden Untersuchung konnten 6 Benchmarkpapiere mit guten Druckeigenschaften verglichen werden. Ziel dieser Teiluntersuchung war es, herauszufinden, welche Eigenschaften diesen speziellen Druckprozess am meisten beeinflussen.

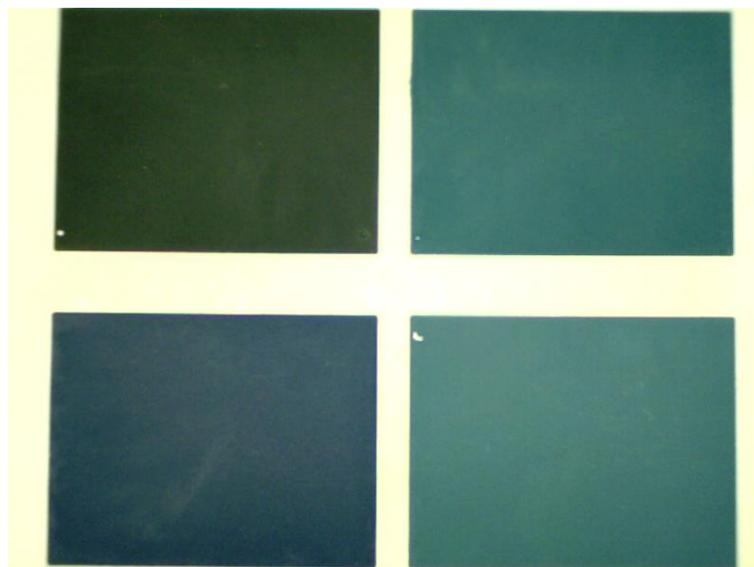


Abbildung 205: Photo der gedruckten Muster

Die verwendeten Muster sind doppelt gestrichene Bilderdruckpapiere:

A = Standardanfertigung 300 g/m<sup>2</sup> Anfertigungszeitraum A

B = Standardanfertigung 300 g/m<sup>2</sup> Anfertigungszeitraum B

C = Spielkartonkarton 300 g/m<sup>2</sup>

D = matt gestrichen 300 g/m<sup>2</sup>

V = Benchmark matt gestrichen 250 g/m<sup>2</sup> - (bester Karton laut Aussage des Drucker)

W = Benchmark Seidenmatt 250 g/m<sup>2</sup>

X = Benchmark Seidenmatt 300 g/m<sup>2</sup>

Y = Benchmark Seidenmatt 300 g/m<sup>2</sup>

Z = Benchmark Hochglanz 300 g/m<sup>2</sup>

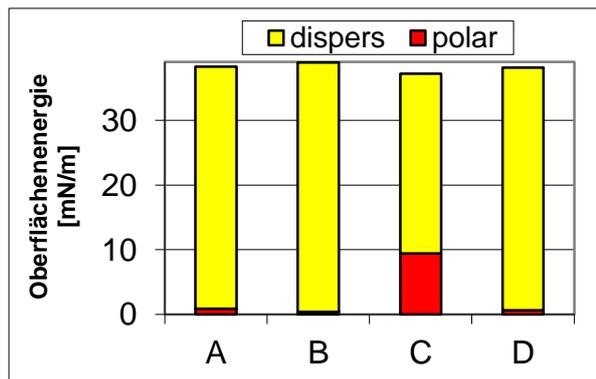


Abbildung 206: Oberflächenenergie (Krüss)

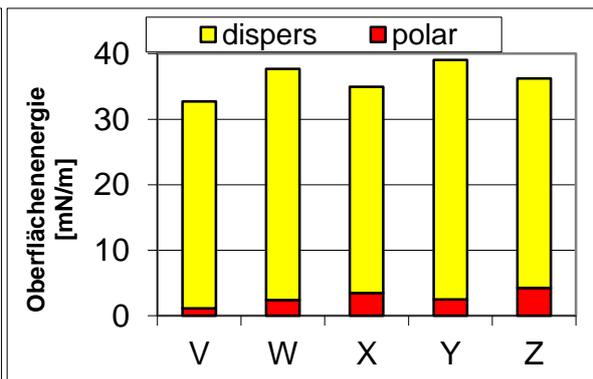


Abbildung 207: Oberflächenenergie (Krüss)

In Abbildung 206 und 207 ist der Vergleich der Oberflächenenergie sichtbar. Die Ergebnisse des Benchmark bestätigen die generelle Erfahrung, dass ein minimaler Level an polarer Oberflächenspannung von 2-6 mN/m die Benetzbarkeit begünstigt. Muster C hat einen hohen polaren Anteil, der disperse Anteil ist reduziert, damit geht häufig eine Reduktion der Farbhafung einher.

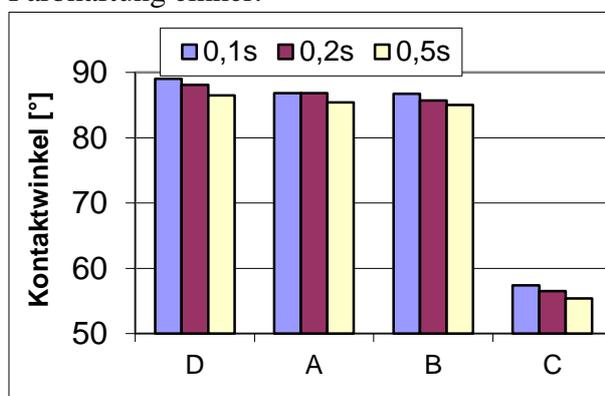


Abbildung 208: Kontaktwinkel (PGX)

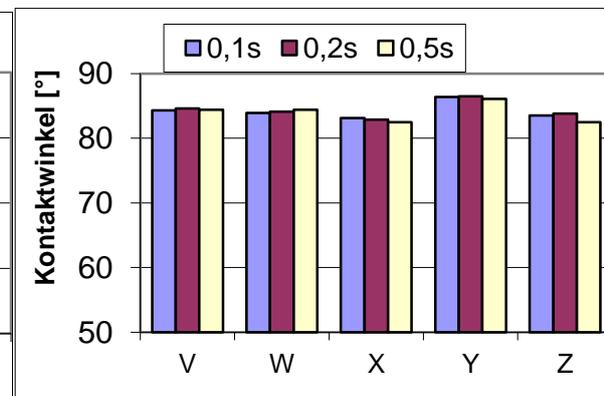


Abbildung 209: Kontaktwinkel (PGX)

Die dynamische Benetzbarkeit in Abbildung 208 und 209 zeigt bis auf Muster C keine signifikante Abweichung. Muster C ist durch die Rauigkeit im Messvolumen deutlich abgefallen. Das Messvolumen zeigt sich zwischen den Mustern sehr unterschiedlich, daher sind dieser Messwert kritisch zu betrachten.

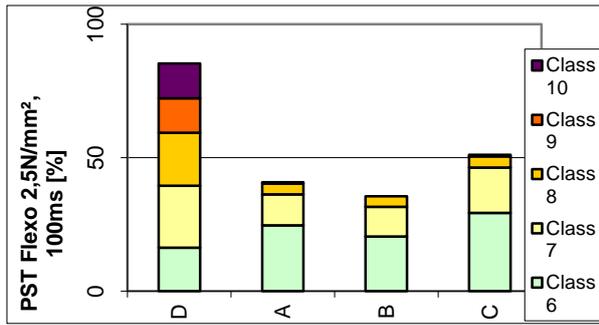


Abbildung 210: PST 100 ms

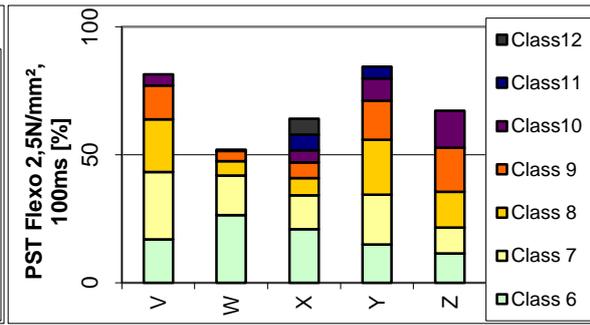


Abbildung 211: PST 100 ms

Muster D fällt in Abbildung 210 auf, da die anderen Papiere hoch kalandriert sind. Die Benchmarkpapiere in Abbildung 211 sind alle deutlich rauer. Offensichtlich ist durch die lange Kontaktzeit und die Nitrofarbe eine Rauigkeit der Oberfläche in Spritzgussdruckverfahren nicht kritisch.

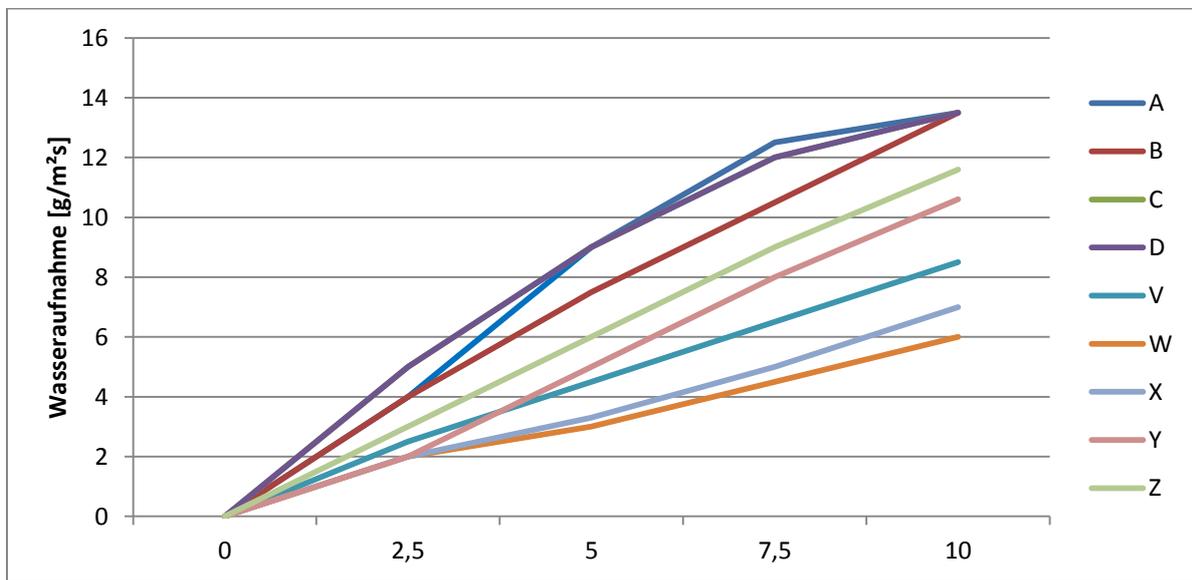


Abbildung 212: ACT Messung

In Abbildung 212 wird deutlich, dass die Papiere gegenüber dem Benchmark eine deutlich höhere Wasseraufnahme in den ersten zehn Sekunden haben. Dies korreliert nicht mit der Luftdurchlässigkeit nach Gurley in Abbildung 213. Die Wasseraufnahme ist nicht proportional mit der Luftdurchlässigkeit, sondern abhängig von der Benetzbarkeit der Porenoberfläche.

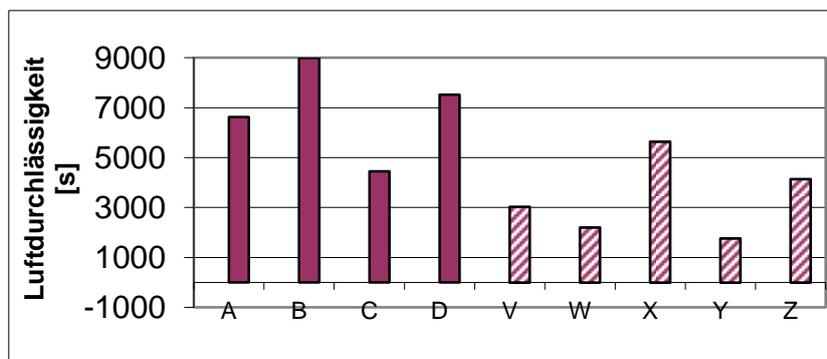


Abbildung 213: Luftdurchlässigkeit nach Gurley

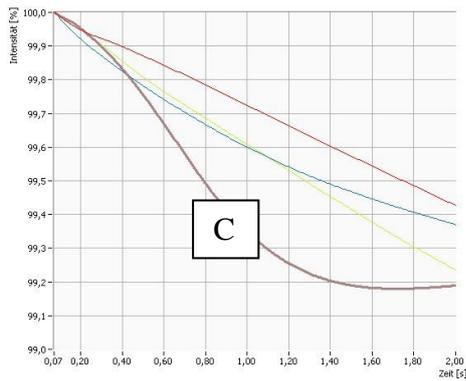


Abbildung 214: PEA Messung 2 sec Muster A-D

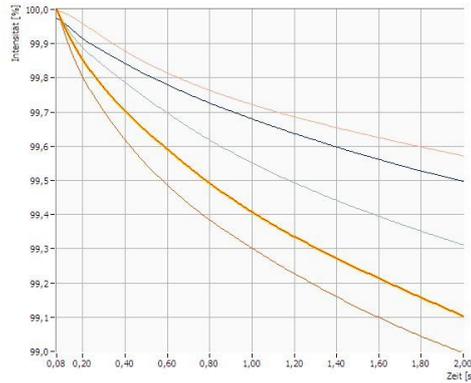


Abbildung 215: PEA Messung 2 sec Muster V-Z

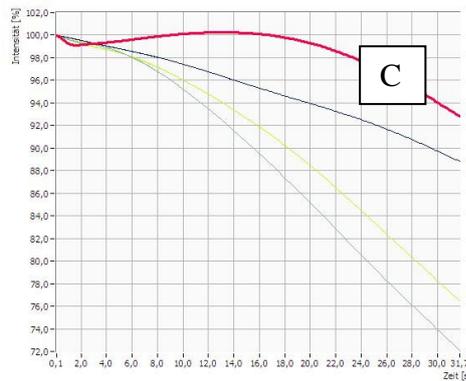


Abbildung 216: PEA Messung 30 sec Muster A-D

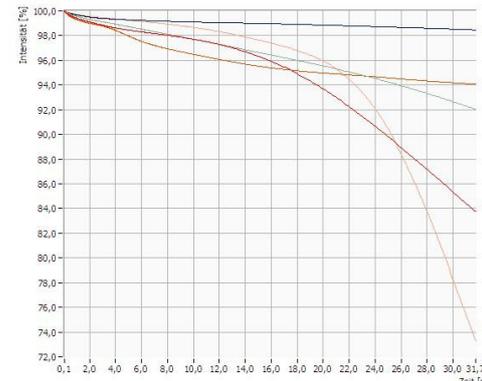


Abbildung 217: PEA Messung 30 sec Muster V-Z

Muster C (violett in Abb. 214 rot in Abb.216) hat eine signifikante Abweichung in der PEA Messung wie aus den Abbildungen 214 und 216 zu erkennen ist. Offensichtlich ist die geänderte Strichrezeptur und Faserrezeptur für das veränderte Signal verantwortlich. Der Benchmark in Abbildung 215 und 217 zeigt ein anderes Kurvenverhalten. Allerdings liegen die Kurven so weit auseinander, dass die PEA –Messung keinen signifikanten Wert darstellt.

#### Hypothese:

Die kritischen Faktoren für die Bedruckbarkeit sind nach der ersten Analyse die polare Oberflächenspannung und die Penetrationsgeschwindigkeit. Als erste Maßnahme wurde ein modifiziertes PE und eine weniger steile Korngrößenverteilung bei einem Pigment gewählt, um die Penetrationsgeschwindigkeit zu steuern. Erfahrungsgemäß erhöht der Emulgator im PE auch den polaren Anteil.

Der Maschinenversuch ergab einen polaren Anteil von 3,4 mNm und eine Penetrationsgeschwindigkeit von 2,5 g/sm<sup>2</sup> bei 2,5 Sekunden. Der Papierhersteller konnte mit der neuen Papierrezeptur aufgrund der besseren Glätte und dem resultierenden Glanz bei dem Drucker liefern. Zusätzlich wurden die Lackstörungen Agglomeratbildung im Strich zugeordnet, deren Untersuchungsmethode wurde in der Fallstudie LWC- Agglomerate bereits besprochen. Durch Verträglichkeitstests wurde ein Cobinder als Hauptverursacher der Agglomerate identifiziert. Der Cobinder wurde ausgetauscht. Die Druckmaschine konnte aufgrund der besseren Bedruckbarkeit der Paperoberfläche die Druckgeschwindigkeit um 10% steigern.

## 5.6. Der Aufbau der Papieroberfläche beim Streichvorgang

In den genannten Fallbeispielen wurde deutlich, dass der polare und der disperse Anteil der Oberflächenenergie einen signifikanten Einfluss auf die Bedruckbarkeit hat. In der folgenden Untersuchung werden Muster aus unterschiedlichen Produktionen verglichen um den Einfluß von Vorstrich und Deckstrich auf die endgültige bedruckbare Oberfläche zu untersuchen. Bei verschiedenen Faltschachtelkartonherstellern wurden folgende Muster genommen:

A , D , G , J = Rohpapier, ggf oberflächengeleimt

B , E ,H ,K= Vorgestrichen

C , F , I , L= Topgestrichen

Alle Muster sind Faltschachtelkarton 300g/m<sup>2</sup> mit einer Rakel/Blade Kombination gestrichen.

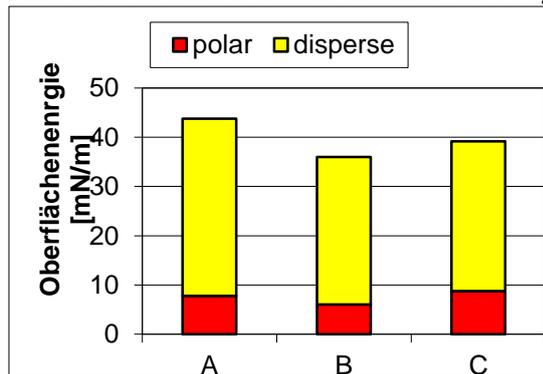


Abbildung 218: Musterset 1

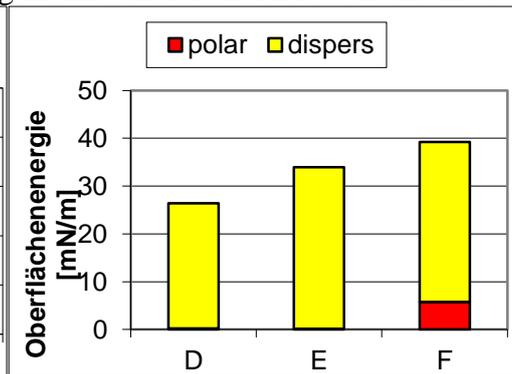


Abbildung 219: Musterset 2

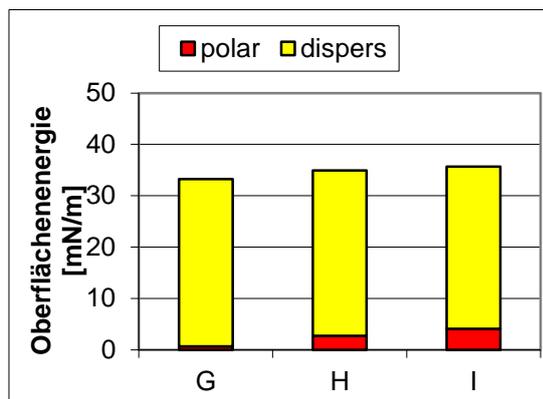


Abbildung 220: Musterset 3

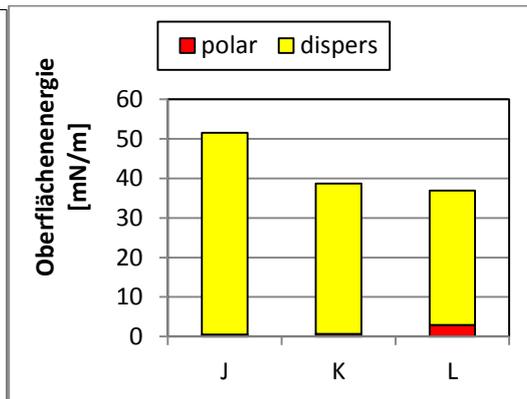


Abbildung 221: Musterset 4

In den Abbildungen 218 – 221 ist die Oberflächenenergie der Muster dargestellt. Auffällig bei den vier Mustersets ist die sehr unterschiedliche Entwicklung der Oberflächenenergie. Musterset 1 hat die gleichmäßigste Abdeckung und Musterset 2 die schlechteste. Offensichtlich ist der polare Anteil der Oberflächenenergie und die daraus resultierende Benetzung wichtig für die Strichverteilung. Im Vergleich zu den ungestrichenen Kartons ist das Endprodukt relativ ähnlich, alle haben einen dispersen Anteil von > 30 mN/m und einen polaren Anteil zwischen 2,5 und 8 mN/m. Dies entspricht generell den Erfahrungen einer guten Offset- und Flexo-Bedruckbarkeit. Die Abbildungen 218-221 machen deutlich, dass die Oberflächenenergie nicht über den Strichaufbau gezielt gesteuert wird. In Diskussionen mit den Entwicklungsverantwortlichen wurde bei Muster D und E eine Hydrophobierung gewünscht um den WRV des Vorstriches zu verbessern. Die Hydrophobierung beeinflusst die Abdeckung negativ.

Weiterhin konnten Muster von zwei Kartonmaschinen über einen gewissen Zeitraum untersucht werden. Es handelt sich hierbei um doppelt gestrichenen Karton mit 300 bzw. 350 g/m<sup>2</sup> auf zwei relativ gleichartigen Maschinen. Die Kundenrückmeldung der Drucker, dass der Karton auf der KM1 sehr unruhig und schlecht bedruckbar sei, konnte anhand der Oberflächenenergiemessung in Abbildung 222 bestätigt werden.

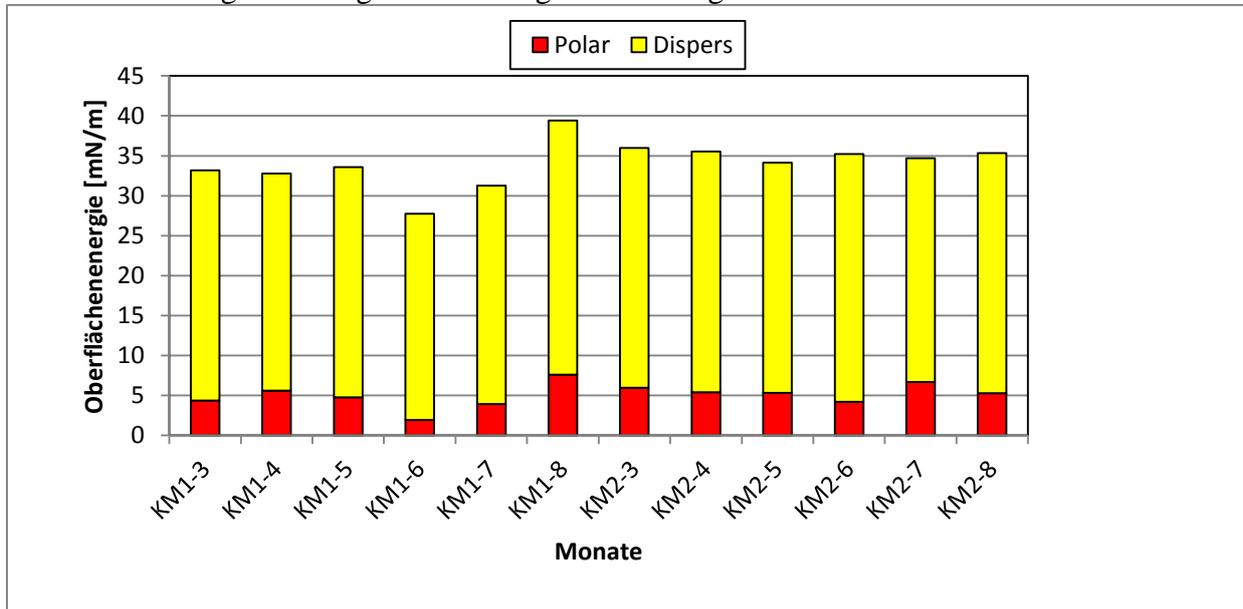


Abbildung 222: Zeitliche Betrachtung der Kartonoberfläche über 5 Monate

In Abbildung 222 ist sichtbar, dass die Oberflächenenergie der KM 1 in den Monaten 3-8 in einem größeren Maß unruhig ist. Der disperse Anteil erreicht nicht den Wert von > 30 mN/m. In diesem Fall wurden keine weiteren Systemanalysen durchgeführt, aber die Bedruckbarkeit wird offensichtlich von der Oberflächenenergie signifikant beeinflusst. Da andere Untersuchungen einen Einfluss der Farbannahme auf die Migration der polaren Anteile in der Oberfläche ergeben haben, sind Störungen in der Faserstruktur und in der Leimung denkbar. Änderungen im dispersen Anteil können durch Veränderungen von Dispergiermitteln oder dispergiermittelhaltigen Rohstoffen auftreten.

Die Ermittlung dieser Zusammenhänge erfordert sehr spezifische Untersuchungen, wie sie bereits in dieser Arbeit vorgestellt worden sind.

Die Betrachtung der Benetzbarkeit ist ohne eine Betrachtung der anderen Parameter nicht geeignet den Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Bedruckbarkeit ausreichend darzustellen, um eine gezielte Produktentwicklung durchzuführen.

Die Betrachtung dieser Musterreihen zeigt eine ähnliche finale Oberflächenenergie des Faltschachtelkartons aufgrund empirischen Entwicklungen. Die Werte entsprechen den Erfahrungen aus den Einzeluntersuchungen in dieser Arbeit. Eine gezielte Entwicklung der Benetzbarkeit als Produkteigenschaft ist ohne eine verlässliche Messmethode nicht durchführbar. Der Ergebnisse der Oberflächenbenetzung auf die Bedruckbarkeit kann sich auch in den Messergebnissen von etablierten Messmethoden beeinflussen. Im folgenden soll anhand einer Untersuchung ein möglicher Zusammenhang aufgezeigt werden.

### 5.7. Einflüsse durch die Flüssigkeitsbenetzung auf etablierte Messverfahren

Die Untersuchungen der verschiedenen Muster ergaben signifikante Einflüsse der Feuchtigkeitsaufnahme auf die etablierten Messmethoden. Als Beispiel kann die Delamination von Papier und Karton im Offset-Bogendruck dienen. Der Vergleich

verschiedener Untersuchungen ergaben, dass Papier und Faltschachtelkarton mit einer hohen Wasseraufnahme in den ersten Sekunden deutlich öfter im Offsetdruck delaminieren als Vergleichsmuster. In den Abbildungen 223 und 224 wird deutlich, dass eine Wasseraufnahme von größer 10g/m<sup>2</sup>s einen kritischen Faktor zur Delaminierung von Papier im Offsetdruck darstellt. Die Muster, welche delaminieren, sind als rote Balken, die guten Muster als blaue Balken dargestellt.

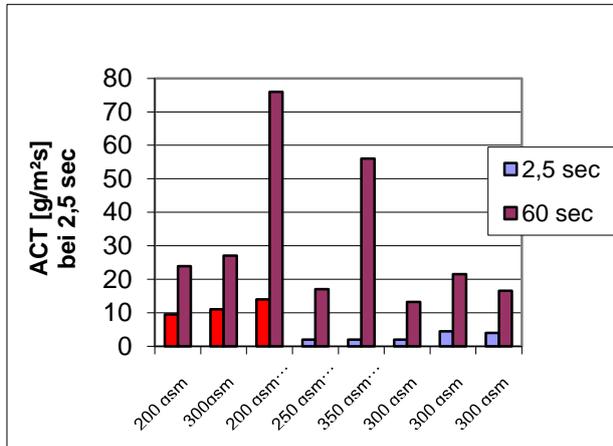


Abbildung 223: graphische Papiere Delamination

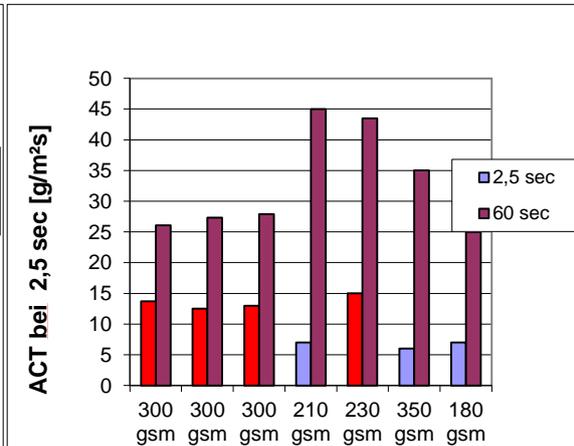


Abbildung 224: Faltschachtel Delamination

Im folgenden werden die Einflussfaktoren auf die Delamination betrachtet um ein Modell abzuleiten.

Als Delaminierung wird allgemein die Trennung von Lagen in einem Verbundwerkstoff definiert. Bei Papier muss jedoch die Delaminierung unterschieden werden in

- Delamination durch Spaltung in einer Lage (Fasernetzwerk, Strich, Kohäsionsbruch)
- Delamination zwischen zwei Lagen (Haftung, Adhäsionsbruch)

Die Fogra verweist bei der Delamination auf folgende kritische Faktoren (Fogra, 2012):

- Spaltfestigkeit (DIN 54516) sollte größer als 100 N sein
- Rupffestigkeit (ISO 3783-80) sollte größer als 1,5 m/s bei 200 N sein
- Drucklast sollte nicht zu groß sein (Walkarbeit im Spalt)
- Temperatur (Zügigkeit, Viskosität) der Druckfarbe sollte nicht zu niedrig sein
- Qualität und Reinigung des Gummituches müssen gut sein (Adhäsion)
- Druckgeschwindigkeit sollte nicht zu hoch sein.

Auffällig bei diesen Einflussfaktoren ist die geringe Angabe von Messwerten. Die Neuerungen in der Druckindustrie liegen jedoch genau im Bereich Druckgeschwindigkeit und Reduktion des Farbverbrauches im Offsetdruck, so dass die Papieroberfläche mehr mechanisch gefordert wird. Das Beispiel Concentric Screen Printing zeigt deutlich die Entwicklungstendenz von sparsamen Druckverfahren mit hoher Zügigkeit der Druckfarbe auf (Esco, 2012).

Modellierung der technischen Hintergründe:

1. Die innere Haftung ist von der Faserentwicklung und der Flockulation abhängig. Zusätzlich ist die Qualität der Lagenfestigkeit von der Vergautschung und der Feinstoffverteilung abhängig. Diese Bindungen können ausreichend in den Messungen Spaltfestigkeit und Rupffestigkeit dargestellt werden.
2. Die Porenverteilung, die Porenbenetzbarkeit und die Porendurchmesser haben einen deutlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme. Dieser Unterschied und die damit verbundene Permeabilität der Strichschicht wird durch die Messungen von PEA und ACT deutlich dargestellt.

3. Die Entwicklungen bei den Druckfarbenadditiven und den Wischwasseradditiven zeigen eine deutliche Tendenz auf, die Benetzung und Penetration zu verändern. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen sind bisher nicht untersucht worden.
4. Die Diffusion der Feuchtigkeit in das Material ist ein wesentlicher Transportmechanismus. Wie in Kapitel 4.5.4 bereits erläutert, bildet sich ein Sorbatfilm an der Porenoberfläche und dieser kann die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen deutlich reduzieren. Die Wasserzwickel in den Streichfarbeporen erhöhen die Diffusionsrate. Durch Kapillarkondensation ergeben sich Wasserfilme in den Fasernetzwerken. Der Diffusionswiderstand schwächt sich mit ansteigendem Feuchtegehalt deutlich ab.
5. Die Anzahl der Befeuchtungs/Trocknungs-Zyklen in der Druckmaschine stellt eine Teilverhornung der Fasern dar. Inwieweit die Druckfarbenlösemittel und das Feuchtmittel die Faser erreichen, ist in der Literatur nicht eindeutig beschrieben (Weigert, 1999). Durch die Feuchtigkeitsaufnahme sinkt die Festigkeit des Fasergefüges.
6. Bei erhöhter Wasseraufnahme wird in der Druckmaschine eine deutliche Steigerung der Trocknungskapazität notwendig. Laut Fogra werden beim Rollenoffset Trocknungsraten von  $< 1,5\%$  erreicht und Oberflächentemperaturen von  $> 130^{\circ}\text{C}$  (Fogra, 2012). Untersuchungen haben ergeben, dass offenere Systeme offensichtlich das Wegschlagen von Drucköl aus der Offsetfarbe begünstigen und dies zu einer größeren Spaltkraft (Tack) im Druckspalt führt (Juvonen, et al., 2007).

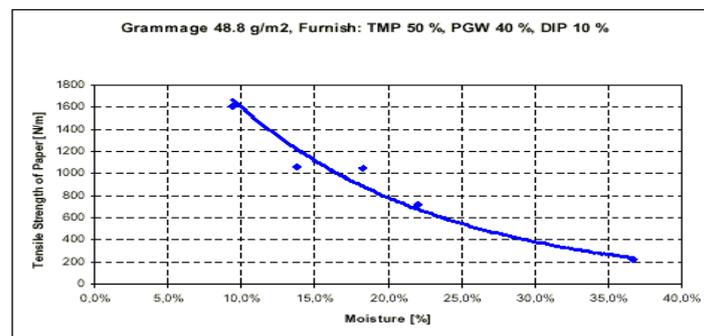


Abbildung 225: Festigkeitsverlust durch Feuchtigkeit (Nissinen, 2012)

Die Abnahme der Gefügestärke durch Feuchtigkeit in Abbildung 233 ist hinreichend bekannt und mehrfach nachgewiesen. (Nissinen, 2012). Die Festigkeit reduziert sich auf 20% vom Ausgangswert bei einer Steigerung der Feuchtigkeit von 20 auf nahezu 90% (Yang, et al., 2008).

Die bisherige Datenlage ist zur vollständigen Darstellung dieses Modells nicht ausreichend. Offensichtlich reichen die etablierten Messungen nicht aus. Die Diskussion im Arbeitskreis (Fachausschuss Faltschachtel FFI 2012) ergab folgenden Vorschlag für eine weitergehende Untersuchung:

- Messung der Spaltfestigkeit
- Messung der Rupffestigkeit
- Messung der Wasseraufnahme (PEA; ACT)
- Messung der Inktackentwicklung (ISIT)

Es sollte idealerweise eine Forschungsarbeit durchgeführt oder eine firmenübergreifende Messstelle zur Untersuchung der Zusammenhänge etabliert werden. Unklar ist, inwieweit die Messung des Nassruffens, bzw. einer Vorbefeuchtung im IGT-Gerät mit den Ergebnissen korreliert.

## 6. Fazit und Ausblick

Die Anforderungen an die Papieroberfläche durch die nachfolgenden Wertschöpfungsprozesse sind in den letzten Jahren stark angestiegen. Neue Druckverfahren, schnellere Maschinen und die Kombination von mehreren Arbeitsschritten in einer Maschine erfordern ein leistungsfähiges Substrat. Die traditionellen Messsysteme und Auswertungen genügen den spezifischen Anforderungen der Industrie immer weniger. Die Entwicklung neuer Produkte und die genaue Untersuchung von Verarbeitungsproblemen sind nicht effizient genug. Aus diesem Problem ergibt sich der Ansatz, die notwendigen technischen Eigenschaften der Papieroberfläche mit einer moderneren Messmethodik zu beschreiben. Durch die Erhebung von relevanten Daten können der Prozess optimiert und die Materialeigenschaften der Papieroberfläche durch gezielte Steuerung verbessert werden.

Der Papierherstellungsprozess definiert Papier als ein inhomogenes, anisotropes und poröses Material. Als Grundlage eines materialwissenschaftlichen Ansatzes wird die Wertschöpfungskette analysiert und ihre wesentlichen Verfahrensschritte klassifiziert. Die bedeutsamen Prozessschritte sind Blattbildung, geometrische Formung und Materialkombination im Fügeprozess. Die technische Anforderung an die Papieroberfläche im Fügeprozess ist bisher nur unzureichend definiert. Diese Arbeit fokussiert sich auf die messtechnische Charakterisierung der Papieroberfläche zur Optimierung der Papierverarbeitung im Fügeprozess.

Der Fügeprozess beschreibt eine Materialpaarung in einer Applikation zur Erzeugung eines neuen Materials. Die technische Applikation besteht aus verschiedenen Teilschritten, welche in einer Modellbetrachtung als Einheit zusammengefasst wird. Die Fügeprozesse in der Papierweiterverarbeitung sind vielfältig und unterschiedlich kombinierbar. In der Modellbetrachtung wird im Fügeprozess eine Flüssigkeit auf die Papieroberfläche aufgebracht. Die Materialpaarung einer Flüssigkeit mit einem Substrat lässt die Analogie der allgemeinen Beschichtungstechnik zu.

Der materialwissenschaftliche Ansatz kombiniert die empirischen Erfahrungen der Fertigung mit den naturwissenschaftlichen Modellen, um die technischen Anforderungen an das Material durch Materialeigenschaften zu charakterisieren. Idealerweise wird zur Vorhersagbarkeit von technischen Materialeigenschaften ein Werkstoffgesetz entwickelt. Für die industrielle Fertigung ist die Entwicklung eines Werkstoffgesetzes nicht notwendig. In der Praxis zeigt sich, dass vereinfachte Modelle technisch funktional sein können.

Als vereinfachtes Modell für die Papierbeschichtung wird Papier als Laminat einer rauen porösen Platte und einem Faserkontinuum vorgestellt. Voraussetzung für dieses Laminat ist eine Haftung zwischen den Schichten. Dieses Modell bleibt auch bei weiteren Beschichtungen gültig. Die Haftung ist eine Wechselwirkung der Materialien in der Oberfläche. Die Haftung der Papieroberfläche ist eine spezifische Kombination von Rohstoffen und Prozessadditiven. Bei der Beschreibung der Haftung müssen die Einflussgrößen aus den Rohstoffen und Additiven beschrieben werden. Additive können verwendet werden, um die Materialpaarung gezielt zu beeinflussen.

Bei einer flüssigen Applikation auf ein poröses Substrat ist die Oberfläche eine wesentliche Größe. Die wirksame Oberfläche bei Papier besteht aus der äußeren und der inneren Oberfläche, welche analog zu anderen porösen Werkstoffen eingeführt worden ist. Die Oberfläche ändert sich in der Verarbeitung. Der Applikationsdruck im Zeitpunkt der Beschichtung hat einen wesentlichen Einfluss auf die wirksame Oberfläche.

Damit ist die Materialpaarung technisch und im Modell beschrieben. Zur Überprüfung des Modells müssen die bestehenden naturwissenschaftlichen Theorien für den Anwendungsfall analysiert werden.

Die Festlegung der Haftung im Laminat als wesentliche Materialkennzahl für den Verbundwerkstoff gibt die Grundlage für die theoretische Betrachtung der Materialpaarung. Um die Anwendung der Messsysteme aus der Beschichtungstechnik für die Papieroberfläche zu ermitteln, werden die naturwissenschaftlichen Modelle zur Haftung in der Materialpaarung untersucht. Grundlage der Haftung ist die physiosorptive und chemisorptive Wechselwirkung der Materialpartner in der molekularen Oberfläche. Beim Auftrag einer Flüssigkeit auf ein Substrat ist die Benetzbarkeit der Oberfläche die wesentliche Materialeigenschaft.

In der Beschichtungstechnik wird die Benetzbarkeit über die freie Oberflächenenergie bestimmt. Für die messtechnische Untersuchung der Oberflächenenergie wird nur das thermodynamische Modell der reversiblen Adhäsionsarbeit verwendet. Dieses Modell basiert auf der Kontaktwinkelbestimmung eines Tropfens unter idealen Bedingungen.

Diese Bedingungen werden bei Papier nicht erfüllt, da kein statisch stabiler Zustand auf einer inerten, glatten Oberfläche erreicht wird.

Zur Vervollständigung der theoretischen Analyse werden die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Kontaktwinkelmethode untersucht. Die Einflussfaktoren sind so komplex, dass ein handhabbares, mathematisches Modell nicht erstellt werden kann. Für die Benetzung von Papier kann kein gültiges Werkstoffgesetz formuliert werden. Der Einfluss der Flüssigkeitspenetration auf den Kontaktwinkel führt zu einer Betrachtung der theoretischen Grundlagen der Flüssigkeitsaufnahme in den Werkstoff Papier.

Die Betrachtung der Flüssigkeitsaufnahme führt zur Analyse des Kapillarsystems aufgrund der Zusammensetzung von Papier. Das Kapillarsystem von Papier ist geometrisch, zeitlich und benetzungstechnisch nicht konstant. Die Kapillaren sind nicht vollständig gefüllt und bilden ein Netzwerk. Die Dampfdiffusion beeinflusst die Flüssigkeitsaufnahme wesentlich. Die technischen Flüssigkeiten sind als Dispersion und Gemische mathematisch komplex, da die Wechselwirkungen der Partikel innerhalb der Flüssigkeiten einen starken Einfluss haben. Im Flüssigkeitstransport findet eine Entmischung der Flüssigkeiten statt. Die Mechanismen des Flüssigkeitstransportes im Papier sind mathematisch nicht handhabbar. Die naturwissenschaftlichen Modelle zur Kapillarpenetration und zur Permeation von Flüssigkeiten in poröse Körper lassen sich auf Papier nicht anwenden.

Die Betrachtung der naturwissenschaftlichen Modelle zur Beschichtung zeigen, dass die Benetzung und die Flüssigkeitsaufnahme der Papieroberfläche nur mit einem stark vereinfachten Modell beschrieben werden können. Analog zum Reibbeiwert  $\mu$  sind technische Prozesse mit einem solchen Modell optimierbar, auch wenn kein Werkstoffgesetz gilt.

In dieser Arbeit wird ein Modell für die Benetzbarkeit vorgestellt, in dem Papier als raue permeable Oberfläche mit einem darunter liegenden Faserkontinuum betrachtet wird. Das Faserkontinuum ist zu keinem Zeitpunkt vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Alle Fügevorgänge sind eine Kombination aus einer formlosen, flüssigen Beschichtung mit der Papieroberfläche. Der Sonderfall der trockenen Bahnkombination wird als Grenzfall der flüssigen Beschichtung betrachtet, da die Oberfläche der Bahn im Zeitpunkt der Applikation eine Materialverflüssigung an der Grenzfläche zeigt. Der Formschluss für die Ausbildung der molekularen Haftung wäre sonst nicht möglich. Mit der Einführung dieses Modells entfällt die Einzelbetrachtung der komplexen physikalisch-chemischen Vorgänge, welche im Inneren des Materials durch die Flüssigkeitsaufnahme bzw. durch Benetzung, Penetration und

Dampfadsorption und – diffusion zu zeitlichen und geometrischen Veränderungen des Materials führen. Die Flüssigkeitsaufnahme wird als Gesamtaufnahme gesehen und nicht in ihre Bestandteile aufgelöst.

Aus dem beschriebenen Modell ergibt sich ein neuer messtechnischer Ansatz. Neben der Messung der dynamischen Benetzbarkeit sind die dynamische Flüssigkeitsaufnahme und die dynamische Änderung der Topographie im Applikationsspalt Bestandteile der Charakterisierung der Papieroberfläche. Dieser wesentliche Zusammenhang bei der Bestimmung der Benetzbarkeit einer porösen Oberfläche wurde bisher nicht untersucht. Papier ist als anisotropes, inhomogenes, poröses Material messtechnisch ein Grenzfall, da sich im Applikationsspalt kein statisch stabiler Gleichgewichtszustand ergibt. Die Flüssigkeit penetriert in die Oberfläche. Der Zeitpunkt der Betrachtung wird aufgrund der Erfahrungen mit den Messergebnissen bestimmt. Die Materialeigenschaften sind auch nach der Applikation anisotrop, inhomogen und überwiegend porös. Eine Steuerung der Materialeigenschaften über die Messtechnik ist damit anspruchsvoll.

Aufgrund des fehlenden stabilen Gleichgewichtszustandes zwischen Papieroberfläche und Flüssigkeit müssen die Messungen dynamisch durchgeführt werden. Die wesentlichen Erkenntnisse werden innerhalb der ersten Sekunden gewonnen. Die Inhomogenität von Papier erfordert eine Messung mit einer statistisch signifikanten Messfläche von mindestens 10 cm<sup>2</sup>. In der Weiterverarbeitung haben die lokalen Unterschiede einen Einfluss auf das Ergebnis. Folglich muss parallel die lokale Abweichung bis zu einer Größenordnung von 100µm<sup>2</sup> bestimmt werden. Aus der Benetzungstechnik wird die Aufspaltung der Oberflächenenergie in einen polaren und einen dispersen Anteil übernommen, um die spezifischen Materialeigenschaften besser darzustellen. Die mathematische Grundlage ist das Modell nach OWKR.

Die komplexe Beschreibung der Papieroberfläche ist nicht mit einem einzelnen Messgerät realisierbar. Daher wurde eine Gruppe von Messgeräten ausgewählt, um den gesamten Datenbereich abzudecken. Industriell verfügbare Messgeräte, welche den Anforderungen genügen, waren nicht vorhanden. Teilweise wurde daher auf Prototypen zurückgegriffen. Diese Prototypen werden im Rahmen dieser Arbeit auf ihre industrielle Verwendbarkeit untersucht. Die Relevanz ihrer Ergebnisse, die Probenvorbereitung und die mathematische Aufbereitung der Messungen werden erarbeitet.

Die endgültige Auswahl der Messgeräte umfasst folgende Messmatrix:

- Statische Oberflächenspannung (Krüss)
- Dynamische Oberflächenspannung (PGX -Fibro)
- Dynamische Penetrationsmessung Mittelwert (ACT – Fibro)
- Dynamische Penetrationsmessung lokale Abweichung (PEA – Emtec)
- Dynamische Topographiemessung (PST-Fibro)

Zusätzlich wurde ein Laborschnelltest mit einer Spezialtinte entwickelt, um die Anzahl der umfangreichen Einzeluntersuchungen zu reduzieren. Mit der Spezialtinte für die Labordruckverfahren werden Papiere einer Musterserie bewertet, damit nur die wesentlichen Muster der gesamten zeitaufwendigen Messmethodik unterzogen werden. So wird der Umfang der Laborarbeit wesentlich reduziert. Zur Dokumentation der Ergebnisse und zur Bewertung der Benetzungs- und Drucktests wird das Mikroskop DPM100 (Fibro) mit einer speziellen Auswertungssoftware eingesetzt.

Der Stichprobenumfang der Messungen wurde zu Beginn dieser Arbeit nicht festgelegt. Erst mit zunehmender Erfahrung aus den umfangreichen Untersuchungen hat sich folgender Messumfang als praktikabel erwiesen:

- 4 Messungen ACT (Messfläche ~400 cm<sup>2</sup>)
- 6 Messungen PEA (Messfläche ~ 50 cm<sup>2</sup>)
- 10 Messungen PST (Messfläche ~ 10cm<sup>2</sup>)
- 5 Messungen PGX
- 5 Messungen Krüss (Wasser, DIM, EG)
- Wischtest bei Bedarf (Neocarmin, K+N, Porosimetrie noir)
- DPM - Analyse bei bedruckten oder gewischten Mustern (Graininess, Mottling, Print dot - Analyse)

Das Ergebnis der Benetzbarkeit ist im Wesentlichen beeinflusst durch das ausgewählte Messsystem. Um aus dem Messergebnis eine qualitativ hohe Bewertung vornehmen zu können, müssen die Randbedingungen innerhalb einer Messserie konstant gehalten werden. Der Einfluss des Messsystems macht es schwierig, einen allgemeingültigen Standard festzulegen, sondern erlaubt nur die Ermittlung von relativen Werten innerhalb einer Musterserie. Die wesentlichen Einflussparameter des Messsystems sind in Abbildung 226 zusammengefasst.



Abbildung 226: Einflussparameter auf die Benetzbarkeit der Oberfläche

In den aktuellen wissenschaftlichen Arbeiten wird bereits die Benetzbarkeit von Papier gemessen, doch konnte sich die Messung nur in Einzelfällen in der industriellen Praxis durchsetzen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist ohne die Erarbeitung der chemisch-physikalischen Zusammenhänge nicht ausreichend.

Zur Überprüfung der Verwendbarkeit der vorgestellten Messsysteme wurden verschiedene Problemstellungen aus der Papierindustrie untersucht. Anhand der Messergebnisse wurden Lösungsstrategien zur Optimierung der spezifischen Problemstellung ermittelt. Diese Lösungswege wurden im Rahmen von Produktoptimierung mit Additiven verwirklicht. Weiterhin wurden Additive in Beschichtungsrezepturen in Pilotstreichanlagen eingesetzt. Ziel dieser Versuche war es, minimale Änderungen der Streichfarbenrezeptur mit dem vorgestellten Messsystem sichtbar zu machen. Anhand der Ergebnisse soll die Verarbeitbarkeit vorhersagbarer werden, um die Produktoptimierung zu vereinfachen. Die Auswertung der einzelnen Messserien wurde auf allgemeingültige Zielwerte für spezifische Verarbeitungsprozesse untersucht.

Im Offsetdruck haben sich folgende Materialparameter bewährt:

Tabelle 15: Materialparameter für den Offsetdruck

Offsetdruck	Minimalwert	Maximalwert	Bemerkung
Polare Oberflächenenergie	0,8	5	
Disperse Oberflächenenergie	30		
Lokale Abweichung	< 1° in 5 Messungen, bei allen Messflüssigkeiten		
Dynamischer Kontaktwinkel	65	85	Optimal 75-82
Dyn. Topographie	max. Klasse 8 nach 100 ms Flexodruck		
Dyn. Penetration	Prim = 6- 8 g/s m <sup>2</sup> bei 2,5 sek, sec = max 0,7g/s m <sup>2</sup>		
PEA -	Sofortige Benetzung, lokale Abweichung < 1% bei 0,4 sek		
PEA - Intensität	Lokale Abweichung < 0,5%		

Für einzelne Problemstellungen im Rahmen der Fallstudien konnten ebenfalls erfolgreich Materialparameter generiert werden. Lösungsstrategien zur Steuerung der Materialeigenschaften wurden erfolgreich entwickelt und umgesetzt. Zur Festlegung von allgemeingültigen Parametern ist die Menge der Daten aber nicht ausreichend.

#### Weitere Erkenntnisse:

Die Messung der Benetzbarkeit wird im Zusammenhang mit anderen Messmethoden als wesentlicher, ergänzender Parameter vorgestellt. Beim Spezialfall „Änderung der Bedruckbarkeit durch mechanische Beschädigungen der Papieroberfläche“ werden ein neuer Bewertungsparameter „Markierungsfaktor“ und eine Prüfvorschrift für einen Scheuertester erarbeitet. Die Untersuchungen ergeben, dass die mechanische Beschädigung nicht proportional zur Änderung der Benetzbarkeit ist. Dies erklärt, warum das Druckergebnis sich nicht grundsätzlich bei einer Markierungsempfindlichkeit der Papieroberfläche verschlechterte. Durch den Einsatz von Additiven kann der Materialparameter „Änderung der Benetzbarkeit im Zusammenhang von Markierungsempfindlichkeit“ optimiert werden.

Der Aufbau der finalen Papieroberflächeneigenschaften bei mehrfach gestrichenem Faltschachtelkarton wird analysiert. Dabei zeigt sich, dass der Aufbau sehr unterschiedlich ist, obwohl die Materialeigenschaften des finalen Produktes sich ähneln. Die unterschiedliche Vorgehensweise ist nicht charakteristisch aufgrund der spezifischen Herstellungsbedingungen, sondern aufgrund der empirischen Vorgehensweise entstanden. Eine gezielte Steuerung der Benetzung im Strichaufbau kann den Entwicklungsprozess optimieren.

Der Versuch, Modelle aus den verschiedenen Einzeluntersuchungen abzuleiten, zeigt eine auffällige Gemeinsamkeit bei der Delamination der Papierbahn im Offsetdruck. Die untersuchten Papiere zeigen eine höhere Tendenz der Delamination, wenn die dynamische Flüssigkeitsaufnahme in den ersten Sekunden hoch ist. In der Fallstudie werden technische und physikalische Hintergründe skizziert. Diese Ergebnisse wurden mit deutschen Kartonherstellern diskutiert. Weitere Untersuchungen wurden vorgeschlagen, konnten aber im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr verwirklicht werden.

Die Auswertung der Messergebnisse basiert bei den industriellen Problemstellungen überwiegend auf impräzisen, vagen und unsicheren Informationen zur Qualifikation des Materials im Verarbeitungsprozess. Die messtechnische Bewertung in der Papierfertigung erfolgt anhand naturwissenschaftlicher Modelle, welche die Verwendung der statistischen

Regeln voraussetzt. Die Möglichkeit, den Umfang der Stichproben bis zum Erhalt eines abgesicherten Konfidenzintervalls zu erweitern, ist im beruflichen Alltag meist nicht realisierbar. Eine wesentliche Voraussetzung für die ökonomische Produktoptimierung ist eine zeitnahe Entwicklung der Handlungsfähigkeit ist wichtiger als die Erreichung der maximalen Präzision.

Bei der Bewertung der Messsysteme werden deren Handhabbarkeit und mögliche Fehlerquellen in den Vordergrund gestellt. Eine statistische Auswertung der Daten wie Konfidenzintervall, Nullhypothese und p-Wert werden nicht durchgeführt. Die Festlegung von sematischen Bewertungen basiert auf der Laborpraxis. Zur Optimierung der Prozesse ist eine umfassende statistische Analyse nicht notwendig. Ziel der Auswertung ist es, schnell handlungsfähig zu werden, um für die industrielle Problemstellung eine wahrscheinlich erfolgreiche Lösung anzubieten.

Die Einbindung von vagen Informationen und von qualitativen Bewertungen ist Alltagspraxis in der Papierindustrie. Die handwerklich geprägten Wurzeln der Papierherstellung heben die Bewertung anhand von Erfahrung hervor. Diese tradierten Bewertungsstrategien bindet die Fuzzy-Logik bewusst ein, um den komplexen Herstellungsprozess handhabbar zu machen. Die Einbindung der Fuzzy-Logik mit der gezielten Verwendung von vagen Informationen ist eine gute Möglichkeit die Komplexität handhabbar zu machen. Der Ansatz der Fuzzy-Logik wird in der vorliegenden Arbeit verwendet, um die praktischen Erfahrungen aus der industriellen Praxis in Produktion, Technologie und Vertrieb gemäß dem materialwissenschaftlichen Ansatz mit den naturwissenschaftlichen Modellen zu verbinden.

Die Erkenntnisse aus dieser Arbeit zeigen, dass weitere Untersuchungen sinnvoll sind. Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich folgende Aspekte zur weiteren Untersuchung:

- Die systematische Untersuchung von Papieralterung, Benetzungs- und Trocknungsvorgängen: Der Einfluss von Additiven auf die Trocknung von Papier ist teilweise beschrieben worden (Stumm, 2007). Das Migrationsverhalten von Additiven in der Strichtrocknung und der Einfluss auf die Benetzungs- und Penetrationsvorgänge wurde in Fallstudie 5.3.2. angesprochen, ist aber nicht ausreichend untersucht worden.
- Der Einfluss der Dampfdiffusion und der Flüssigkeitsaufnahme auf die Verarbeitbarkeit von Papier: Der Einfluss der Dampfdiffusion auf die Benetzbarkeit und Flüssigkeitsaufnahme ist aufgrund der Oberflächenabsorption wesentlich. Der Zusammenhang der Oberflächenenergie und der Absorption von in einer definierten Luftfeuchte wurde bisher nicht untersucht. Der Einfluss der Strichadditive auf die Flüssigkeitsaufnahme durch die Absorption ist ein weiterer Aspekt für eine gesonderte Studie.
- Einfluss der dynamischen Flüssigkeitsaufnahme auf die Delamination im Offsetdruck
- Entwicklung eines Messgerätes zur Messung von dynamischer Flüssigkeitspenetration mit lokaler Abweichung in einem Messschritt. Ziel ist die Verbesserung der lokalen Auflösung der Penetrationsmessung auf 40 µm. Die Kombination des statistischen Mittelwertes und der lokalen Unterschiede in einer Messung.
- Die Kombination von Prüfflüssigkeiten mit gleicher Viskosität bei der Benetzungsmessung. Die Verwendung von Alkohol/Wassergemischen in unterschiedlichem Mischungsverhältnis zur Bestimmung von polaren und dispersen Anteilen in der Oberflächenspannung. Die Stabilität der

Flüssigkeitgemische und die Entmischung auf der Papieroberfläche sind zu überprüfen.

- Die Bestimmung der polaren und dispersen Anteile von technischen Beschichtungen. Die Festlegung einer Verfahrensweise zur Bestimmung der polaren und dispersen Anteile in Beschichtungsgemischen.
- Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die dynamische Topographiemessung.

Die Aufgabenstellung, die Papieroberfläche für die aktuellen industriellen Anforderungen zu bewerten, ist erreicht worden. Mit den vorgestellten, dynamischen Messmethoden sind die technisch notwendigen Materialeigenschaften für die weitere Verarbeitung bestimmbar. Die Benetzbarkeit als wesentliche Materialeigenschaft kann in der Applikation einer neuen Beschichtungslamina nur ein Teilaspekt sein. Eine gute Benetzbarkeit der Oberfläche ist Voraussetzung für die gute Haftung, aber kein Garant für eine gute Bedruckbarkeit. In der Zusammenarbeit mit der Druckfachschule broby grafisca in Schweden wurden alle wesentlichen Einflussgrößen auf den Druckvorgang zusammengefasst. Die Bewertung der Druckqualität im Flexodruck konnte durch umfangreiche Untersuchungen in der Druckfachschule und im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden.

Das Modell in Abbildung 227 zeigt die wesentlichen Einflussfaktoren im Druckprozess. Diese Zusammenstellung kann als Grundmodell für andere Verarbeitungsschritte verwendet werden.

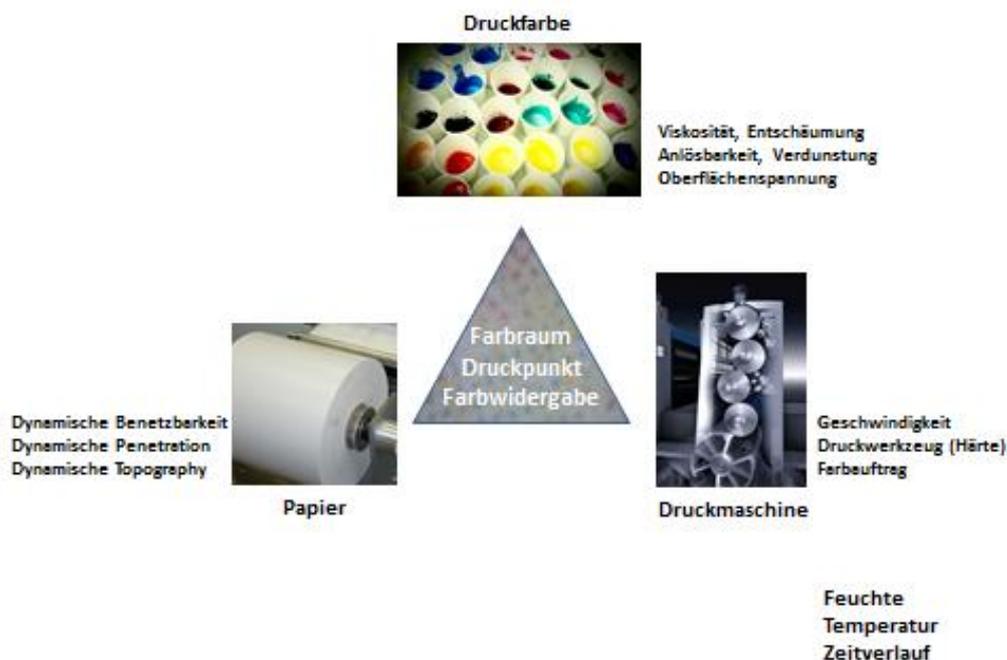


Abbildung 227: Modell der wesentlichen Einflussfaktoren (Photos, Siegwerk, Heidelberger Druckmaschinen)

Die Abbildung 227 zeigt, dass die Betrachtung der Papieroberfläche ein wesentlicher Bestandteil der gesamten Prozessbetrachtung ist. Mit der Übertragung der Erfahrungen aus der allgemeinen Beschichtungstechnik auf den Grenzfall Papieroberfläche lässt sich der Prozess verbessern. Mit der technischen Optimierung und der besseren Vorhersagbarkeit der Verarbeitung durch definierte Materialparameter kann die gesamte Wertschöpfungskette wirtschaftlich erfolgreicher zusammenarbeiten.

## 7. Verzeichnisse

### 7.1. Literaturverzeichnis

- 9277, ISO.** Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren (ISO 9277:199). s.l. : ISO.
- Abell, A.B., Willis, K.L. und Lange, D.A. 1999.** Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement -based materials. *J. Coll. and Interface Sci.* 1999, S. 39-44.
- Adamson, A. W. 1976.** *Physical Chemistry of Surfaces.* New York : John Wiley&sons, 1976.
- Akinli-Kocak, S. 2001.** The Influence of fiber swelling on paper wetting. *Master thesis University of Maine.* 2001.
- Akinli-Kocak, S., Van Heiningen, A. und Bousfield, D.W. 2001.** The influence of fiber swelling on coating penetration. *Paper surface science program.* s.l. : University of Maine, 2001.
- Alava, M, Dubé, M. und Rost, M. 2004.** Imbibition in disordered media. *Advances in Physics.* 2004. Bd. 53, S. 83-175.
- Alava, M. und Niskanen, K. 2006.** The physics of paper. *Rep. Progress in Physics.* 2006. Bd. 69, S. 669-723.
- Al-Turaif, H. 2006.** The effect of pigment blends on the surface structure and chemistry of pigmented latex coatings. *Tappi Journal.* 2006, Bd. 5, S. 24-30.
- Arai, T. et al. 1988.** The relationship between print mottle and coating structure. *Tappi Journal.* 1988, Bd. 71, S. 47-52.
- Ashutosh, S., Case, M.J. und Böhringer, K.F. 2012.** Engineering surface roughness to manipulate droplets in microfluidic systems. [Online] 2012. [Zitat vom: 2. 12 2012.]
- Aslund, P. 2004.** Dynamic measurement of water - induced roughening in paper surfaces by a new optica method. *Licentiate Thesis.* Stockholm : KTH Fibre and Polymer Technology, 2004.
- ASTM. 2003.** Standard test method surface watability and absorbency of sheeted materials; using an automate contact angle tester. West Conshohoken, United States : ASTM International, 2003.
- Atae-Allah, C., et al. 2001.** Measurment of surface tension using entropic edge detection. *Meas.Sci. Technol.* 2001, Bd. Vol 12, 3, S. 288-298.
- Baier, F. et al. 2012.** *Drupareport 2012.* Düsseldorf : Messe Düsseldorf, 2012.
- Barker, L.J. 1994.** Surface absorption characteristics on ASA paper influence of surface treatment on wetting dynamics of Ink-Jet ink. *Tappi Papermakers Conf.* 1994, S. 393-397.
- Barkhead, R.B., Hodgson, K.T. und Hamilton, R.T. 1995.** The effect of fiber and filler watability on inkjet print quailty. *Tappi papermakers conf.* . 1995, S. 373-382.
- Bassimer, R. W. und Krishnan, R. 1990.** Practical applications of surface energy measurements in flexography. *Flexo.* 1990, S. 31-40.
- assimer, R. W. und Krishnan, R. 1991.** Surface phenomena in water based flexo inks for printing on polyethylene films. [Buchverf.] M. K. Sharma. *Surface phenomena and fine particles in water base coatings and printing technology.* New York : s.n., 1991, S. 27-40.
- Beitz, W. und Grote, K.-H. (Hrsg). 2001.** *Dubbel-Taschenbuch für den Maschinenbau.* New York : Springer Verlag, 2001.
- Bernardin, J.D. et al. 1997.** Contact angle temperature dependence for water droplets on practical aluminum surfaces. *Int.J.Heat Mass Transfer.*, 1997, Bd. 40, S. 1017-1033.
- Berthold, J. 1996.** *Water adsorption and uptake in the fibre cell wall as affected by polar groups and structure.* Stockholm : Dissertation; Swedish Pulp and Paper Research Institute, 1996.
- Bhardwaj, R. und Attinger, D. 2010.** *Non-isothermal wetting during impact of millimeter size water drop on a flat substrate.* Seattle : Createspace publishers, 2010.

- Bhardwaj, R., Longtin, J.P. und Attinger, D. 2007.** A numerical investigation on the influence of liquid properties and interfacial heat transfer during microdroplet deposition onto a glass substrate. *Int. J. of Heat and Mass transfer*. 2007, Bd. 50, S. 2912-2923.
- Bico, J., Tordeux, C. und Quere, D. 2001.** Rough wetting. *Europhys. Letters*. 2001, Bd. 55, S. 214-220.
- Bischof, C. und Bauer, A. 1987.** Neue theoretische und experimentelle Wechselwirkung an der Phasengrenze Metall. *Polymer Plaste und Kautschuk*. 1987, Bd. 34, S. 111-116.
- Bischof, C. und Possart, W. 1983.** *Adhäsion-Theoretische und experimentelle Grundlagen*. Berlin : Akademie-Verlag, 1983.
- Blake, T. D. und Clarke, A. 1997.** Contact angle relaxation during droplet spreading. *Langmuir*. 1997, Bd. 13, S. 2164-2166.
- Blechschildt, J. 2010.** *Taschenbuch der Papiertechnik*. Leipzig : Fachbuchverlag, 2010.
- Blechschildt, J. 1978.** Werkstoffe der Zellstoff und Papierherstellung. [Buchverf.] A. Opherden. *Zellstoff Papier*. Leipzig : VEB Fachbuchverlag, 1978.
- Blunt, M.J. und Scher, H. 1995.** Pore-level modeling of wetting. *Physical rev E*. 1995, Bd. 52, S. 6387-6403.
- Bodenhofer, U. 2013.** Bionif.jku.at. [Online] Software Competence Center, 2013. [Zitat vom: 30. 6 2014.]
- Borch, J., Lyne, M.B. und Mark, R. 2001.** *Handbook of physical testing of paper*. s.l. : Marcel Dekker, 2001.
- Boström, B. 2010.** PST - Presentation - Fibro Sales Presentation. 2010.
- Brandon, S., et al. 2003.** Partial Wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size. *J. Colloid Interface Sci*. 2003. Bd. 40, S. 237-243.
- Bristow, J.A. 1967.** Liquid absorption into paper during short time intervals. *Svensk Papperstidn*. 1967, Bd. 70, S. 623-629.
- Brockmann, W. 1975.** Untersuchungen von Adhäsionsvorgängen zwischen Kunststoffen und Metallen. *Adhäsion*. 1975, Bd. 19, S. 4-14.
- Bundesamt, statistischen. 2011.** 2011.
- Busch, K.-F., Luckner, L. und Tiemer, K. 1993.** *Geohydraulik*. Berlin : Gebr. Bornträger, 1993.
- Butt, H.-J., Graf, K. und Kappl, M. 2003.** *Physics and chemistry of interfaces*. Weinheim : Wiley- VCH, 2003.
- Byholm, T., Westerholm, J. und Toivakka, M. 2006.** The application of morphological algorithms on 3-Dimensional porous structures for identifying pores and gathering statistical data. *Proceedings of the 6th WSEAS International Conference on Simulation, Modelling and Optimization*. 22-24. 9 2006, Bd. 3, S. 2374-2380.
- Callen, H.B. 1985.** *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. New York : John Wiley sons, 1985.
- Carman, P.C. 1937.** Some physical aspects of water flow in porous media. *Trans. inst. chem. eng*. 1937. Bd. 15, S. 150.
- Cassie, A. B. und Baxter, S. 1944.** Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc*. 1944, Bd. 40, S. 546-551.
- Charles, J.E. und Scallan, A.M. 1973.** The determination of the amount of bound water within cellulosic gels by NMR spectroscopy. *J.Appl. Polymer Sci*. 1973, Bd. 17, S. 1855-1865.
- Chaudhury, M.K. 1996.** Interfacial interaction between low -energy surfaces. *Reports: Material Sci. and Eng. .* 1996, S. 97-159.
- Chinga, G. 2004.** Detailed characterization of paper surface structure for gloss measurement. *J. of pulp and paper science*. 2004, Bd. 30, S. 222-227.
- Chinga-Carrasco, G. 2009.** Exploring the multi-scale structure of printing paper - a review of modern technology. *J. Microscopy*. 2009, Bd. 234, S. 211-242.

- Choi, W. 2009.** A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. *J. of Colloid and Interface Sci.* 2009, Bd. 339, S. 208-216.
- Clemens, M. und Exner, W. 2006.** Haus Vorlesung: Physikalische Chemie der Grenzflächenarbeit: Adsorption an Festkörperflächen. s.l. : TU Braunschweig, 2006.
- Cobb, R.M. und Lowe, D.V. 1934.** A sizing test and sizing theory. *Tech. Assn. Papers.* 1934, Bd. 17, S. 213-216.
- Cohan, L.H. 1944.** Hysteresis and the capillary theory of adsorption of vapors. *J. American Chem. Soc.* 1944, Bd. 66, S. 98-105.
- Comeau, D., LaTourette, K. und Pate, J. 2007.** The effect of Weber number and spread factor of water droplet impinging on a super-hydrophobic substrate. *Applied mathematics.* Tuscon, Arizona, USA : s.n., 2007.
- Connors, T. E. und Banerjee, S. 1995.** *Surface analysis of paper.* Boca Raton : CRC Press, 1995.
- Corte, H. 1982.** The porosity of paper . [Buchverf.] H.F. Rance. *Handbook of paper science.* s.l. : Elsevier, 1982.
- Dai, W. und Zhao, Y.-P. 2008.** An electrowetting model for rough surfaces under low voltage. *J. Adhes. Sci. and Technology.* 2008, S. 217-229.
- Daouda, S. et al. 2009.** Thermal effects on granules and direct determination of swelling capacity of starch from cassava cultivar cultivated in Cote D'Ivoire . *African J. of Biotechnology.* 2009, Bd. 8, S. 3615-3622.
- Daub, E., Sindel, H. und Göttsching, L. 1986.** Absorption von Flüssigkeiten in Papier Teil 1. *Das Papier.* 1986, Bd. 40, S. 188-197.
- Daun, M. 2005.** Model for the dynamic of liquid penetration into porous structures and its detection with the help of changes in ultrasonic attenuation . *Dissertation.* Darmstadt : TU Darmstadt, 2005.
- De Bruyne, N.A. 1957.** *Klebtechnik- Die Adhäsion in Theorie und Praxis.* Stuttgart : Berliner Union, 1957.
- De Coninck, J und De Ruijter, M.J. 1997.** Contact angle relaxation during droplet spreading: Comparison between molecular kinetic theory and molecular dynamics. *Langmuir.* 1997, S. 2164-2266.
- de Gennes, P.-G., Brochart-Wyart, F. und Quere, D. 2002.** *Capillarity and Wetting Phenomena.* New York : Springer, 2002.
- Denesuk, M., et al. 1993.** Capillary Penetration of liquid droplets into porous materials. *J. of Colloids and Interface Sci.* 1993, Bd. 158, S. 114-120.
- Derjaguin, B.V., Krotova, N.A. und Smilga, V.P. 1973.** *Adhäsion fester Körper (russ.).* Moskau : Izvno Nauka, 1973.
- Derjaguin, B.V., Muller, V.M. und Toporov, Y.P. 1975.** Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *J. Colloid Interface Sci.* 1975, Bd. 53, S. 314-325.
- Dettre, R. H. und Johnson, R. E. 1964.** Contact Angle Hysteresis ii. Contact angle measurements on rough surfaces. *Advances in Chemistry Series.* 1964, Bd. 43.
- Digilov, R.M. 2008.** Capillary rise of a non-newtonian power law liquid: Impact on the flow rheology and dynamic contact angle. *Langmuir.* 2008, Bd. 24, S. 13663-13667.
- DIN 6730. 2011-02.** beuth.de. [Online] Beuth Verlag, 2011-02.
- Dittrich, K. 2007.** Untersuchung des Einflusses oberflächenaktiver Substanzen in Streichfarben auf den Offsetdruck. *PTS Forschungsbericht.* München : s.n., 2007.
- Dobson, R.L. 1975.** Burnout, a coat weight determination test re-examined. *Proceedings from 1975 TAPPI Coating Conference.* Chicago, USA : TAPPI, 1975, S. 123-131.
- Dodson, C.T.J. 1976.** A survey of paper mechanics in fundamental terms. [Buchverf.] F. Bolam. *The Fundamental Properties of Paper to its Uses.* Cambridge : Technical Section of BP&BMA, 1976, S. 202-226.

- Doege, E. und Kaminsky, C. 1998.** Dreidimensionales Analysesystem für Oberflächen. *Blech Rohre Profile*. 1998. Bd. 9.
- Donnan, F.G. und Allmand, A.J. 1914.** Ionic Equilibria across semi-permeable membranes. *J. Chem. Soc.* 1914, Bd. 105, S. 1941-1983.
- Dörfler, H.-D. 2002.** *Grenzflächen kolloid disperser Systeme*. Berlin : Springer, 2002.
- Dousa, S., et al. 2000.** Separation of offset inks components during absorption into pigment coating structures. *Nordic pulp and paper research J.* 2000, Bd. 15, S. 527-535.
- Drupareport. 2008.** Drupareport. Düsseldorf : s.n., 2008.
- Drupareport. 2012.** Drupareport. Düsseldorf : s.n., 2012.
- du Prel, J.-B., et al. 2009.** Konfidenzintervall oder p-Wert. *Deutsches Ärzteblatt*. 2009, Bd. 106, 19.
- Eckert, D., Klein, R. und Großmann, H. 2008.** Messtechnische Bewertung der Markierungsempfindlichkeit matt gestrichener grafischer Papiere. *Wochenblatt für die Papierfabrikation*. 2008, Bde. 1-2, S. 30-37.
- Endres, I. und Engström, G. 2005.** Local characterisation of coated paper surfaces using novel measurement techniques. 22. *PTS Streicherei-Symposium*. 2005. S. 20 - 20/15.
- Enomae, T., Onabe, F. und Usuda, M. 1993.** Application of new profilometry using topographic scanning electron microscope to paper surface topography. *Tappi J.* 1993, Bd. 76, S. 85-90.
- Ericson, A.K. 2007.** *Development of a lab scale print test with high sensitive effect pigment ink.* (Unveröff. Studienarbeit). München : FH, 2007.
- Esco. 2012.** Esco.com. *FFB12-G22558474\_DE*. [Online] 2012. [Zitat vom: 16. 11 2012.]
- Espinoza-Gomez, H., Lin, S.-W. und Rogel-Hernandez, E. 2004.** Nanofiltration Membrane Pore Diameter Determination. *Rev.Soc.Qutm.Mex.* 2004, Bd. 48, S. 15-20.
- Extrand, C.W. 2004.** Contact angles and their hysteresis as a measure of liquid-solid adhesion. *Langmuir*. 2004, Bd. 20, S. 4017-4021.
- Fahrmeier, C., et al. 2012.** *Statistik - der Weg zur Datenanalyse*. Berlin : Springer, 2012.
- Falter, K.-A. 1998.** Klima, Papier und Druck. *Praxisreport 50*. München : FOGRA, 1998.
- Fengel, D., Wegener, G. und Wood, G. 1984.** *Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. s.l. : Walter de Gruyter Berlin, 1984.
- Fietzek, W. 2008.** *Einführung einer neuen Laborfarbe für die Papieroberflächenbewertung* (Unveröff. Studienarbeit). Darmstadt : TU, 2008.
- Fischer International Inc. 2011.** *Fisher Pulp&Paper Worldwide*. South Norwalk, CT, USA : s.n., 2011.
- Fogra. 2012.** fogra.org. *Trouble shooting im Druck*. [Online] 2012. [Zitat vom: 1. 11 2012.]
- Föll, H. 2012.** [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1\\_ge/kap\\_1/backbone/r1\\_1\\_1.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_1/backbone/r1_1_1.html). [Online] 2012. [Zitat vom: 11. 11 2012.]
- Forseth, T., Wiik, K. und Helle, T. 1997.** Surface roughening mechanisms for printing paper containing mechanical pulp. *Nordic Pulp and Paper Research J.* 1997, Bd. 13, S. 67-71.
- Fowkes, F. M. 1964.** Attractive forces at interfaces. *Ind.Eng.Chem.* 1964, Bd. 56, S. 40-52.
- Fowkes, F. M. 1987.** Role of aci base chemistry interfacial bonding. *Adhesion J.Adhesion Sci.* 1987, Bd. 1, S. 7-27.
- Fowkes, F. M. und Mostafa, M. A. 1978.** Acid-base interactions in polymer adsorptions. *Ind.Eng.Chem.* 1978, Bd. 71, S. 3-7.
- Froix, M.F. und Nelson, R. 1975.** The interaction of water with cellulose from NMR relaxation time. *Macromolecules*. 1975, Bd. 8, S. 726-730.
- Gabriel, G. 1999.** Meßtechnische Erfassung der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeiten und Papieren mittels Ultraschall. *Dissertation*. Graz : s.n., 1999.
- Gao, L. und McCarthy, T. 2007.** How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir*. 2007, Bd. 23, S. 3762-3765.

- Gao, L. und McCarthy, T.J. 2006.** Contact angle hysteresis explained. *Langmuir*. 2006, Bd. 22, S. 6234-6237.
- Gaspar, H., Oechsle, D. und Pongratz, E. 2000.** *Handbuch der industriellen Fest/Flüssig Filtration*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000.
- Geiß, P.L. 1998.** Verarbeitungskonzepte und Belastungskriterien für Haftklebstoffe. *Dissertation*. s.l. : TU Kaiserslautern, 1998.
- Gelb, L.D. et al. 1999.** Phase separation in confined systems. *Rep.Prog.Phys.* 1999. Bd. 62, S. 1573-1659.
- Girifalco, L. A. und Good, R. J. 1957.** A theory of estimation of surface and interfacial energies Part I. *J.Phys. Chem.* 1957, Bd. 61, S. 904-909.
- Glaser, H. 1990.** Papier beschreiben. *Rede zur Eröffnung der Ausstellung "Zauberstoff Papier"*. Nürnberg : s.n., 1990.
- Göbel, M.-O. 2006.** *Impact of solid surface wetting properties on soil physical processes relevant for organic matter decomposition*. Tönning : Institut für Bodenkunde, 2006.
- Good, J.R. und Chaudhury, M.K. 1991.** The modern Theory of contact angles and the hydrogen bonding components of surface energies. [Buchverf.] L.-H. Lee. *Fundamentals of adhesion*. New York : Plenum Press, 1991.
- Good, R.J. 2003.** Contact angle, wettability and adhesion, a critical review. [Buchverf.] K.L. Mittal. *Contact angle, wettability and adhesion*. Utrecht : VSP, 2003, S. 3-36.
- Good, R.J. und Stromberg, R.R. 1979.** *Surface and colloid science*. New York : Plenum Press, 1979.
- Good, R.J. und van Oss, C.J. 1992.** The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies. [Buchverf.] M.E. Schrader und G.I. Loeb. *Modern approaches to wettability*. New York : Plenum Press, 1992.
- Goring, D.A.I. 1966.** The structure of water in relation to the properties of wood constituents. *Pulp.Paper Mag. Can.* 1966, Bd. 67, S. T519-T524.
- Göttsching, L. und Katz, C. 2000.** *Das Papierlexikon*. Gernsbach : Deutscher Betriebswirte Verlag, 2000.
- Gourianova, S. 2005.** Chemical Force Microscopy study of adhesive properties of polypropylen films: Influence of surface polarity and medium. s.l. : BASF Polymer Physics, 2005.
- Grankvist, T.O. et al. 2007.** Influence of cobinders on coating layer properties and offset print quality. 23: *PTS Streicherei Symposium*. 2007. S. 16/1-16/14.
- Greenwood, J.A. 1997.** Adhesion of elastic spheres. *Proc.R.Soc.London*. 1997, Bd. 453, S. 1277-1297.
- Grignon, J. und Scallan, A.M. 1980.** Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels. *J.of Polymer Scie.* 1980. Bd. 25, S. 2829-2843.
- Grön, J. und Ahlroos, J. 2001.** Effect of paper filler content and precalendering on coating color mist and coverage in metered size press coating. *J. Pulp Paper Sci.* 2001, Bd. 27, S. 66-73.
- Grön, J. und Eklund, D. 1997.** Effect of wetting on different coating structures. *Proceedings Tappi Advanced Coat. Fund. Symp.* 1997, S. 227-251.
- Grossmann, J. et al. 2009.** Influence of humidity on the impact resistance and tribological behaviour of carbon-based composite coatings prepared by a combined PVD/PACVD process. *Proceedings ICPIG*. Cancun, Mexico : s.n., 2009.
- Gummert, P. 1978.** Materialgesetze des Kriechens und der Relaxation. *VDI Zeitschrift - Fortschrittsberichte R5*. 1978, Bd. 38.
- Habenicht, G. 1997.** *Kleben*. Berlin : Springer, 1997.
- Hahn, W. 2008.** Laminare und turbulente Strömungen. *uni-paderborn.de/wgs/Dlehre/Stroemung.pdf*. [Online] 2008. [Zitat vom: 10. 01 2013.]

- Handarto, V. 2005.** Fragmentierte Stärken: Hydrogelartige Cobinder in Papier-Streichfarben. *Dissertation Fachbereich Chemie*. Darmstadt : s.n., 2005.
- Hansen, C.M. 2007.** Surface Characterization using Hansen solubility (Cohesion) parameters. *Proceedings of the 28th Riso International Symp. on Material Sci.* Roskilde, Denmark : National Laboratory, 09 2007.
- Hansson, P. 2004.** Simulation of small scale gloss variations based on topographic data. *Nordic pulp and paper research J.* 2004, Bd. 19, S. 112-115.
- Harzoptics.** Fmesstechnik.Harzoptics.de. [Online] [Zitat vom: 23. 6 2014.]
- Haselton, W.R. 1955.** Gas adsorption by wood, pulp and paper II. *Tappi.* 1955, Bd. 5, S. 716-723.
- He, S., Kahanda, G. und Wong, P. 1999.** Roughness of wetting fluidinvasion in porous media. *Physical Rev. Lett.* 1999, Bd. 69, S. 3731-3733.
- Holmstad, R. et al. 2012.** Modelling the paper sheet structure according to the equivalent pore concept. *wpreprod.supelec.fr/ecole/radio/COST01.pdf.* [Online] 2012.
- Höltling, B. und Coldewey, W.G. 2005.** *Hydrogeologie*. München : Elsevier Spektrum, 2005.
- Hornbogen, E. et al. 2008.** *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer und Verbundwerkstoffen*. Berlin : Springer, 2008.
- Hoyland, R.W. 1976.** A review of the transudation of water into paper part 3. *Paper Technology and Industry.* 1976, S. 291-298.
- Huber. 2003.** [hubergroup.info/lang/en/tipdf/29103E.PDF](http://hubergroup.info/lang/en/tipdf/29103E.PDF). [Online] 29. 1 2003. [Zitat vom: 10. 12 2012.]
- Hussain, A. 1996.** Haftungseigenschaften unter Kontrolle. *Kleben & Dichten.* 1996, Bd. 40, S. 29-33.
- Ihalainen, P. et al. 2011.** Nano-scale mapping of mechanical and chemical surface properties of pigment coated surfaces by torsional harmonic atomic force microscopy. *colloids and surfaces.* 2011. Bd. 373, S. 138-144.
- Ihalainen, P. 2010.** Topographical, chemical, thermal and electrostatic properties of latex films. *Colloids and surfaces.* 2010. Bd. 354, S. 320-330.
- Iliev, S.D. und Pesheva, N.C. 2003.** Wetting properties of well-structured substrates. *Langmuir.* 2003. Bd. 19, S. 9923-9931.
- IPS -. 2012.** paper & paperboard. [IPStesting.com](http://IPStesting.com). [Online] 21. 12 2012.
- Israelachvili, J.N. und Gee, L.M. 1989.** Contact angles on chemically heterogeneous surfaces. *Langmuir.* 1989, Bd. 5, S. 288-289.
- Ivanov, I.B. und Toshev, B.V. 1975.** Thermodynamics of thin liquid films. *Polmer Sci.* 1975, Bd. 253, S. 593-599.
- Jacobasch, H-J. und Freitag, K-H. 1979.** Zur Adhäsion von Polymeren. *Acta Polymerica.* 1979, Bd. 30, S. 453-469.
- Järn, M. 2010.** Influence of topography and surface chemistry on the wetting properties of TiO<sub>2</sub> based ceramic coatings. *Dissertation*. Finland : Abo Akademi, 2010.
- Järnström, J. 2010.** Topography and wetting of pigment coated substrates. *Dissertation*. Turku : Abo Akademi, 2010.
- Jena, A. und Gupta, K. 2002.** Analyse der Porendurchmesser von Mehrschichtfiltermitteln. *Filtriern & Separieren.* 2002. 16.
- Joanny, J.F. und de Gennes, P-G. 1984.** A model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Physics.* 1984, Bd. 81, S. 552-562.
- Johnson, K.L. 1985.** *Contact mechanics*. Cambridge : Cambridge University Press, 1985.
- Joos-Müller, B. 2010.** Nasshaftigkeit von UV-Drucken auf Polypropylen und Einfluss der Zeitspanne zwischen Vorbehandlung und dem Bedrucken. Stuttgart : Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke , 2010. AIF-15440N.
- Jost, W. 1970.** *Diffusion in solids, liquids, gases*. New York : Academic press, 1970.

- Juvonen, K., Mattila, U. und Passoja, S. 2007.** Wegschlagverhalten der Farbe im Drucknip bei Rollenoffset. 23. *PTS-Symposium*. 2007. S. 34/1-34/12.
- Kaelble, D.H. 1970.** Dispersions - polar surface tension properties of organic solids. *J.Adhesion*. 1970, Bd. 2, S. 66-81.
- Kalantari, D. 2009.** Liquid droplet impact onto flat and rigid surfaces. *Tech. science press - FDMP*. 2009, Bd. 5, S. 81-91.
- Kane, R. 1995.** *Paper Coating Additives*. Atlanta : Tappi Press, 1995.
- Kang, K.H. 2002.** How electrostatic fields change contact angle in electrowetting. *Langmuir*. 2002, Bd. 18, S. 10318-10322.
- Kanzamar, M. 2004.** Simulation der Trocknung gestrichener Papiere. *Dissertation*. Darmstadt : TU Darmstadt, 2004.
- Kaplan, R. und Norton, D.P. 1992.** The Balanced Scorecard. *Harvard business review*. 01/02 1992, S. 71-79.
- Kappel, Ch., et al. 2008.** Measurement of printing ink penetration in uncoated papers and its influence on print quality. *Proceedings 94th Annual Meeting Pulp and Paper Technical Ass. Can.* 2008. S. B 539-542.
- Karlsson, M. 2000.** Develop of world speed record. *Papermaking Part 2 Drying*. Jyväskylä : Fapet Oy, 2000, S. 32.
- Käßberger, M. 1998.** Vorgänge im Papier bei dynamisch beschleunigter Alterung. *Dissertation*. Graz : TU-Graz, 1998.
- Kawashima, N., Sato, J. und Yamauchi, T. 2008.** Paper friction at the various measuring conditions. *Seni Gakkaishi*. 2008, Bd. 64, S. 336-339.
- Khan, M.I. und Mahmoud, M. 2009.** Spreading behaviour of silicone oil and glycerol drops on coated paper. *Leonardo J.of Science*. 2009, Bd. 14, S. 18-30.
- Kießl, K. und Gertis, K. 1980.** Feuchtetransport in Baustoffen. Essen : Universität Essen, 1980.
- Kießl, K. 1976.** Isothermer Feuchtetransport in porösen Baustoffen. *Sonderdruck aus Deutscher Ausschuß für Stahlbeton*. 1976, Bd. 258, S. 86-110.
- Kippahn, H. (Hrsg.). 2000.** *Handbuch der Printmedien*. Berlin : Springer, 2000.
- Klein, R. et al. 2009.** Möglichkeiten und Grenzen der optischen Topographiebewertung. *Wochenblatt der Papierfabrikation*. 2009, Bd. 20, S. 918-925.
- Klein, R., et al. 2011.** Papiereinfluss auf die Entstehung von Druckunruhe Teil 2. *Wochenblatt für die Papierfabrikation*. 2011, S. 464-471.
- Klein, R. 2011.** Papiereinfluss auf die Entstehung von Druckunruhe Teil1. *Wochenblatt für die Papierfabrikation*. 2011, S. 324-328.
- Klein, R., Wanske, M. und Großmann, H. 2007.** Messtechnische Bewertung der Oberfläche von Tiefdruckpapieren. *Allg. Papierrundschau*. 2007, S. 46-47.
- Kleppmann, W. 2011.** *Versuchsplanung*. München : Hanser, 2011.
- Kolmogorov, A. N. 1991.** The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large reynolds numbers. *Proceedings of the Royal society of London*. 1991, Bd. 434, S. 15-17.
- Konzeny, J. 1927.** Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. s.l. : Sitzungsbericht Akad. Wiss Wien, 1927. Bd. 136, S. 271-306.
- Koplik, J., Banavar, J.R. und Willemsen, J.F. 1988.** Molecular dynamics of Poiseuille flow and moving contact lines. *Phys.Rev.Lett*. 1988, Bd. 60, S. 1282-1285.
- Kricheldorf, H.R. 2012.** *Menschen und ihre Materialien - von der Steinzeit bis heute*. Weinheim : Wiley-VCH, 2012.
- Krolle, A. 2012.** Agglomerates in paper coating. *IPW*. 2012, Bde. 10-11, S. 16-17.
- Krolle, A. 2012.** Delamination von Papier und Karton. Gernsbach : s.n., 15. 11 2012. unveröff. Sitzung des Arbeitskreises Technischer Kundenservice vom VDP - VMKTA.

- Krolle, A. 2008.** How paper manufacturers and paper processors get along brilliantly. *ipw*. 2008, Bd. 10.
- Krolle, A. 2010.** Scratch resistance and mechanical defects of paper surface. *Proceedings Tappi Japan*. Japan : s.n., 2010.
- Krus, M. 1995.** Feuchttransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe. *Dissertation*. Stuttgart : Lehrstuhl Bauphysik Stuttgart, 1995.
- Kruse, P., Gebhardt, J. und Klawonn, F. 1993.** *Fuzzy-Systeme*. Stuttgart : Teubner, 1993.
- Krüss. 2012.** Krüss.de. [Online] Krüss, 2012. [Zitat vom: 1. 11 2012.]
- Kutzelnigg, W. 2002.** *Einführung in die theoretische Chemie Teil II die chemische Bindung*. Weinheim : Wiley, 2002.
- Lamminmäki, T. et al. 2011.** Limitations of current formulations when decreasing the coating layer thickness of papers for inkjet printing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. Bd. 50, S. 7251-7263.
- Larsson, M. et al. 2007.** Impact of calendering on coating structures. *Nordic pulp and paper Res.J.* 2007, Bd. 22, S. 267-274.
- Lechthaler, M. und Bauer, W. 2006.** Rauigkeit und Topografie - ein Vergleich unterschiedlicher Messverfahren. *Wochenblatt für Papierfabrikation*. 2006, Bd. 17, S. 1227-1237.
- Lehtinen, E. 2000.** *Pigment Coating and surface sizing of paper*. Helsinki : Fapet Oy, 2000.
- LePoultre, P. 1978.** Substrate Absorbency and Coating Structure. *Tappi*. 1978, Bd. 61, S. 51-55.
- Lifshutz, N. 2005.** On the Mean Flow pore size distribution of microfiber and nonwoven webs. *International Nonwovens Journal*. 2005. Bd. 14.
- Liko, C. 2000.** Untersuchung des Benetzungsverhaltens von modifizierten und unmodifizierten Polyamidmembranen. *Dissertation*. Essen : Fachbereich Chemie, 2000.
- Lind, A. 2007.** Untersuchungen der Mechanismen der Markierungsbildung bei gestrichenen Papieren/Kartons im Querschneider und Ableitung von Vermeidungsstrategien. *PTS Forschungsbericht*. München : PTS, 2007.
- Lukyanov, A.V. und Shikmurzaev, Y.D. 2007.** Effect of flow field and geometry on the dynamic contact angle. *Phys. Rev.* 2007.
- Luyanoy, A.V. und Shikmurzaev, Y.D. 2007.** Effect of flow field and geometry on the dynamic contact angle. *Physical Rev.E.* 2007, Bd. 75, S. 51604.
- Mankui, C. und Biermann, C.J. 1995.** Investigation of the mechanism of paper sizing through a desizing approach. *Tappi J.* 1995, Bd. 78, S. 121-126.
- Marmur, A. 2006.** Soft contact; measurement and interpretation of contact angle. *Soft Matter*. 2006, Bd. 2, S. 12-17.
- Marmur, A. 2009.** Solid surface characterization by wetting. *Ann.Rev.Mater.Res.* 2009, Bd. 39, S. 473-489.
- Mattila, U., Thakalo, K. und Niemann, S. 2003.** Penetration and separation of coldset ink resin and oils in uncoated paper studied by chromatographic methods. *Nordic pulp and Paper Journal*. 2003, Bd. 18, S. 413-420.
- Maul, C. und Darnmeyer, T. 2012.** *Apparatives Praktikum physikalischer Chemie an der TU Braunschweig*. Braunschweig : TU Braunschweig, 2012.
- McHale, G., Shirtcliffe, N.J. und Newton, M.I. 2004.** Contact-Angle Hysteresis on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*. 2004, Bd. 20, S. 10146-10149.
- McLachlan, A.D. 1963.** Retarded dispersion forces in dielectrics at finite temperatures. *Proc.Royal Soc. London*. 1963, S. 387-401.
- Meder, G. und Klein, R. 2011.** Geistern im Rollenoffsetdruck. *IPW*. 2011, Bde. 7-8, S. 10-17.
- Meissner, H.P. und Michaels, A.S. 1949.** Surface tension of pure liquids and liquid mixtures. *Ind.Eng.Chem.* 1949, Bd. 41, S. 2782.

- Middendorf, J. 2000.** Zur Beschreibung des kapillaren Flüssigkeitstransportes in Papier. Dissertation: Universität Chemnitz, 2000.
- Miletic, M., et al. 2010.** Identifikation relevanter Papiereigenschaften für Geistereffekte im Heatoffset durch umfassende messtechnische Papiercharakterisierung. *Wochenblatt für die Papierfabrikation*. 2010, Bd. 137, S. 22-29.
- Modaressi, H. und Garnier, G. 2001.** Effect of internal and surface sizing on the wetting and absorption properties of paper. *Paptac annual meeting*. 2001, Bd. 87, S. B 107-B118.
- Modaressi, H. 2002.** Mechanismen of wetting and absorption of water droplets on sized paper. *Langmuir*. 2002, Bd. 18, S. 642-649.
- Moura, M.J., Ferreira, P.J. und Figueiredo, M.M. 2002.** The use of mercury intrusion porosimetry to the characterization of eucalyptus wood, pulp and paper. *CIADICYP 2002 - congress*. s.l. : Iberoamerican congress pulp and paper research, 2002.
- Müller, U. 2008.** *Anorganische Strukturchemie*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2008.
- Nearing, M.A., Bradford, J.M. und Holtz, R.D. 1986.** Measurement of force vs. time relations for waterdrop impact. *Soil Sci. Soc. of America J.* 1986, Bd. 6, S. reprint.
- Neeharika, A. et al. 2007.** Effect of three phase contact topology on dynamic contact angles on heterogeneous surfaces. *Langmuir*. 2007, Bd. 23, S. 11673-11676.
- Nelson, R.A. 1977.** The determination of moisture transitions in cellulosic materials using differential scanning calorimetry. *J.Applied Polymer Sci.* 1977, Bd. 21, S. 645-654.
- Nguyen, H.V. 1985.** *Absorbency*. Amsterdam : Elsevier Science, 1985.
- Nissan, A. 1974.** *Lectures on fiber in paper science*. Atlanta : Tappi, 1974.
- Nissinen, V. 2012.** New low Impact coating technology. *Tappsa.co.za*. [Online] 2012. [Zitat vom: 1. 11 2012.]
- Okayama, T., Yoshinaga, N. und Take, Y. 1995.** Effect of recycling on wetting and liquid penetration of paper. *Proceedings Tappi coating conf.* 1995, S. 269-276.
- Oliver, J.F., Souza, E. und Hayes, R. 2002.** Application of ultrasonic and porometric techniques to measure liquid penetration in digital printing papers. *International Conference on Digital Printing Technologies*. 2002.
- Öner, D. und McCarthy, J. 2000.** Ultrahydrophobic Surfaces: effect of topography length scales on hydrophobicity. *Langmuir*. 2000. Bd. 16, S. 7777-7782.
- Optest. 2013.** [http://www.optest.com/KRK/Brochure\\_KRK\\_Bristow.pdf](http://www.optest.com/KRK/Brochure_KRK_Bristow.pdf). [Online] 2013. [Zitat vom: 25. 01 2013.]
- Ottersbach, J. 2008.** *Qualitätssicherung im Offsetdruck*. Haan-Gruiten : Europa-Lehrmittel, 2008.
- Owens, D.K. und Wendt, R.C. 1969.** Estimation of the surface free energy of polymers. *J.Appl.Polym.Sci.* 1969, Bd. 13, S. 1741-1747.
- Pasandideh-Fard, M., Chandra, S. und Mostaghimi, J. 2002.** On a three-dimensional volume tracking model of droplet impact and solidification. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*. 2002, Bd. Vol.45, 11.
- Pastusiak, R. 2003.** Charakterisierung von Zellstoffkomponenten. *Dissertation*. München : TU München, 2003.
- Paterson, A. et al. 1995.** Wetting on heterogenous surfaces. *Physical Review E*. s.l. : The American Physical Society, 1995. Bd. 51, S. 1291-1298.
- Peltonen, J. et al. 2004.** Topographical parameters for specifying a three dimensional surface. *Langmuir*. 2004, Bd. 20, S. 9428-9431.
- Pensold, S. 2006.** *Dimensionsstabilität*. s.l. : PTS, 2006. IW 060086.
- Pethica, B. 1977.** Contact angle Equilibrium. *J.Colloid Interface Sci.* 1977, Bd. 62, S. 567-569.
- Peykova, Y. et al. 2010.** The effect of surface roughness on adhesive properties of acrylate copolymers. *Int. J. of Adhesion & Adhesives*. 2010. Bd. 30, S. 245-254.
- Poincare, H. 1904.** *Wissenschaft und Hypothese*. Leipzig : s.n., 1904.

- Pollack, M.G., Fair, R.B. und Shenderov, A.D. 2000.** Electrowetting-based actuation of liquid droplets for microfluidic applications. *Applied Physics Let.* 2000, Bd. 77.
- Poon, C.Y. und Bhushan, B. 1995.** Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non contact optical profiler. *Wear.* 1995, Bd. 190, S. 76-88.
- Potter, J. 2011.** True to form, europeans homes the most of the world fastest paper an board machines. *PPI.* 2011, S. 33-35.
- Povpov, V.L. 2009.** *Kontaktmechanik und Reibung.* Berlin : Springer, 2009.
- Priest, C. et al. 2009.** Asymmetric wetting hysteresis on hydrophobic microstructured surfaces. *Langmuir.* 2009, Bd. 25, S. 5655-5660.
- Pristavok, R. 2006.** Analyse und Modellierung der Haftungsmechanismen bei der Beschichtung und Verklebung von Papierwerkstoffen. *Dissertation.* Freiberg : TU Freiberg, 2006.
- Pullmann, B. (ed). 1981.** *Intermolecular forces.* Dordrecht : Reidel, 1981.
- Quere, D. 2008.** Wetting and roughness. *Annual Review of Material Research.* 2008, Bd. 38, S. 71-99.
- Rabel, W. 1971.** Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack.* 1971, Bd. 77, S. 997-1005.
- Rafai, S., Bonn, D. und Boudaoud, A. 2004.** Spreading of non-newtonian fluids on hydrophilic surfaces. *J. of Fluid Mech.* 2004, Bd. 513, S. 77-85.
- Ralston, J. et al. 2008.** Effects of wetting from an experimentalpoint of view. *Annual Review of Material Research.* 2008, Bd. 38, S. 23-43.
- Rasche, M. 2005.** Gibt es einen Zusammenhang zwischen Benetzung und Haftung. *K-Zeitung.* 2005, Bd. 21, S. 38-39.
- Ravi, V., Jog, A. und Manglik, R.M. 2010.** Effects of Interfacial and viscous properties of liquids on drop spread dynamics. *Proccedings: ILASS 22 Annual Conference.* May 2010.
- Resch, P., Bauer, W. und Hirn, U. 2010.** Calendering effects on coating pore structure and ink setting behaviour. *Tappi Journal.* 2010, Bd. 9.
- Rosenberg, A. und Bückers, C. 1988.** *Wasseraufnahme des Bedruckstoffes während des Offset-Druckprozesses und deren Auswirkung.* s.l. : Fogra-Forschungsbericht, 1988. Nr. 3253.
- Roymech. 2012.** [http://www.roymech.co.uk/Useful\\_Tables/Tribology/co\\_of\\_friect.htm](http://www.roymech.co.uk/Useful_Tables/Tribology/co_of_friect.htm). [Online] 2012. [Zitat vom: 1. 11 2012.]
- Rozhkov, A., Prunet-Foch, B. und Vignes-Adler, M. 2006.** The influence of surfactants on impacting drops. *Physics of fluids Vol. 15*
- Rüger, B. 1999.** *Test und Schätztheorie.* München : Oldenbourg Verlag, 1999.
- Sadeghi, M. und Koutchakzadeh, G. 2007.** Swelling kinetics study of hydrolyzed carboxymethylcellulose-poly(sodiumacrylate-co-acrylamide)superabsorbent hydrogel with saltsensitive properties. *J.Sci I.A.U. (JSIAU).* 2007, Bd. 17, S. 19-27.
- Sahimi, M. 1995.** *Flow in porous media and fractured rock.* Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1995.
- Salbeck, J. 2009.** Vorlesung: Nanostrukturen auss chemischer Sicht. s.l. : Universität Kassel, 2009.
- Sampson, W.W. und Urquhart, S.J. 2006.** The contribution of out-of-plane pore dimensions to the pore size distribution of paper and stochastic fibrous materials. *N.N.* 2006.
- Scharnow, U. und Scharnow, R. 1990.** *Die Lüftung hygroskopischer Güter während des Seetransportes.* Rostock : VEB Deutfracht, 1990.
- Schoelkopf, J. 2002.** Observation ad Modelling of fluid Transport into porous paper coating structures. *Dissertation.* Plymouth : University of Plymouth, 2002.
- Schoelkopf, J., Gane, P.A.C. und Ridgway, C.J. 2003.** Pigment coating permeability. 2003. Copy from the authors.

- Schölkopf, J. und Gane, P. 2004.** The moment the ink contacts the surface. *Internationale Papier Wirtschaft*. 2004, S. T26-T32.
- Schulz, J., Peikert, A. und Papier, G. 2004.** Wolkigkeit im Raster - Analyse und Ansätze. *Wochenbl. für Papierfabr.* 2004, Bde. 3-4, S. 128-131.
- Seemann, R. et al. 2005.** Wetting morphologies at microstructured surfaces. *PNAS*. s.l. : National Academy of Sci. of the USA, 2005. Bd. 102, S. 1848-1852.
- Shamai, R. et al. 2008.** On electrowetting and its application. *Soft matter*. 2008, S. 38-45.
- Skowronski, J., de Groot, W. und Bousfield, D.W. 2012.** Ultrasonic systems for liquid absorption measurement. *TAPPI.org*. [Online] 2012. [Zitat vom: 19. 12 2012.]
- Skowronski, J., Gruener, G. und de Groot, W. 2004.** Ultrasonic system for liquid absorption measurement; Part 1+2. *Proceedings 58th Appita Annual Conference*. Canberra : s.n., 2004. S. 571-576.
- Somborn, R. 2006.** Spannung in der Grenzfläche. *Farbe & Lack*. 2006, S. 58-59.
- Spori, D.M. 2010.** Structural Influences on self-cleaning surfaces. *Dissertation*. Zürich : ETH Zürich, 2010.
- Spur, G. und Stöferle, T. 1981.** *Handbuch der Fertigungstechnik*. München; Wien : Karl Hanser, 1981.
- Starov, V.M. et al. 2002.** Spreading of liquid drops over saturated porous layers. *J. Of Colloid and Interface Science*. 2002, Bd. 246, S. 372-379.
- Starov, V.M., Zhdanov, S.A. und Velarde, M.G. 2002.** Spreading of liquid drops over thick porous layers. *Langmuir*. 2002, Bd. 18, S. 9744-9750.
- Stout, K.J. 2000.** *Developments of methods for characterization of roughness in three dimensions*. London : Penton Press, 2000.
- Stumm, D. 2007.** Untersuchungen zum chemischen Wasserrückhaltevermögen und zur Trocknungsfähigkeit von Papierstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rolle von chemischen Additiven. *Dissertation*. Darmstadt : TU-Darmstadt, 2007.
- Tadmor, R. und Yadav, P. 2008.** As-placed contact angles for sessile drops. *J. of Colloid and Interface Scie.* 2008, Bd. 317, S. 241-246.
- Tavana, H. 2011.** Contact angle measurement: General procedures and approaches. *Applied surface Thermodynamics*. s.l. : Taylor and Francis, 2011.
- Toivakka, M. 2003.** Numerical investigation of droplet impact spreading in spray coating of paper. s.l. : Spring Advanced Coating Fundamentals Symposium, 2003.
- Toivanen, T.P. et al. 2007.** Offset print quality of coated mechanical printing paper - Impact of surface structure. *23. PTS Streichereisymposium*. 2007. S. 36/1-36/22.
- Tölpel, A. 2004.** *Chemie und Physik der Milch*. Hamburg : Behr Verlag, 2004.
- Trimmel, M., Hirn, U. und Bauer, W. 2012.** A new Burnout test for wood containing papers. *Proceedings International Paper physics*. Stockholm : s.n., 2012.
- Tuckermann, R. 2006.** [http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC5-Grenzfl/Fluide\\_Grenzflaechen.pdf](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC5-Grenzfl/Fluide_Grenzflaechen.pdf). *Vorlesungsscript*. [Online] 2006. [Zitat vom: 1. 11 2012.]
- van Bahr, M., et al. 2001.** Spreading and penetration of Aqueous solutions and Water-Borne Inks in Contact with Paper and Model Substrates. s.l. : Pira, 2001, *Advances Printing Science and Technology*, Bd. Vol 27.
- van Oss, C.J., Chaudhury, M.K. und Good, R.J. 1988.** Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev.* 1988, Bd. 88, S. 927-941.
- van Oss, C.J., Chaudhury, M.K. und Good, R.J. 1987.** Monopolar surfaces. *Adv. Coll. Interfaces Sci.* 1987, Bd. 28, S. 35-64.
- Vojuckij, S.S. 1963.** *Autohesion and adhesion of high polymers*. New York : Wiley Interscience, 1963.
- Volk, W. 1970.** Überblick über die Glättemessverfahren. *Wochenbl. der Papierf.* 1970, Bd. 98, S. 45-51.

- Völkel, H.-G., et al. 1998.** Vermeidung von Produktionsstörungen bei der Papierherstellung. *Wochenblatt für die Papierfabrikation*. 1998, Bd. 126, S. 625-633.
- Wang, Z. und Koratkar, N. 2008.** Electrically controlled wetting and dewetting transition on silicon micro-pillar arrays. *Advanced Scie. Let.* 2008, S. 222-225.
- Wanske, M. und Grossmann, H. 2006.** Bewertung der Oberflächenstruktur von Druckpapieren unter Druck. *Wochenbl. für Papierf.* 2006, Bd. 19, S. 1109-1114.
- Wanske, M., Klein, R. und Großmann, H. 2006.** Bewertung der Oberflächenstruktur von Druckpapieren unter Druck. *Wochenblatt der Papierfabrikation*. 2006, Bd. 134, S. 1109-1114.
- Washburn, E.W. 1921.** Penetration of liquids into capillaries. *phys.rev.ser.2.* 1921, Bd. 17, S. 273.
- Washburn, E.W. 1921.** The dynamics of capillary flow. *Physical Rev.* 1921, Bd. 17, S. 273-283.
- Wedler, G. 1970.** *Adsorption - eine Einführung in die Physisorption und die Chemisorption*. Heidelberg : Verlag Chemie, 1970.
- Weigert, J. 1999.** Untersuchungen zur chemischen Modifizierung von Zellstoff zur Verminderung der Verhornungsneigung sowie zu den sich daraus ergebenden papiertechnologischen Eigenschaften. *Dissertation Fachbereich Chemie*. Darmstadt : s.n., 1999.
- Weijs, J.H. et al. 2011.** Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet. *physics.flu-dyn.* 18. feb 2011.
- Weisbrod, N. et al. 2009.** Effective Darcy-scale contact angles in porous media imbibing solutions of various surface tensions. *water resource research*. 2009, Bd. 45.
- Weise, U. und Paulapuro, H. 1996.** Der Zusammenhang zwischen Faserschrumpfung und Verhornung. *Das Papier*. 1996, Bd. 50, S. 328-333.
- Wenzel, N. 1936.** Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1936, Bd. 28, S. 988-994.
- Wheeler, A. 1951.** [Buchverf.] W.G. Frankenburg, V.I. Komaresky und E.K. Rideal. *Advances in Catalysis*. New York : Academic Press, 1951.
- Wind, E. 2011.** Untersuchungen der Ursache für kleinräumige Druckbildstörungen im Heatset Web offset Druck an ungestrichenen Papieren. *Dissertation TU Graz* 2011.
- Windhagen, K. 2012.** *Papier 2012 - Ein Leistungsbericht*. Bonn : VDP, 2012.
- Wu, S. 1973.** Polar and nonpolar interactions in adhesion. *J.Adhesion*. 1973, Bd. 5, S. 39-55.
- Wu, S. 1982.** *Polymer Interface and Adhesion*. New York : Marcel Dekker, 1982.
- Wygant, R.W., Pruett R.J. und Chen, C.Y. 1995.** *A review of techniques for characterizing paper coating surfaces, structures and printability*. Coating fundamentals Symposium Proceedings. Atlanta : Tappi Press, 1995. S. 85-91,
- Wyllie, M.R. und Gardner, G.H.F. 1958.** The generalized Kozeny-Carman equation its application to problems of multiphase flow in porous media. *World oil prod. Sect.* 1958, S. 210-228.
- Xia, D. et al. 2010.** Tailoring Anisotropic wetting properties on submicrometer-scale periodic grooved surfaces. *Langmuir*. 2010, Bd. 26, S. 2700-2706.
- Xiang, Y. und Bousfield, D.W. 2003.** Coating pore structure change after printing. *N.N. s.l. : TAPPI Coating Fundamentals* , 2003.
- Yang, H. und Deng, Y. 2008.** Preparation and physical properties of superhydrophobic papers. *J.of Colloid and Interf. Sci.* 2008, Bd. 325, S. 587-593.
- Young, T. 1805.** An essay on the cohesion of fluids. *Philos.Trans.R.Soc.London*. 1805, Bd. 95, S. 65.
- Zander, J. 2007.** *Einfluss der Rohpapiereigenschaften auf die Benetzbarkeit und die Weiterverarbeitung von Papier*. unveröff. Studienarbeit Darmstadt : TU, 2007.
- Zhmud, B.V., Tiberg, F. und Hallstenson, K. 2000.** Dynamics of Capillary Rise. 2000, Bd. 228, S. 263-269.

**Zismann, W.A. 1964.** Relation of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. [Buchverf.] N.N. *Contact angle, wettability and adhesion*. s.l. : Advanced Industrial Chemistry vol 43, 1964.

**Zürich, N.N. TU. 2012.** [www.structures.ethz.ch/education](http://www.structures.ethz.ch/education). [Online] 2012.

## 7.2. **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Fasernetzwerk in der Blattebene .....	3
Abbildung 2: Gestrichene Papieroberfläche .....	3
Abbildung 3: Entwicklung der Papiermaschinengeschwindigkeiten .....	5
Abbildung 4: Klassifizierung der Materialkombination Papierbeschichtung .....	10
Abbildung 5: Penetration in die Papierhohlräume .....	10
Abbildung 6: Darstellung der Zustandsänderung bei der Papierbeschichtung .....	11
Abbildung 7: Modell der Beschichtung in der Papierwertschöpfungskette .....	15
Abbildung 8: Definition Laminat .....	19
Abbildung 9: Übersicht über die molekularen Wechselwirkungskräfte .....	25
Abbildung 10: Modell zur Oberflächenspannung .....	27
Abbildung 11: Bildhafte Darstellung der Vektoren .....	29
Abbildung 12: Darstellung der kritischen Oberflächenspannung .....	34
Abbildung 13: Darstellung der Benetzbarkeit nach Gennes .....	39
Abbildung 14: Darstellung der Benetzung in der Topographie (Spori, 2010) .....	40
Abbildung 15: Modell der Elektrobenetzung (Dai, et al., 2008) .....	44
Abbildung 16: Druck ohne Coronabehandlung .....	44
Abbildung 17: Druck mit Coronabehandlung .....	44
Abbildung 18: Kontaktwinkel auf porösem Substrat (Starov, 2002) .....	48
Abbildung 19: Sorptionsisotherme von Papier (PTS, 2013) .....	66
Abbildung 20: Sorptionsisotherme in Abhängigkeit von der Temperatur (Fogra, 2012) .....	66
Abbildung 21: Flüssigkeitstransport in Baustoffen (Krus, 1995) .....	67
Abbildung 22: Modell Papier als Laminat .....	72
Abbildung 23: Lokale Druckfehler .....	73
Abbildung 24: PST schematische Darstellung (Boström, 2010) .....	81
Abbildung 25: Auswertung einer Probe bei 7,5 MPa nach 20 und 1000ms (Boström, 2010) .....	81
Abbildung 26: Darstellung der Auswertung mit dem Innowep .....	83
Abbildung 27: Schematische Abbildung des ACT .....	84
Abbildung 28: PEA Messprinzip .....	85
Abbildung 29: Musterfächer verschiedener Papiere mit Effektfarbe .....	86
Abbildung 30: DPM-Bildanalyse mit Beispielen .....	87
Abbildung 31: Vergleich von Messsystemen .....	89
Abbildung 32: Vergleich der Kontaktwinkel von Wasser .....	90
Abbildung 33: Oberflächenenergie mit Wasser + Ethylenglycol .....	90
Abbildung 34: Oberflächenenergie Wasser + DIM .....	90
Abbildung 35: Oberflächenenergie mit 3 Prüfflüssigkeiten .....	90
Abbildung 36: Vergleich von 3 und 4 Messflüssigkeiten .....	90
Abbildung 37: Wertberechnung einer Kontaktwinkelmessung mit unterschiedlichen Literaturdaten .....	91
Abbildung 38: Einfluss der Messflüssigkeitskombinationen auf unterschiedliche Substrate ..	92
Abbildung 39: Einfluss der Satinage auf das Ergebnis der Kontaktwinkelmessung .....	93
Abbildung 40: Satinage von Laborpapier .....	93
Abbildung 41: Einfluss der Messzeit auf die Ergebnisse .....	95
Abbildung 42: Dynamischer Verlauf der Oberflächenspannung .....	95
Abbildung 43: Dynamischer Verlauf des Kontaktwinkels bei verschiedenen Flüssigkeiten ..	96

Abbildung 44: Dynamischer Kontaktwinkel von Wasser auf verschiedenen Proben.....	96
Abbildung 45: Einfluss des Tropfenvolumens auf die Messung .....	96
Abbildung 46: Verschiebung der Grundlinie .....	97
Abbildung 47: Verschiebung der Grundlinie.....	98
Abbildung 48: Interpretation der Grundlinie .....	98
Abbildung 49: Volumenvergleich des Tropfens an einer Probenserie .....	98
Abbildung 50: Volumenentwicklung bei einer Messserie .....	99
Abbildung 51: Muster B.....	99
Abbildung 52: Muster A .....	99
Abbildung 53: Vergleich des Kontaktanteil nach 20 ms.....	101
Abbildung 54: Vergleich des Kontaktanteils nach 100 ms.....	102
Abbildung 55: Vergleich des Kontaktanteils nach 1000ms .....	102
Abbildung 56: PST Messung Kontaktfläche.....	102
Abbildung 57: Klassenverteilung nach 20 ms.....	103
Abbildung 58: Verteilung der Klassen nach 100 ms.....	103
Abbildung 59: Verteilung der Klassen nach 1000 ms.....	103
Abbildung 60: visuelle Rauigkeit.....	104
Abbildung 61: optische Rauigkeit.....	104
Abbildung 62: Vergleich mit PST; Flexo bei 100 ms .....	104
Abbildung 63: Klassenverteilung bezogen auf die Gesamtfläche (PST) .....	105
Abbildung 64: Klassenverteilung bezogen auf die Fehlfläche MA (PST).....	105
Abbildung 65: Auswertung der Steigung der Wasseraufnahme am ACT .....	106
Abbildung 66: Strukturwiderstand unter Druck (PST) .....	107
Abbildung 67: Vergleich der ACT und Handmessung Cobb <sub>60</sub> .....	107
Abbildung 68: Muster A - ACT Kurven .....	108
Abbildung 69: Muster A .....	108
Abbildung 70: Muster B.....	109
Abbildung 71: PEA Messung Signalauswertung.....	110
Abbildung 72: Intensität eines Musters über die Messbreite .....	110
Abbildung 73: Stukturgröße und Mottling Index.....	111
Abbildung 74: Messung von Laborpapier mit dem PDA .....	112
Abbildung 75: Luftblasen im Strich.....	112
Abbildung 76: Luftblasen im Strich- Betrachtung im Detail.....	113
Abbildung 77: Oberflächenenergie der Additivauftrags .....	119
Abbildung 78: Der dynamische Kontaktwinkel der Messreihe (PGX).....	119
Abbildung 79: Thermotransferpapier .....	120
Abbildung 80: Porzellan-Transferpapier.....	120
Abbildung 81: Additive für den Textiltransfer .....	120
Abbildung 82: Oberflächenenergie der Muster.....	121
Abbildung 83: Lokale Penetration Muster X.....	122
Abbildung 84: Lokale Penetration Muster A.....	122
Abbildung 85: Muster X .....	122
Abbildung 86: Muster A .....	122
Abbildung 87: Oberflächenenergie der Muster.....	124
Abbildung 88: dynamische Kontaktwinkel von Versuchsserie 1 .....	124
Abbildung 89: ACT Versuch B.....	125
Abbildung 90: dynamische Oberflächentopographie Versuchsserie 1, 20 ms.....	125
Abbildung 91: dynamische Oberflächentopographie Versuchsserie 1, 100 ms.....	125
Abbildung 92: dynamische Oberflächentopographie Versuchsserie 1, 1000ms.....	126
Abbildung 93: PEA-Analyse von Versuch 1 , 30s.....	126
Abbildung 94: PEA-Analyse von Versuch 1, 2 s.....	126

Abbildung 95: PEA Einzelauswertung Control.....	127
Abbildung 96: PEA-Einzelauswertung Muster B.....	127
Abbildung 97: Mottlingkurven PEA Control.....	127
Abbildung 98: Farbdichtemessung Flexodruck.....	127
Abbildung 99: Duckunruhe Control-Muster B.....	128
Abbildung 100: stat. Oberflächenspannung (Krüss).....	128
Abbildung 101: dynamische Oberflächenspannung (PGX).....	128
Abbildung 102: Dynamische Topographie (PST) Flexo 100ms.....	129
Abbildung 103: Dynamische Penetration (PEA).....	129
Abbildung 104: PEA Wasser + 5% Isopropanol.....	129
Abbildung 105: PEA Wasser.....	129
Abbildung 106: ACT Vergleichswerte der Versuchsserie 2.....	130
Abbildung 107: Farbdichte der Versuchsserie 2.....	130
Abbildung 108: Oberflächenenergie.....	130
Abbildung 109: PST- Klassenverteilung.....	130
Abbildung 110: PGX – dynamischer Kontaktwinkel.....	131
Abbildung 111: Benetzbarkeit mit Neocarminfarbe.....	131
Abbildung 112: Jodlösung – Stärketest.....	131
Abbildung 113: Oberflächenenergie der Muster.....	132
Abbildung 114: Oberflächenenergie von Folien.....	132
Abbildung 115: Temperatur/Zeit Diagramm.....	133
Abbildung 116: Siegeltemperatur von Additiven.....	133
Abbildung 117: Vergleich der Oberflächenenergie.....	133
Abbildung 118: Kontaktanteil PST 2,5 N/mm <sup>2</sup> ; 20 ms.....	134
Abbildung 119: Kontaktanteil PST 2,5 N/mm <sup>2</sup> 1000ms.....	134
Abbildung 120: PST 100 ms.....	134
Abbildung 121: PST 1000 ms.....	134
Abbildung 122: Oberflächenenergie der Muster.....	134
Abbildung 123: Dynamische Topographie der Muster.....	134
Abbildung 124: Missing dots der gedruckten Oberfläche 20fach vergrößert.....	135
Abbildung 125: DPM - Analyse der Druckpunkte.....	135
Abbildung 126: Oberflächenenergie.....	135
Abbildung 127: Dynamischer Kontaktwinkel (PGX).....	135
Abbildung 128: Entwicklung der Kontaktfläche (CA) bei 7,5 MPa in 20, 100 und 1000 ms.....	136
Abbildung 129: Mottling Index der Muster.....	136
Abbildung 130: PEA Messung.....	137
Abbildung 131: PEA Einzelkurven.....	137
Abbildung 132: PST Analyse 20 ms.....	137
Abbildung 133: PST Analyse 1000 ms.....	137
Abbildung 134: Kontaktwinkelmessung (PGX).....	137
Abbildung 135: ACT Messung.....	137
Abbildung 136: Oberflächenenergie.....	138
Abbildung 137: Darstellbarer Farbraum.....	139
Abbildung 138: Kontaktwinkel (Krüss) Oberseite.....	139
Abbildung 139: Kontaktwinkel (PGX), Oberseite.....	139
Abbildung 140: Volumen (PGX) Oberseite.....	140
Abbildung 141: Basis (PGX) Oberseite.....	140
Abbildung 142: Kontaktwinkel (PGX) Rückseite.....	140
Abbildung 143: Volumen (PGX), Rückseite.....	140

Abbildung 144: Mottling (PEA) Muster X, Oberseite.....	141
Abbildung 145: Mottling (PEA) Muster A, Oberseite.....	1401
Abbildung 146: Einzelkurven Wasser (PEA) Muster X.....	141
Abbildung 147: Einzelkurven Wasser (PEA) Muster A.....	141
Abbildung 148: Oberflächenenergie (Krüss).....	141
Abbildung 149: Kontaktwinkel (PGX).....	141
Abbildung 150: Basis (PGX).....	142
Abbildung 151: Klassenverteilung 20 ms (PST).....	142
Abbildung 152: Klassenverteilung 100ms (PST).....	142
Abbildung 153: Klassenverteilung 1000ms (PST).....	142
Abbildung 154: Kontaktanteil (PST) nach 20 ms.....	142
Abbildung 155: Kontaktanteil (PST) nach 1000 ms.....	142
Abbildung 156: Geistern im Bogenstapel (Fogra, 2012).....	143
Abbildung 157: Oberflächenenergie.....	144
Abbildung 158: dynamischer Kontaktwinkel.....	144
Abbildung 159: dynamisches Tropfenvolumen.....	144
Abbildung 160: dynamische Tropfenbreite.....	144
Abbildung 161: Muster A.....	144
Abbildung 162: Muster B.....	144
Abbildung 163: Muster C.....	144
Abbildung 164: ACT Messung von Muster A, B, C.....	145
Abbildung 165: Scoring-Profil.....	145
Abbildung 166: Muster A - Probedruck 140fach (DPM).....	146
Abbildung 167: Muster B - Probedruck 140fach (DPM).....	146
Abbildung 168: Oberflächenenergie (Krüss).....	146
Abbildung 169: Kontaktwinkel (PGX).....	146
Abbildung 170: Kontaktwinkel der einzelnen Flüssigkeiten (Krüss).....	147
Abbildung 171: Kontaktanteil PST 20 ms.....	147
Abbildung 172: Kontaktanteil PST 1000ms.....	147
Abbildung 173: Störungsbilder durch Wechselwirkungen 140-fach (DPM).....	147
Abbildung 174: Agglomerate im Druckbild 140-fach (DPM).....	148
Abbildung 175: Burn-out-test Muster X, A, B DPM 40 fach.....	148
Abbildung 176: Missing Dot Analyse (DPM), Muster B.....	149
Abbildung 177: Druckpunktanalyse, (DPM) Muster A.....	149
Abbildung 178: Mottling Index (PEA) Muster X.....	149
Abbildung 179: Mottling Index (PEA) Muster A.....	149
Abbildung 180: Mottling Index (PEA) Muster B.....	149
Abbildung 181: PEA Messung Muster A,B, X.....	150
Abbildung 182: Oberflächenenergie der Muster (Krüss mit W, DIM, GL).....	151
Abbildung 183: Vergleich von A und B mit dem PGX.....	151
Abbildung 184: Luftdurchlässigkeit nach ISO (PPS).....	151
Abbildung 185: PST Messung gravure 20 ms.....	151
Abbildung 186: PST gravure 1000ms.....	151
Abbildung 187: PST Kontaktanteil (9,8 MPa; 100 ms).....	152
Abbildung 188: Kontaktanteil bei 1000ms.....	152
Abbildung 189: Scoring-Profil.....	152
Abbildung 190: Oberflächenenergie (Krüss).....	153
Abbildung 191: Klassenaufteilung im PST.....	153
Abbildung 192: Abdeckung Muster A (DPM-UV –Licht).....	153
Abbildung 193: Abdeckung Muster B.....	153

Abbildung 194: Mottling Index Muster A .....	154
Abbildung 195: Mottling Index Muster B.....	154
Abbildung 196: Mottling Index Muster C.....	154
Abbildung 197: Muster A im Maschinendruck .....	154
Abbildung 198: Muster B im Maschinendruck.....	154
Abbildung 199: Modell der Stapelbildung am Querschneider.....	155
Abbildung 200: BYK Scheuertester PB 5005.....	156
Abbildung 201: Markierungsempfindlichkeit von Papier bei der Glanzentwicklung (Bürste).....	156
Abbildung 202: Tropfenspreitung vor und nach der Glanzstellenerzeugung .....	157
Abbildung 203: Muster A Labordruck.....	157
Abbildung 204: Muster B – Labordruck.....	157
Abbildung 205: Photo der gedruckten Muster .....	158
Abbildung 206: Oberflächenenergie (Krüss).....	159
Abbildung 207: Oberflächenenergie(Krüss).....	159
Abbildung 208: Kontaktwinkel (PGX).....	159
Abbildung 209: Kontaktwinkel (PGX).....	159
Abbildung 210: PST 100 ms.....	160
Abbildung 211: PST 100 ms.....	160
Abbildung 212: ACT Messung .....	160
Abbildung 213: Luftdurchlässigkeit nach Gurley .....	160
Abbildung 214: PEA Messung 2 sec Muster A-D.....	161
Abbildung 215: PEA Messung 2 sec Muster V-Z.....	161
Abbildung 216 PEA Messung 30 sec Muster A-D.....	161
Abbildung 217: PEA Messung 30 sec Muster V-Z.....	161
Abbildung 218: Musterset 1.....	162
Abbildung 219: Musterset 2.....	162
Abbildung 220: Musterset 3.....	162
Abbildung 221: Musterset 4.....	162
Abbildung 222: Zeitliche Betrachtung der Kartonoberfläche über 5 Monate.....	163
Abbildung 223: graphische Papiere Delamination.....	164
Abbildung 224: Faltschachtel Delamination.....	164
Abbildung 225: Festigkeitsverlust durch Feuchtigkeit (Nissinen, 2012).....	165
Abbildung 226: Einflussparameter auf die Benetzbarkeit der Oberfläche.....	169
Abbildung 227: Modell der wesentlichen Einflussfaktoren.....	172

## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Übersicht über ausgewählte Druckverfahren .....	9
Tabelle 2: Verwendete Flüssigkeiten in der Papierbeschichtung und in der Papierverarbeitung .....	11
Tabelle 3: Fehlerbeschreibungen bei der Beschichtung.....	13
Tabelle 4: Additive in der Strichrezeptur .....	14
Tabelle 5: Gestaltabweichung in der Oberfläche nach DIN 4760/4768 .....	20
Tabelle 6: Optische Topographiemessverfahren (Klein, et al., 2009) (Wygant).....	21
Tabelle 7: Bindungsenergien verschiedener atomarer und molekularer Bindungen .....	25
Tabelle 8: Einteilung der Poren nach IUPAC- Norm (Müller, 2008).....	49
Tabelle 9: Technologische Einflüsse auf die Poren .....	51
Tabelle 10: Übersicht über die Messverfahren.....	77
Tabelle 11: Darstellung der Messparameter und Messbereich .....	88
Tabelle 12: Vergleich von Flüssigkeitskombinationen.....	92
Tabelle 13: Scoring für die verwendeten Messgeräte .....	115
Tabelle 14: Streichfarbenrezeptur in Anteilen .....	123

### 7.3. Liste der verwendeten Formelzeichen

- $\mu$  = Reibungskoeffizient [ ]
- $\gamma$  = Oberflächenspannung [N/m]
- $\gamma_{ff}$  = Oberflächenenergie an der Phasengrenze Fest/Flüssig [J]
- $\gamma_{fg}$  = Oberflächenenergie an der Phasengrenze Fest/Gasförmig [J]
- $\gamma_{flg}$  = Oberflächenenergie an der Phasengrenze Flüssig/Gasförmig [J]
- $\gamma_{fl}$  = Oberflächenspannung einer Flüssigkeit [N/m]
- $\gamma^d$  = Oberflächenenergie der disperse Wechselwirkung (London) [J]
- $\gamma^p$  = Oberflächenenergie der polare Wechselwirkung [J]
- $\gamma^h$  = Oberflächenenergie der Wechselwirkung aus Wasserstoffbrückenbindungen [J]
- $\gamma^i$  = Oberflächenenergie der Wechselwirkung durch permanente Dipole [J]
- $\gamma^{ab}$  = Oberflächenenergie der Wechselwirkung aus Lewis- Säure/Base Interaktionen [J]
- $\gamma^0$  = Oberflächenenergie der sonstigen Wechselwirkungen [J]
- $\gamma^{LW}$  = Oberflächenenergie nach Lifschitz – van der Waals [J]
- $\Theta$  = Kontaktwinkel [°]
- $\Theta^{CB}$  = Kontaktwinkel nach Cassie-Baxter [°]
- $\varepsilon$  = Porosität = offene Porenfläche [ ]
- $\sigma$  = Befüllgrad [%]
- $\Psi$  = Linienspannung [N]
- $\Phi$  = Wechselwirkungsfaktor [ ]
- $\rho$  = Dichte [kg/m<sup>3</sup>]
- $v$  = Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
- $\eta$  = Dynamische Viskosität [Ns/m<sup>2</sup>]
- $A$  = Fläche [m<sup>2</sup>]
- $A_C$  = gekrümmte Fläche des Tropfens [m<sup>2</sup>]
- $A_f$  = Tropfenfläche [m<sup>2</sup>]
- $A_p$  = Spezifische innere Porenfläche [m<sup>2</sup>]
- $B$  = Gewicht [kg]
- $c$  = Konzentration [kg/m<sup>3</sup>]
- $C_e$  = elektrische Ladung pro Fläche [C]
- $D_f$  = Fraktale Dimension [ ]
- $D_F$  = Diffusionskoeffizient [ ]
- $D$  = Durchmesser [m]
- $D_p$  = mittlere Porengröße [m]
- $f$  = Frequenzspektrum der Oberflächenrauheit [μm]
- $F$  = freie Energie [J]
- $F_N$  = Normalkraft [N]
- $F_R$  = Reibungskraft [N]
- $g$  = Gravitationskraft [m/s<sup>2</sup>]
- $G$  = Amplitudenskalierung der Oberfläche [μm]
- $G$  = Gibbs'sche spezifische freie Oberflächenenergie [J]
- $h$  = Höhe [m]
- $I$  = Ionogenität [ ]
- $J$  = Teilstromdichte [kg/m<sup>3</sup>]
- $K$  = Korrekturfaktoren [ ]
- $k_E$  = Eötvös Konstante [J/Kmol]
- $K_W$  = Korrekturfaktor für die Oberflächenrauigkeit nach Wenzel [ ]
- $k_f$  = Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]

$K$  = Summe der Strömungswiderstände oder Permeationswiderstand oder Permeabilität [ $m^2$ ]  
 $\Delta p$  = hydraulische Druckdifferenz [ $N/m^2$ ]  
 $L$  = Länge [ $m$ ]  
 $N_p$  = Anzahl der Poren [ $1/m^2$ ]  
 $N_A$  = Avogadrokonstante [ $1/mol$ ]  
 $p$  = Druck [ $N/m^2$ ]  
 $p_K$  = Kapillardruck [ $N/m^2$ ]  
 $p_e$  = Äussere Druck auf die Kapillare [ $N/m^2$ ]  
 $P$  = Partialdruck [ $N/m^2$ ]  
 $P_{spreit}$  = Spreitungsdruck [ $Nm$ ]  
 $P_t$  = Profilverlauf [ $\mu m$ ]  
 $Q_{eq}$  = äquivalente Wasseraufnahme [ $g/m^3$ ]  
 $Q$  = Fließrate oder Durchflussmenge [ $m^3/s$ ]  
 $Re$  = Reynoldszahl [ ]  
 $S_c$  = Spreitungsdruck [ $Nm$ ]  
 $S$  = Spreitungsfaktor [ $Nm$ ]  
 $T_K$  = Temperatur in Kelvin [ $K$ ]  
 $T^*$  = Temperatur – Korrekturglied [ ]  
 $V$  = Volumen [ $m^3$ ]  
 $V_c$  = elektrische Spannung/Fläche [ $V/m^2$ ]  
 $V_M$  = Molvolumen [ $m^3/mol$ ]  
 $V_p$  = Porenvolumen [ $m^3$ ]  
 $W$  = Arbeit [ $Nm$ ]  
 $W_A$  = reversible Adhäsionsarbeit [ $Nm$ ]  
 $W_{AD}$  = Adhäsionsarbeit [ $Nm$ ]  
 $We$  = Weberzahl [ ]  
 $W_{KO}$  = Kohäsionsarbeit [ $Nm$ ]  
 $x$  = Weglänge [ $m$ ]

## 7.4. Liste der Veröffentlichungen und Vorträge

<u>Vortrag</u> BTG conference:		
„Aktuelle Streichfarbenkonzeption und Störanalyse an zwei Kartonmaschinen“		2006
<u>Veröffentlichung:</u> „Bright prospects for paper“	ipw	5/2007
<u>Veröffentlichung:</u> „Die Entwicklung der Papieroberfläche – Verbesserungspotenziale nutzen“	WfP	09/2007
<u>Veröffentlichung:</u> „Wetting processes and their significance in paper production“ Professional Papermaking Wochenblatt für Papierfabrikation		10/2008
<u>Vortrag</u> BTG conference: „Charakterisierung der Papieroberfläche“		2008
<u>Poster:</u> TAPPI Coating Fundamentals: Characterisation of paper surface		2008
<u>Veröffentlichung:</u> „Interfacial chemistry in paper and surface development“	ipw	05/2008
<u>Veröffentlichung:</u> „How paper manufacturers and paper processors get along brilliantly“	ipw	10/2008
<u>Veröffentlichung:</u> „New understanding of the paper surface development“	ipw	09/2009
<u>Vortrag</u> TAPPI Japan: „Interfacial chemistry for paper coatings“		10/2009
<u>Vortrag- Workshop</u> Broby Grafiska: „Vorhersagbarkeit der Bedruckbarkeit“		10/2010
<u>Veröffentlichung:</u> „Für vorhersagbare Druckergebnisse“ – Paperazzo		06/2010
<u>Poster</u> TAPPI Coating Fundamentals: „Control Interfacial properties in paper surface“		2010
<u>Vortrag</u> PTS-Symposium Papier und Bedruckbarkeit „Neue Lösungsansätze für die Beschreibung und Kontrolle von Uniformität bei Papier“		11/2010
<u>Veröffentlichung:</u> „New advances in quality control lead to superior printability“ World Pulp & Paper		2011
<u>Vortrag:</u> TAPPI Special paper: „Aspects of surface energy and liquid acceptance for paper coating and printing“		12/2011
<u>Vortrag:</u> TAPPI Coating Fundamentals: „Contact angle and related measurements“		9/2012
<u>Vortrag:</u> BTG conference: „Delamination im Offsetdruck bei höheren Flächengewichten“		10/2012
<u>Veröffentlichung:</u> „Agglomerates in paper coatings“ – ipw		10/2012
<u>Vortrag</u> Arbeitskreis VDP – „Wasseraufnahme und Delamination von Karton“		11/2012
<u>Vortrag</u> CCCD Darmstadt: „Charakterisierung der Papieroberfläche „		05/2014