

Ermittlung der z-Gradienten organischer Additive in Papier

Jens Berger

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

am Institut für Holzwissenschaften des Departments Biologie

der Fakultät für Mathematik, Informatik und

Naturwissenschaften an der Universität Hamburg

Hamburg, 2024

Gutachter:

Prof. Dr. Bodo Saake
Universität Hamburg
Institut für Holzwissenschaften
Abteilung Holzchemie
Haidkrugsweg 1
22885 Barsbüttel-Willinghusen

Prof. Dr. Andreas Krause
Johann Heinrich von Thünen-Institut
Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei
Institut für Holzforschung
Leuschnerstraße 91
21031 Hamburg

Disputationstermin: 05.04.2024

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Holzwissenschaften der Universität Hamburg in der Abteilung Holzchemie. Die Untersuchungen begannen im Rahmen des Kooperationsprojektes „Ermittlung der Z-Gradienten der Konzentrationen an organischen Komponenten und festigkeitsrelevanten Strukturmerkmalen von Papier und Karton und deren Einflüsse auf wesentliche Papiereigenschaften“, gefördert durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (Förderkennzeichen: IGF-16810 BG).

Mein herzlicher Dank gilt Herrn PD. Dr. habil. Jürgen Odermatt (†) für die Anleitung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Bodo Saake für die weitere Anleitung sowie für die Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Holzwissenschaften der Universität Hamburg und des Thünen Instituts sowie den studentischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, die im Projekt mitgearbeitet haben, für ihre Unterstützung. Insbesondere Frau Birte Buske, Frau Cornelia Hamann, Frau Inge Stichweh und Herrn Patrick Eidam bin ich dankbar für die Unterstützung im experimentellen Bereich, stellvertretend für alle, die hier nicht namentlich genannt sind.

Allen, mit denen ich in dieser Zeit das Büro geteilt habe, möchte ich sagen: Es war nett mit euch.

Bei Frau Astrid Stilke von der Fachbibliothek bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Beschaffung der Literatur.

Der größte Dank gebührt meiner Familie.

Kurzfassung

Bei der Herstellung und Veredelung von Papier werden viele unterschiedliche Komponenten wie Faserstoffe, Füllstoffe sowie Additive eingesetzt. Neben der Verteilung der Papierkomponenten in der Blattebene beeinflussen die Verteilungen in z-Richtung maßgeblich wichtige Papiereigenschaften oder auch das Ergebnis beim Streichen von Papier. Um diese Verteilungen bei der Papierherstellung gezielt beeinflussen zu können, ist es wichtig, die Einflüsse auf die Verteilungen zu kennen. Viele Methoden zur Untersuchung der z-Verteilungen organischer Papierkomponenten haben Limitationen, wie mikroskopische Methoden, die zwar teilweise eine hohe Auflösung aufweisen, gleichzeitig aber keinen repräsentativen Bereich untersuchen. Häufig bedarf es zudem einer aufwendigen Probenvorbereitung, die teilweise die Verteilung der Komponenten im Papier beeinflussen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Methoden entwickelt, mit denen anhand repräsentativer Papierflächen definierte z-Positionen qualitativ und quantitativ untersucht werden können, um so die z-Verteilungen organischer Papierkomponenten zu ermitteln. Dies wird über die Analyse mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) von oberflächenparallelen Mikrotomschnitten des Papiers realisiert.

Zur artefaktfreien Probenbearbeitung dient die entwickelte Methode mit Eis als Einbettmedium für die anschließende Präparation der Parallelschnitte im Kryomikrotom. Die Zunahme der Dicke des Papiers bei der Benetzung sollen selbst entwickelte Einbettvorrichtungen verhindern. Die in Eis eingebetteten Papiere werden anschließend mittels Kryomikrotom geschnitten. Die untersuchte Probengröße von 10 mm x 10 mm wird als repräsentativ angesehen. Die Methodenentwicklung beinhaltet neben der Probenpräparation auch die Analytik mittels Py-GC/MS. Hierbei werden Quantifizierungsmethoden für die Additive, Styrol-Butadien-Latices, Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA), Alkylketendimer (AKD) und Zink-Salicylat entwickelt. Die Frage, ob die Probenpräparation mittels Kryomikrotomie zu Artefakten führt, wird an Beispielen geprüft, bei denen der Schnittbeginn jeweils von der Oberseite und der Siebseite erfolgt. Die z-Profile des Strichbindemittels weisen dabei keine Hinweise auf einen Einfluss des Schnittbeginns auf.

Die entwickelte Methode ermöglicht, den Einfluss von Produktionsparametern auf die z-Profile und die resultierenden Papiereigenschaften zu bestimmen. So kann bei gestrichenen Papieren der Einfluss der Streichrohapiere auf die Penetration der Streichfarbe gezeigt werden. Dies beinhaltet den Einfluss von Filmpressenaufträgen der Basispapiere oder deren Porosität. Zudem lassen sich in den z-Profilen des SB-Latex beispielsweise Unterschiede zwischen dem Rand und der Mitte derselben Papierbahn ermitteln. Bei den Mittellagen eines Selbstdurchschreibepapiers bewirkt die Modifikation der Herstellungsparameter deutliche Unterschiede in den z-Profilen des Zink-Salicylat-haltigen Additivs der Farbnehmerseite. Bei einem Faltschachtelkarton mit rund 390 µm Dicke werden einerseits die z-Gradienten des Strichbindemittels ermittelt und andererseits über Lignin- und Kohlenhydrat-Pyrolyseprodukte unterschiedliche Faserstoff-Zusammensetzungen in verschiedenen Lagen des Kartons nachgewiesen. Bei zwei ASA-geleimten Papieren kann die Analyse einen z-Gradienten steigender ASA-Gehalte von der Ober- zur Unterseite der Papiere nachweisen.

Die Methode mittels Py-GC/MS erlaubt eine genaue Quantifizierung und weitergehende Charakterisierung der eingesetzten organischen Additive. Die Py-GC/MS ermöglicht zudem auch die direkte Analyse kovalent gebundener Additive oder auch polymerer Additive, ohne dass weitere Probenvorbereitungsschritte wie Extraktionen und/oder Hydrolysen nötig werden.

Abstract

Paper production and finishing involves the use of various components, including fibres, fillers and additives. In addition to the distribution of the paper components in the sheet plane, the distribution in the z-direction has a significant influence on important paper properties or the result when coating the paper. In order to influence these distributions during papermaking, it is essential to understand the factors that influence them. Several methods are available to analyse the z-distribution of organic paper components. However, some of these methods have limitations. For example, microscopic methods may have high resolution but may not examine a representative area. In addition, complex sample preparation is often required, which can sometimes affect the distribution of components in the paper.

This work develops methods for qualitative and quantitative analysis of defined z-positions using representative paper areas to determine the z-distributions of organic paper components. The analysis is performed by examining surface-parallel microtome sections of the paper using pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). In order to achieve artefact-free sample processing, the developed method uses ice as an embedding medium for the subsequent preparation of parallel sections in the cryomicrotome (cryostat). Newly developed embedding devices are used to avoid an increase in paper thickness during wetting. The papers are then sectioned using a cryostat. The analysed sample size of 10 mm x 10 mm is considered representative. In addition to sample preparation, method development includes analysis using Py-GC/MS. Quantification methods are being developed for the additives styrene-butadiene (SB) latices, alkenyl succinic anhydride (ASA), alkyl ketene dimer (AKD) and zinc salicylate. This paper investigates whether artefacts are introduced by sample preparation using cryomicrotomy. In the examples presented, the section was started from the top and from the wire side. The z-profiles of the coating binder show no evidence of influence from the start of the sectioning.

The method developed makes it possible to determine the influence of production parameters on the z-profiles and the resulting paper properties. In the case of coated papers, it can demonstrate the effect of the coating base papers on the penetration of the coating colour, including the effect of the film press application of the base papers or their porosity. SB-Latex z-profiles can also be used to determine differences between the edge and centre of the paper machine for the same paper web. The manufacturing parameters have a significant effect on the z-profiles of the zinc salicylate additive on the colour acceptor side in the centre layers of a carbonless paper. The z-profiles of the coating binder are determined for a folding boxboard with a thickness of about 390 μm . In addition, different fibre compositions in different layers of the board are detected via lignin and carbohydrate pyrolysis products. For two ASA papers, the analysis shows a z-gradient of increasing ASA content from top to bottom.

The Py-GC/MS method allows precise quantification and characterisation of the organic additives used. It also allows direct analysis of covalently bound or polymeric additives without the need for additional sample preparation steps such as extraction or hydrolysis.

Inhalt

| | |
|--|-----|
| Abkürzungen und Einheiten | XII |
| Abbildungen | XVI |
| Tabellen | XXV |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Allgemeiner Teil | 3 |
| 2.1 Papier | 3 |
| 2.2 Entwicklung von Rohstoffeinsatz und Produktion | 3 |
| 2.2.1 Produktion | 3 |
| 2.2.2 Rohstoffeinsatz | 6 |
| 2.3 Anorganische Komponenten | 8 |
| 2.3.1 Füllstoffe und Streichpigmente | 8 |
| 2.4 Papieradditive | 10 |
| 2.4.1 Prozess-Hilfsstoffe, Prozess-Chemikalien | 11 |
| 2.4.1.1 Retentionsmittel | 11 |
| 2.4.2 Funktionelle Hilfsstoffe – Funktionelle Papieradditive | 13 |
| 2.4.2.1 Festigkeitssteigernde Additive | 13 |
| 2.4.2.1.1 Formaldehydharze | 14 |
| 2.4.2.1.2 Polyamidamin-Epichlorhydrinharze | 14 |
| 2.4.2.1.3 Polyelektrolyte | 16 |
| 2.4.2.1.4 Aldehyde | 17 |
| 2.4.2.1.5 Aldehyd-modifizierte Polymere | 18 |
| 2.4.2.1.6 Sonstige festigkeitssteigernde Additive | 19 |
| 2.4.2.2 Leimungsmittel | 20 |
| 2.4.2.2.1 Widerstand gegenüber wässrigen Medien | 21 |
| 2.4.2.2.2 AKD – Alkyketendimere | 22 |
| 2.4.2.2.3 ASA und weitere Bernsteinsäureanhydride | 24 |
| 2.4.2.2.4 Fettsäuren und Fettsäurederivate | 26 |
| 2.4.2.2.5 Synthetische Polymere für die Oberflächenleimung | 27 |
| 2.4.2.2.6 Fluorierte Additive – Widerstand gegen hydrophobe Medien | 31 |
| 2.4.2.3 Stärke | 32 |
| 2.4.3 Streichfarbenkomponenten | 35 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 2.4.3.1 | Bindemittel | 39 |
| 2.4.3.1.1 | Latices..... | 40 |
| 2.4.3.1.2 | Wasserlösliche Bindemittel | 43 |
| 2.4.3.2 | Weitere Additive und Bestandteile in Streichfarben | 44 |
| 2.4.3.2.1 | Optische Aufheller..... | 44 |
| 2.4.3.2.2 | Additive in Selbstdurchschreibepapieren | 45 |
| 2.5 | Verteilung der Papierkomponenten und deren Analytik | 47 |
| 2.5.1 | Analyse der Papieroberfläche | 47 |
| 2.5.2 | Oberflächenparallele Probenpräparation und Analyse von Papierschichten.... | 47 |
| 2.5.3 | Analyse an Querschnitten und konfokale Methoden | 49 |
| 2.5.4 | Infrarot- und Raman-Spektroskopie | 51 |
| 2.5.5 | Gaschromatographie/Massenspektrometrie-basierte Methoden | 53 |
| 2.5.5.1 | Analytische Pyrolyse-GC/MS..... | 54 |
| 2.5.5.1.1 | Analyse von Additiven..... | 55 |
| 2.5.5.1.2 | Verteilung in z-Richtung..... | 58 |
| 3 | Experimenteller Teil..... | 62 |
| 3.1 | Material | 62 |
| 3.1.1 | Papier..... | 62 |
| 3.1.2 | Additive und andere Komponenten..... | 64 |
| 3.1.2.1 | Bindemittel SB | 64 |
| 3.1.2.1.1 | Streichfarben und -komponenten zu SB1 | 64 |
| 3.1.2.2 | Farbentwickler ZS..... | 65 |
| 3.1.2.3 | Leimungsmittel ASA und AKD | 65 |
| 3.1.2.4 | Glyoxal..... | 65 |
| 3.2 | Physikalische Eigenschaften | 65 |
| 3.2.1 | Feststoffbestimmung, Trockengehalt | 65 |
| 3.2.1.1 | Trockengehalt von Papier | 65 |
| 3.2.1.2 | Trockengehalt von Latex und anderen Additiven in wässrigen Medien | 65 |
| 3.2.2 | Verwendete Waagen | 65 |
| 3.2.3 | Bestimmung der Papierdicke | 66 |
| 3.2.4 | Papierprüfung | 66 |
| 3.2.4.1 | Festigkeitsmessungen | 66 |
| 3.2.4.2 | Optische Eigenschaften | 66 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 3.3 | Probenherstellung durch Spalttechniken..... | 67 |
| 3.3.1 | Mikrotomie | 67 |
| 3.3.1.1 | Kryomikrotomie | 67 |
| 3.3.1.1.1 | Mikrotomeinstellungen | 67 |
| 3.3.1.2 | Einbettung für Kryomikrotomie..... | 68 |
| 3.3.1.2.1 | Einbettungsvorgang | 68 |
| 3.3.1.2.2 | Nachbehandlung der Schnitte..... | 68 |
| 3.3.1.3 | Verfestigen der Papierstruktur durch Glyoxal | 68 |
| 3.3.2 | Fräsen..... | 70 |
| 3.3.2.1 | Surface-Grinder | 70 |
| 3.4 | Analytik..... | 70 |
| 3.4.1 | Pyrolyse-GC/MS | 70 |
| 3.4.1.1 | Analyseparameter..... | 70 |
| 3.4.1.1.1 | Pyrolyse (Py)..... | 71 |
| 3.4.1.1.2 | Gaschromatograph (GC)..... | 71 |
| 3.4.1.1.3 | Massenspektrometer (MS)..... | 71 |
| 3.4.1.2 | Probenvorbereitung | 71 |
| 3.4.1.2.1 | Repräsentatives Probenmaterial..... | 71 |
| 3.4.1.2.2 | Homogenisierung..... | 72 |
| 3.4.1.3 | Quantifizierungsmethode | 72 |
| 3.4.1.3.1 | Externe Kalibrierung | 73 |
| 3.4.1.3.2 | Quantifizierungsmessungen..... | 74 |
| 3.5 | Daten/Auswertung | 74 |
| 3.5.1 | Auswertung der GC/MS-Daten | 74 |
| 3.5.1.1 | MS-SIM-Tools: FSI-Modul | 74 |
| 3.5.1.2 | MS-SIM-Tools: CSM-Modul | 75 |
| 3.5.1.3 | MS-SIM-Tools: ICQ-Modul..... | 75 |
| 3.5.1.3.1 | Auswahl und Kontrolle der Peaks | 75 |
| 3.5.1.3.2 | Ermittlung der Peakflächen..... | 76 |
| 3.5.1.4 | Quantifizierungsberechnungen | 77 |
| 3.5.1.5 | Überprüfung der Kalibrierung..... | 79 |
| 3.5.1.5.1 | Bestimmtheitsmaß | 79 |
| 3.5.1.5.2 | Linearität – Anpassungstest nach Mandel | 79 |
| 3.5.1.5.3 | Konstant-systematische Abweichungen | 80 |
| 3.5.1.6 | Darstellung der Peakflächen von Kohlenhydrat- und Lignin-Pyrolyseprodukten..... | 81 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 82 |
| 4.1 | Entwicklung der Methode zur Ermittlung von z-Profilen | 82 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 4.1.1 | Probenvorbereitung | 82 |
| 4.1.1.1 | Auswahl des Probenmaterials..... | 82 |
| 4.1.1.1.1 | Aufteilung des Papierbogens in quadratisches Raster..... | 82 |
| 4.1.1.1.2 | Dickenschablone für Einbettvorrichtung 1..... | 82 |
| 4.1.1.1.3 | Auswahl der Proben..... | 83 |
| 4.1.1.2 | Einbettung der Proben in Eis | 84 |
| 4.1.1.2.1 | Einbettvorrichtung 1 für die Einbettung in Eis | 84 |
| 4.1.1.2.2 | Entwicklung einer neuen Einbettvorrichtung für die Einbettung in Eis | 86 |
| 4.1.1.2.3 | Vorbereitung des Probenmaterials für Einbettung | 89 |
| 4.1.1.3 | Kryomikrotomie | 89 |
| 4.1.1.3.1 | Präparation/Schneiden der Proben..... | 90 |
| 4.1.1.3.2 | Anschneiden der Probe | 91 |
| 4.1.1.3.3 | Handling der Schnitte..... | 92 |
| 4.1.1.4 | Verfestigung von Papieren durch Imprägnierung mit Glyoxal | 92 |
| 4.1.1.4.1 | Glyoxal-behandeltes Kopierpapier GLX-T0..... | 93 |
| 4.1.1.4.2 | Glyoxal-behandeltes Etikettenpapier SB3-F1 | 96 |
| 4.1.1.4.3 | Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus..... | 96 |
| 4.1.1.5 | (Surface-Grinder)..... | 97 |
| 4.1.2 | Entwicklung und Optimierung von Quantifizierungsmethoden..... | 97 |
| 4.1.2.1 | Herstellung von Kalibrierproben..... | 98 |
| 4.1.2.1.1 | Kalibrierungen mit SB-Latices – Standard Methode | 99 |
| 4.1.2.1.2 | Kalibrierungen mit SB-Latex 1 und weiteren Additiven | 100 |
| 4.1.2.1.3 | Kalibrierung des Zink-Salicylat-haltigen Additivs..... | 101 |
| 4.1.2.1.4 | Kalibrierungen mit Leimungsmittel ASA..... | 102 |
| 4.1.2.1.5 | Kalibrierungen mit Leimungsmittel AKD..... | 102 |
| 4.1.2.1.6 | Kalibrierungen mit Glyoxal und weiteren Additiven | 103 |
| 4.1.2.2 | GC/MS-Methoden - Spezifische Methoden-Parameter/Optimierung | 103 |
| 4.1.2.2.1 | Quantifizierung von SB-Latex | 106 |
| 4.1.2.2.2 | Quantifizierung des Zink-Salicylat-haltigen Additivs..... | 113 |
| 4.1.2.2.3 | Quantifizierung von ASA..... | 117 |
| 4.1.2.2.4 | Quantifizierung von AKD..... | 121 |
| 4.1.2.2.5 | Quantifizierung von Glyoxal | 123 |
| 4.1.3 | Auswertung und Berechnungen..... | 125 |
| 4.1.3.1 | Normierung der Papierdicke | 125 |
| 4.2 | Ermittlung der z-Profile für verschiedene Papiere | 126 |
| 4.2.1 | Z-Profile von Styrol-Butadien-Latex SB1 und Alkylketendimer AKD..... | 126 |
| 4.2.1.1 | Kalibrierungen..... | 127 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 4.2.1.1.1 | Kalibrierungen mit SB-Latex SB1 für Proben mit den Rohpapieren SB1-A0 und SB1-B0 | 127 |
| 4.2.1.1.2 | Kalibrierung mit Leimungsmittel AKD und SB-Latex SB1 auf Zellstoff AKD-N0 für Proben mit den Rohpapieren SB1-A0 und -B0 | 130 |
| 4.2.1.1.3 | Kalibrierungen mit SB-Latex SB1 zur Untersuchung von Matrix-Effekten..... | 131 |
| 4.2.1.2 | Z-Profile beidseitig, mehrfach gestrichener Papiere mit symmetrischem Aufbau: Papiere SB1-A1 bis -A3 und SB1-B1 bis -B2..... | 137 |
| 4.2.1.2.1 | Papier SB1-A1 | 137 |
| 4.2.1.2.2 | Papier SB1-A1 – Präparation mittels Surface-Grinder..... | 142 |
| 4.2.1.2.3 | Papier SB1-A2 | 143 |
| 4.2.1.2.4 | Papier SB1-A3 | 146 |
| 4.2.1.2.5 | Papier SB1-B1 | 147 |
| 4.2.1.2.6 | Papier SB1-B2 | 149 |
| 4.2.1.2.7 | Vergleich der Papiere SB1-A1 bis SB1-B2 | 152 |
| 4.2.2 | Z-Profile von Styrol-Butadien-Latex SB2 | 153 |
| 4.2.2.1 | Kalibrierungen mit SB-Latex SB2 auf den jeweiligen Rohpapieren | 154 |
| 4.2.2.2 | Z-Profile von SB-Latex SB2 in beidseitig, mehrfach gestrichenen Papiere mit symmetrischem Aufbau: Papiere SB2-C1 bis SB2-E1 | 155 |
| 4.2.2.2.1 | Papier SB2-C1 | 155 |
| 4.2.2.2.2 | Papier SB2-D1 | 159 |
| 4.2.2.2.3 | Papier SB2-E1 | 160 |
| 4.2.2.2.4 | Vergleich der Papiere SB2-C, -D und -E..... | 163 |
| 4.2.3 | Z-Profile von Styrol-Butadien-Latex SB3 | 165 |
| 4.2.3.1 | Kalibrierungen..... | 165 |
| 4.2.3.2 | Z-Profile einseitig mit Latex SB3 gestrichener Papiere: SB3-F, -G, -H und -J | 167 |
| 4.2.3.2.1 | Papier SB3-F1 (58 g/m ²)..... | 167 |
| 4.2.3.2.2 | Papiere SB3-G1 und -G2 (58 g/m ²) | 169 |
| 4.2.3.2.3 | Vergleich der Papiere SB3-F1, -G1 und -G2 (58 g/m ²) | 170 |
| 4.2.3.2.4 | Papiere SB3-H1 und -H2 (47 g/m ²)..... | 171 |
| 4.2.3.2.5 | Papiere SB3-J1 und -J2 (47 g/m ²) | 173 |
| 4.2.3.2.6 | Vergleich der Papiere SB3-H und -J (47 g/m ²)..... | 174 |
| 4.2.4 | Z-Profile von Styrol-Butadien-Latex SB4 | 175 |
| 4.2.4.1 | Kalibrierungen..... | 175 |
| 4.2.4.2 | Z-Profile mit SB-Latex 4 | 176 |
| 4.2.4.2.1 | Einseitig gestrichener Karton SB4-K1 mit 300 g/m ² | 176 |
| 4.2.5 | Z-Profile von Zink-Salicylat..... | 180 |
| 4.2.5.1 | Kalibrierungen..... | 180 |
| 4.2.5.2 | Z-Profile einseitig mit Zink-Salicylat beschichteter Papiere: SZ-L1 und -L2..... | 181 |
| 4.2.5.2.1 | Mittelblatt ZS-L1: einseitig mit Additiv ZS gestrichenes Papier | 181 |
| 4.2.5.2.2 | Mittelblatt ZS-L2: einseitig mit Additiv ZS gestrichenes Papier | 182 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.5.2.3 Vergleich der Papiere ZS-L1 und -L2..... | 183 |
| 4.2.6 Z-Profile von ASA..... | 184 |
| 4.2.6.1 Kalibrierungen..... | 185 |
| 4.2.6.2 Z-Profile ASA-geleimter Papiere..... | 186 |
| 4.2.6.2.1 Papier ASA-M1..... | 186 |
| 4.2.6.2.2 Papier ASA-M2..... | 187 |
| 4.2.6.2.3 Vergleich der Papiere ASA-M1 und M2..... | 188 |
| 4.2.7 Z-Profile von Glyoxal und Styrol-Butadien-Latex SB3..... | 189 |
| 4.2.7.1 Kalibrierung..... | 189 |
| 4.2.7.2 Z-Profile von Glyoxal..... | 190 |
| 4.2.7.2.1 Glyoxal-behandeltes Papier SB3-F1..... | 190 |
| 4.2.7.3 Untersuchung von Matrix Effekten bei Kalibrierungen mit SB-Latex und Glyoxal..... | 191 |
| 4.2.7.4 Bewertung der Untersuchungen an Glyoxal-behandelten Papieren..... | 193 |
| 5 Zusammenfassung..... | 194 |
| 6 Literatur..... | 198 |
| 7 Anhang..... | 241 |
| 7.1 Material, Geräte, Software..... | 241 |
| 7.1.1 Material..... | 241 |
| 7.1.1.1 Papiere..... | 241 |
| 7.1.1.2 Additive und Chemikalen..... | 242 |
| 7.1.2 Geräte..... | 243 |
| 7.1.3 Software..... | 243 |
| 7.2 Weitere Abbildungen..... | 244 |
| 7.2.1 Abbildungen zu Kapitel 2..... | 244 |
| 7.2.2 Abbildungen zu Kapitel 4..... | 245 |
| 7.3 Weitere Tabellen und Berechnungen..... | 247 |
| 7.3.1 Tabellen zu Kapitel 2..... | 247 |
| 7.3.1.1 Rohstoffeinsatz, Produktion und Verbrauch von Papier und Pappe in Deutschland.. | 247 |
| 7.3.2 Tabellen zu Kapitel 4..... | 252 |
| Eidesstattliche Versicherung..... | 257 |

Abkürzungen und Einheiten

Abkürzungen

| | |
|------------|--|
| a* | <i>Wert auf der Rot-Grün-Achse im CIELAB-Farbsystem</i> |
| Abb. | <i>Abbildung(en)</i> |
| AFM | <i>Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)</i> |
| AKD | <i>Alkylketendimer</i> |
| Anh. | <i>Anhang</i> |
| Anm. | <i>Anmerkung</i> |
| APAM | <i>anionisches Polyacrylamid</i> |
| ASA | <i>Alkenylbernsteinsäureanhydrid (alkenyl succinic anhydride)</i> |
| ATR | <i>abgeschwächten Totalreflexion (attenuated total reflexion)</i> |
| b* | <i>Wert auf der Gelb-Blau-Achse im CIELAB-Farbsystem</i> |
| BPA | <i>Bisphenol A</i> |
| bzw. | <i>beziehungsweise</i> |
| ca. | <i>circa</i> |
| chem. | <i>chemisch</i> |
| CD | <i>quer zur Maschinenlaufrichtung (cross machine direction, cross direction)</i> |
| CLSM | <i>konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (confocal laser scanning microscopy)</i> |
| CMC | <i>Carboxymethylcellulose</i> |
| CPAM/C-PAM | <i>kationisches Polyacrylamid</i> |
| CSM | <i>Create SIM Method (SIM-Tools)</i> |
| CTMP | <i>chemithermomechanical pulp</i> |
| DAS | <i>Dialdehyd-Stärke</i> |
| df | <i>Filmdicke</i> |
| DP | <i>Polymerisationsgrad (degree of polymerisation)</i> |
| DS | <i>Substitutionsgrad (degree of substitution)</i> |
| EDX, EDXA | <i>energie-dispersive Röntgenanalyse (energy dispersive X-ray analysis)</i> |
| EIC | <i>extracted ion chromatogram</i> |
| engl. | <i>englisch</i> |
| ESCA | <i>electron spectroscopy for chemical analysis; siehe XPS</i> |
| FCC | <i>first critical concentration</i> |
| FI | <i>Fläche (Peakfläche)</i> |
| FIB | <i>focused ion beam</i> |
| FID | <i>Flammenionisationsdetektor (flame ionization detector)</i> |
| FiSZ | <i>Fichten-Sulfit-Zellstoff</i> |
| FS | <i>Fettsäure(n)</i> |
| FSI | <i>Find Significant Ions (SIM-Tools)</i> |
| G | <i>Guajacyl-Ligninbaustein</i> |
| GC | <i>Gaschromatograph(ie)</i> |

Abkürzungen

| | |
|-------------------------------|--|
| GPAM | <i>Glyoxal-modifiziertes Polyacrylamid</i> |
| HST | <i>Hercules sizing test</i> |
| ICQ | <i>Ion Calibration & Quantification (SIM-Tools)</i> |
| ID | <i>Identifikationsnummer (SIM-Tools)</i> |
| IR | <i>Infrarot</i> |
| KH | <i>Kohlenhydrat(e)</i> |
| L | <i>Lignin</i> |
| Lg | <i>Guajacyl-Ligninbaustein</i> |
| Ls | <i>Syringyl-Ligninbaustein</i> |
| L* | <i>Wert auf der Hell-Dunkel-Achse im CIELAB-Farbsystem</i> |
| Licht-absorp.- koeff. | <i>Lichtabsorptionskoeffizient</i> |
| Licht-streu- koeff. | <i>Lichtstreuoeffizient</i> |
| LWC | <i>lightweigh coated</i> |
| MA | <i>Maleinsäureanhydrid</i> |
| m/z | <i>Masse/Ladung</i> |
| MD | <i>Maschinenlaufrichtung (machine direction)</i> |
| MF | <i>Melamin-Formaldehyd (melamine formaldehyde)</i> |
| MS | <i>Massenspektrometrie, Massenspetrometer</i> |
| MSD | <i>Mass selective detector, massenselektiver Detektor</i> |
| nFl | <i>einwaagenormierte (Peak-)Fläche</i> |
| NIST | <i>National Institute of Standards and Technology</i> |
| PAE, PAAE | <i>Poly-amid-amin-Epichlorhydrinharz (Polyamidamin-Epichlorhydrinharz)</i> |
| PAM | <i>Polyacrylamid</i> |
| PEI | <i>Polyethylenimin</i> |
| P ₂ O ₅ | <i>Phosphorpentoxid</i> |
| Pos. | <i>Position</i> |
| PVA | <i>Polyvinylalkohol</i> |
| PVAm | <i>Polyvinylamin</i> |
| Py | <i>Pyrolyse</i> |
| Quant. | <i>Quantifizierung</i> |
| rel. SD | <i>relative Standardabweichung (relative standard deviation)</i> |
| REM | <i>Rasterelektronenmikroskopie</i> |
| Ret-Zeit | <i>Retentionszeit (SIM-Tools)</i> |
| RZ | <i>Retentionszeit</i> |
| SB | <i>Styrol-Butadien</i> |
| S | <i>Syringyl-Ligninbaustein</i> |
| SAA | <i>styrene acrylic acid copolymer</i> |
| SAE | <i>styrene-acrylic ester copolymer, styrene acrylate emulsion</i> |

Abkürzungen

| | |
|----------------|---|
| SB | <i>Styrol-Butadien</i> |
| SC | <i>supercalendered</i> |
| SCAN | <i>scandinavian pulp, paper and board testing committee</i> |
| SCC | <i>second critical concentration</i> |
| SD | <i>Standardabweichung (standard deviation)</i> |
| SEM | <i>scanning electron microscopy; siehe auch REM</i> |
| Seq. | <i>Sequenz</i> |
| SERRS | <i>surface enhanced resonance Raman scattering</i> |
| SERS | <i>surface enhanced Raman scattering</i> |
| SIM | <i>selective ion monitoring</i> |
| SIMS | <i>Sekundärionen-Massenspektrometrie (secondary ion mass spectroscopy)</i> |
| SMA | <i>Styrol-Maleinsäureanhydrid (styrene maleic acid anhydride)</i> |
| SZ | <i>Sulfit-Zellstoff</i> |
| Tab. | <i>Tabelle(n)</i> |
| TAPPI | <i>technical association of the pulp and paper industry</i> |
| TD | <i>Thermodesorption</i> |
| T _g | <i>Glasübergangstemperatur</i> |
| THM | <i>thermally assisted hydrolysis and methylation</i> |
| TIC | <i>total ion count</i> |
| TIR | <i>total internal reflection</i> |
| TMAH | <i>Tetramethylammoniumhydroxid</i> |
| TBAH | <i>Tetrabutylammoniumhydroxid</i> |
| UF | <i>Harnstoff-Formaldehyd (urea formaldehyde)</i> |
| vs. | <i>versus</i> |
| XSB | <i>carboxyliertes Styrol-Butadien, carboxylierte Styrol-Butadien-Latices</i> |
| XPS | <i>Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)</i> |
| z. B. | <i>zum Beispiel</i> |
| ZS | <i>Zink-Salicylat</i> |

Einheiten

| | |
|------------------------|--|
| μg , mg, g | <i>Mikrogramm, Milligramm, Gramm</i> |
| μl , ml | <i>Mikroliter, Milliliter</i> |
| μm , mm, cm | <i>Mikrometer, Millimeter, Centimeter</i> |
| eV | <i>Elektronenvolt</i> |
| $^{\circ}\text{C}$ | <i>Grad Celsius</i> |
| meq | <i>Milliäquivalent</i> |
| min | <i>Minute</i> |
| s | <i>Sekunde</i> |
| hPa | <i>Hektopascal</i> |
| mol | <i>Mol (Stoffmenge)</i> |
| Da, kDa, MDa | <i>Dalton, Kilodalton, Megadalton</i> |
| u | <i>unified atomic mass unit (auch Dalton; atomare Masseneinheit)</i> |

Abbildungen

| | |
|--|----|
| Abbildung 1: Papierproduktion in Deutschland. Produzierte Mengen der Papierprodukte von 2006–2022 – 1 Grafische Papiere gesamt und aufgeteilt in 1.1 Presse- und Katalogpapiere und 1.2 andere grafische Papiere ⁵ (gestrichene und ungestrichene Druckpapiere, Schreibpapiere); 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke; 3 Hygienepapiere; 4 Spezialpapiere (Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszwecke). Daten s. Tab. 38 im Anhang | 4 |
| Abbildung 2: Einsatzmengen und -anteile der Faserstoffe: 1.1 Holzstoff, 1.2 Zellstoff und 1.3 Altpapier in der deutschen Papierindustrie von 2010–2022 (Daten s. Tab. 36, 37 im Anhang)..... | 6 |
| Abbildung 3: Einsatzmengen und -anteile der Nichtfaserstoffe: 2.1 Füllstoff, 2.2 Streichpigment, 2.3 Stärke und 2.4 Additive und andere Mineralien von 2006–2022 (Daten s. Tab. 36, 37 im Anhang) | 7 |
| Abbildung 4: Dimensionsvergleich der Siebweite des Papiermaschinensiebs (wire) und der Hauptkomponenten des Papierstoffs; Nadelholzfaser (SW fibre), Feinstoff (fines) und Füllstoffpartikel (filler particles). (Hemmes 2013) | 12 |
| Abbildung 5: Gehalte des Styrol-Butadien-Latex in z-Profilen eines beidseitig gestrichenen Papiers (Odermatt et al. 2007) | 60 |
| Abbildung 6: Versuchsaufbau Glyoxal-Imprägnierung vor Versuchsbeginn. | 69 |
| Abbildung 7: Pyrogramme einer Kalibrierprobe (SB1-B0-Kal-6) und der Referenzen Rohpapier (SB-A0) und SB-Latex (SB1). Die Chromatogramme SB-Latex 1 und Rohpapier sind mit einem Offset dargestellt..... | 73 |
| Abbildung 8: Teilweise bestückter Probenteller (Pos. 2-20) des automatischen Probengebers mit 48 Positionen (hier ohne Abdeckung)..... | 74 |
| Abbildung 9: MS-SIM-Tools – Modul FSI mit Ergebnis-Ionenliste nach dem Vergleich der Messdaten von Additiv (SB-Latex) und Matrix (Papier) (Bildausschnitt des Programmfensters)..... | 75 |
| Abbildung 10: Kalibrierfunktion von 1,2-Diphenylethan (Ion m/z 91, Kalibrierreihe SB1-A0_Kal_B) im ICQ-Modul (links) und dazugehöriges Overlay-Fenster der Chemstation (rechts). | 76 |
| Abbildung 11: ICQ-Modul mit Ionenliste (Bildausschnitt des Programmfensters). | 76 |
| Abbildung 12: ICQ-Modul mit importierten Integrationsdaten (rechts, rot) und Probeninformationen (Einwaage, Massenanteil und Info) zu den Datensätzen; (Bildausschnitt des Programmfensters)..... | 77 |
| Abbildung 13: Darstellung von Kalibrierfunktionen im ICQ-Modul. Gezeigt wird die Funktion der Regression ersten Grades (Reg.-Typ 1) für das Ion m/z 104 des Styrol-Peaks zur markierten Kalibrierung (SB1-A0_Kal_B/JB636-27) in Abbildung 12. | 78 |
| Abbildung 14: ICQ Modul, Integrationsergebnisse der ausgewählten Ionen (m/z: 104, 78, 51) für zwei Kalibrierungen (Bildausschnitt des Programmfensters). | 78 |
| Abbildung 15: Darstellung von konstant-systematischen (links) und proportional-systematischen (rechts) Abweichungen (nach Funk et al. 2005)..... | 80 |
| Abbildung 16: Auswahl eines Schablonenbereichs mit Ausschnitt für Probenvorbereitung in der Mitte, mittlere Dicke 142,5 µm. | 83 |
| Abbildung 17: Blattdicken von zwei DIN-A4-Blättern der Probe SB1-A1. Blatt 1 (links) mit Markierung des Bereichs für die Entnahme der Dickenschablone. Für die Probenentnahme kommen die Bereiche mit 142 µm und 143 µm in Frage. | 84 |
| Abbildung 18: Vorrichtung 1 zum Einbetten der Proben in Eis. Links: Vollständig zusammengebaute Vorrichtung. Rechts: offene Vorrichtung mit eingelegter Probe. | 85 |
| Abbildung 19: Schematische Darstellung der ersten Vorrichtung zum dimensionsstabilen Einbetten von Papier in Eis. | 85 |
| Abbildung 20: Imprägnierungsversuche mit Papierproben (>1 cm ²) in Vorrichtung 1. Der Pfeil in der linken Abbildung markiert auf den nicht benetzten Bereich. Links: Vorrichtung ohne Bohrung. Rechts: Vorrichtung mit Bohrung in der Grundplatte nach erster Überarbeitung. | 86 |
| Abbildung 21: Neue Vorrichtung zum dimensionsstabilen Einbetten in Eis. | 87 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 22: Schematische Darstellung der neuen Vorrichtung. Die orange Markierung stellt die einzubettende Probe dar. Ein Ring (grün) umschließt den Mittelklotz..... | 87 |
| Abbildung 23: Benötigte Endmaße für die Einstellung auf 147 µm Papierdicke mit einer Gesamtdicke von 12,147 mm (links). Die variablen Endmaße mit 1,100 mm, 1,040 mm und 1,007 mm (roter Rahmen)..... | 88 |
| Abbildung 24: Ein Satz Endmaße aus Keramik nach DIN EN ISO 3650 - Toleranzklasse I für die Einstellung der verschiedenen Probenspalte der Vorrichtung 2. | 88 |
| Abbildung 25: Schnittbeginn, mögliche Schnittdicken beim Anschneiden der Probe. Links: minimale Materialabnahme. Rechts: vollständiger Schnitt mit eingestellter Schnittdicke. | 91 |
| Abbildung 26: Glyoxal-Behandlung. Vor, während und am Ende der Behandlung (von links nach rechts)..... | 93 |
| Abbildung 27: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Flächengewicht in Abhängigkeit von der Imprägnierzeit (links), Dickenänderung in Abhängigkeit von der Zunahme des Flächengewichts (rechts) | 94 |
| Abbildung 28: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Reißlänge (links) und Berstdruck (rechts) in Abhängigkeit vom Flächengewicht | 94 |
| Abbildung 29: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Weißgrad (links) und Helligkeit (rechts) in Abhängigkeit vom Flächengewicht | 95 |
| Abbildung 30: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Opazität (links) und Transparenz (rechts) in Abhängigkeit vom Flächengewicht | 96 |
| Abbildung 31: Glyoxal-Behandlung. Modifizierte Apparatur. Vor, während und am Ende der Behandlung (von links nach rechts) | 97 |
| Abbildung 32: Gesamtdauer einer Sequenz mit 30 (orange), 44 (blau) und 60 (grau) Messungen in Abhängigkeit von der Dauer eines GC-Laufs. | 104 |
| Abbildung 33: Einfluss der Split-Einstellungen 50:1 (blau) und 100:1 (grün) auf die Korrelation von Peakfläche und SB-Gehalt am Beispiel von Ion m/z 104 (Massenspur von Styrol, RT 6 min). Die durchgezogenen Linien zeigen die Geraden der linearen Regression, die gestrichelte Linie zeigt die Regression zweiten Grades. Der markierte Bereich ist in Abb. 34 dargestellt..... | 105 |
| Abbildung 34: Unterer Bereich der Kalibrierung (Ausschnitt aus Abb. 33). Die durchgezogenen Linien zeigen die Gerade der linearen Regression, die gestrichelte Linie zeigt die Regression zweiten Grades für die Split-Einstellungen 50:1 (blau) und 100:1 (grün)..... | 106 |
| Abbildung 35: Pyrogramm von SB-Latex SB1 (GC-Lauf OP28082). Die nummerierten Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 19 aufgelistet..... | 107 |
| Abbildung 36: Ausschnitt von Pyrogramm von SB-Latex SB1 (GC-Lauf OP28082). Dargestellt ist der RT-Bereich 0–46 min für Signalintensitäten von 0–600000. Die nummerierten Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 19 aufgelistet. | 107 |
| Abbildung 37: Massenspektren der gemessenen Pyrolyseprodukte a) Styrol, b) α-Methylstyrol und c) Styrol-Trimer..... | 108 |
| Abbildung 38: Pyrogramme der Rohpapiere SB2-C0 (Offset: 200000; OP39767) und SB2-D0 (OP39768), gemessen mit einem GC-Ofenprogramm mit 25 min Laufzeit. Dargestellt ist der RT-Bereich von 7–14.7 min. Die markierten Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 20 aufgelistet..... | 109 |
| Abbildung 39: Pyrogramme des gemahlene Rohpapiers SB1-A0 (OP34244) und des Materials einer Mahlbuchse aus Polycarbonat (Offset: 40; VP12343). Im Pyrogramm des Polycarbonats eluieren im RT-Bereich 7–13 min Phenol und monocyclische Phenol-Derivate. Im RT-Bereich ab 18 min eluieren Abbauprodukte wie 4-(2-Phenyl-2-propanyl)phenol (RT 19,5 min) und Bisphenol A (RT 22,5 min)..... | 110 |
| Abbildung 40: Temperaturprogramme des GC-Ofens mit verschiedenen Heizraten zur Optimierung der GC-Laufzeiten von A = Standard (74 min) bis E = minimale Laufzeit (25 min). | 111 |
| Abbildung 41: Chromatogramme von SB-Latex SB1 mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen des GC-Ofens mit GC-Laufzeiten von A = Standard (74 min) bis E = minimale Laufzeit (25 min). Die Chromatogramme B–E sind mit einem Offset dargestellt. | 111 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 42: Schematische Darstellung sich überlappender Peakverläufe und geschachtelter SIM-Detektionsfenster überlappender Peaks mit vier Ionen bei zwei Ionen pro Peak..... | 113 |
| Abbildung 43: Pyrogramm von Additiv ZS, OP36074; gemessen im Standard-GC-Programm, TIC..... | 114 |
| Abbildung 44: Vergleich GC/MS-Methode mit Laufzeiten 20-74 min, Additiv (ZS). Die Chromatogramme M02–M06 sind mit einem Offset dargestellt. Der Methodename ist mit M abgekürzt. Die Retentionszeiten des Hauptabbauproduktes sind im Diagramm angegeben. | 115 |
| Abbildung 45: Vergleich der Peakweiten desselben Pyrolyseprodukts bei zwei unterschiedlichen Aufheizraten im GC-Ofenprogramm. Die schwarzen Pfeile im oberen Chromatogramm (OP38778, Heizrate 5 °C/min) markieren einen RT-Bereich von 8 s (22 Scans), die roten Pfeile im unteren Chromatogramm (OP38781, Heizrate 25 °C/min) markieren den RT-Bereich 3 s (7 Scans). | 116 |
| Abbildung 46: Vergleich der Hauptpeaks der Kalibrierprobe SZ-LO_Kal1-8 (2,5 % Additiv) in zwei SIM-Messungen mit unterschiedlichen Detektionszeiten je Ion: Dwell 25 ms und 100 ms. Dargestellt sind die Signale von zwei der drei detektierten Ionen. Die Signale des Ions 287 sind mit einem Offset von 200000 dargestellt. Die Pfeile markieren einen RT-Bereich von 0,05 min (3 s). GC-Ofenprogramm M06 mit einer Gesamtlänge des GC-Laufs von 20 min. | 116 |
| Abbildung 47: Pyrogramme von ASA der Pyrolyse bei 500 °C (oben, OP33050) und 650 °C (invertiert dargestellt, OP33085). Einwaage 15 µg, Standard-GC-Methode..... | 117 |
| Abbildung 48: Massenspektrum eines ASA-Isomers: 2-Octadecen-1-yl-bernsteinsäureanhydrid..... | 118 |
| Abbildung 49: Pyrogramm von ASA, RT-Bereich 42-50 min (OP33050); Einwaage 24 µg, Standard-GC-Methode. Das TIC-Signal (blau) ist auf der Hauptachse dargestellt. Die Signale der Massenspuren m/z 322 (grün) und m/z 350 (rot) sind invertiert auf der Sekundärachse dargestellt. | 118 |
| Abbildung 50: Pyrolysator-Temperaturreihe mit Temperaturen von 200–500 °C. Von den SIM-Messungen (GC-Ofenprogramm M08) der Kalibrierprobe ASA-M0-Kal1a_9 mit 0,5 % ASA ist die Massenspur m/z 350 dargestellt. Mit Ausnahme einer Messung beträgt der Split 30:1. Die Messung mit Split 10:1 (grün) ist mit einem Offset von 500 dargestellt. | 119 |
| Abbildung 51: Vergleich der ASA-Chromatogramme, gemessen mit GC/MS-Methode (M01-M08, TIC) mit GC-Laufzeiten 30–74 min. Die Chromatogramme M05–M08 sind mit einem Offset dargestellt. Die GC-Ofentemperatur 200 °C wird durch die grünen Linien, 270 °C durch die roten Linien und 285 °C durch die lila Linien markiert. Für die Ofenprogramme M06 und M08 sind die gepunktet, bei M01 und M05 gestrichelt. Die Temperaturprogramme sind in Tabelle 22 aufgeführt..... | 120 |
| Abbildung 52: Überlagerung der ASA-Peaks. Gain-Faktor >1 zur Erhöhung der Multiplier-Spannung. Ion 350 der Kalibrierstufen mit 0,026–0,4 % ASA, gemessen im SIM mit Gain-Faktor 1 und Gain-Faktor 2 (invertiert auf Sekundärachse dargestellt)..... | 121 |
| Abbildung 53: AKD-Pyrogramme mit Standard-GC-Programm (blau; OP28079), optimiert (orange; dargestellt mit einem Offset von 2000000; OP28401), gemessen im TIC. Die Hauptpeaks 1-8 von AKD sind in Tabelle 23 aufgeführt. | 123 |
| Abbildung 54: Massenspektrum des korrespondierenden Ketons zum C18-C18-AKD: 18-Pentatriacontanon (C ₃₅ H ₇₀ O)..... | 123 |
| Abbildung 55: Vergleich von Pyrolyse-Chromatogrammen von Papier ohne Glyoxal (blau, OP33045) und von mit Glyoxal bedampftem Papier (orange, OP33047); dargestellt sind die relevanten RT-Bereiche mit zusätzlichen Peaks beim Glyoxal-behandelten Papier, der RT-Bereich 14,0-16,8 min mit Signalintensitäten auf Sekundärachse. Die Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 24 aufgeführt. | 124 |
| Abbildung 56: Aufbau der Papiere SB1-A und SB1-B..... | 126 |
| Abbildung 57: Regressionsgeraden von 10 Kalibrierreihen (SB1-A0_Kal_B) für die Quantifizierung von Schnittserien von Papier SB1-A1. Dargestellt sind die Ionen von Styrol (104, 78, 51, 50) und die Regressionsgeraden dieser 10-Fachbestimmung. Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 25 gelistet..... | 128 |
| Abbildung 58: Vergleich der Additiv-Peakflächen SB1-A0_Kal_B-6 (unten, OP33102) und SB1-B0_Kal_B-6 (oben, Offset: 7500; RT +1,0 min; OP33102). Dargestellt sind die TIC-Signale der SIM-Messungen. | 129 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 59: Überlagerung der Peaks von Ion 114 (SIM-Methode-05, GC-Ofenprogramm D), die bei Kalibrierreihe SB1-A0_Kal_B (OP33096–102) jeweils größere Peakflächen aufweisen als bei SB1-B0_Kal_B (OP33105–111, invertiert)..... | 130 |
| Abbildung 60: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe AKD-NO_Kal_B für die Quantifizierung von AKD in Papier SB1-B2_A11u. Dargestellt sind die Ionen der korrespondierenden Ketone m/z 239 (C16-C16-AKD) und 267 (C16-C18-AKD). Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 26 aufgelistet. | 130 |
| Abbildung 61: Regressionsgeraden der Kalibrierung AKD-NO_Kal_B für die Untersuchung der Wechselwirkung auf die SB-Gehalte in Papier SB1-B2_A11u. Dargestellt sind das Ion m/z 50 von Styrol und die Regressionsgeraden des ersten und zweite Kalibrierblocks. Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 26 aufgelistet..... | 131 |
| Abbildung 62: Überlagerung der Styrol-Peaks (EIC, m/z 104) der Kalibrierreihen SB1-AD_Kal_A (links, OP30585–91) und SB1-AV_Kal_A (rechts, OP30578–84) auf Basis der Streichfarben des Deckstrichs (links) und des Vorstrichs (rechts)..... | 133 |
| Abbildung 63: Überlagerung der Styrol-Peaks (EIC, m/z 104) der Kalibrierreihen SB1-AD_Kal_A (links, OP30585–91) und SB1-AP_Kal_A (rechts, OP30592–98) auf Basis der Streichfarben des Deckstrichs (links) und der Pigmentierung (rechts) | 134 |
| Abbildung 64: Überlagerung des Styrol-Peaks (EIC, m/z 104) der Kalibrierreihen SB1-A0_Kal_A (links, OP30613–19) und SB1-B0_Kal_A (rechts, OP30627–33) auf Basis der Rohpapiere SB1-A0 (links) und SB1-B0 (rechts) | 134 |
| Abbildung 65: Kalibriergeraden der SB1-Kalibrierreihen unterschiedlicher Matrices (Styrol, Ion 104). Links: Kalibrierreihen auf Basis der Streichfarben SB1-AV, -AD und -AP (Seq. OP0201-0636); rechts: Kalibrierreihen auf Basis der Rohpapiere SB1-A0 und -B0 und Streichfarbe SB1-AD (Seq. OP0202-0636-1) | 135 |
| Abbildung 66: SB-Gehalte in acht z-Profilen des beidseitig, mehrfach gestrichenen Papiers SB1-A1. Die z-Profile mit Schnittbeginn auf der Oberseite sind rot, mit Schnittbeginn auf der Unterseite blau dargestellt. Die Schnittserien enthalten die Bezeichnung des Probenquadrates im Bogen und den Schnittbeginn (o: Oberseite; u: Unterseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert. | 138 |
| Abbildung 67: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-A1. Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich der vier Schnittserien mit Schnittbeginn an der Oberseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert. | 139 |
| Abbildung 68: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-A1. Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich der vier Schnittserien mit Schnittbeginn an der Siebseite (Unterseite), dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert. | 139 |
| Abbildung 69: Ein z-Profil von Papier SB1-A1 mit auffälligen SB-Gradienten und Verläufen des Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) der Schnittserie B11o (Schnittbeginn Oberseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert. | 140 |
| Abbildung 70: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in Teil-z-Profilen des Papiers SB1-A1. Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- (G31o) und Siebseite (F31u), dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert. | 141 |
| Abbildung 71: AKD-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in Teil-z-Profilen des Papiers SB1-A1. Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- (G31o) und Siebseite (F31u), dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert. | 142 |
| Abbildung 72: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-A1; die Präparation erfolgte mit dem Surface-Grinder (SG) in einem Fräs-Bereich von 0-60 µm; gefräst wurde in 3 µm-Schritten (grün) und 5 µm-Schritten (blau). Achsenbeschriftung der SB-Gehalte wegen teils negativer Quantifizierungsergebnisse von -1 % bis 10 %..... | 143 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 73: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei z-Profilen des Papiers SB1-A2 (Bogen 1); Schnittbeginn ist bei beiden Schnittserien G8o und A7o auf der Oberseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (144/145 µm) normiert. | 144 |
| Abbildung 74: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-A2 (Bogen 1). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von zwei Schnittserien (G8o und A7o) mit Schnittbeginn auf der Oberseite; dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position ist auf die Papierdicke (144/145 µm) normiert. | 144 |
| Abbildung 75: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB1-A2 (Bogen 2). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- und Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (144/145 µm) normiert..... | 145 |
| Abbildung 76: AKD-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB1-A2 (Bogen 2). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- und Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (144/145 µm) normiert..... | 146 |
| Abbildung 77: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Papiers SB1-A3; Schnittbeginn der Serie D4u ist auf der Siebseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (141 µm) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 % | 147 |
| Abbildung 78: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Papiers SB1-A3; Schnittbeginn der Serie D4u ist auf der Siebseite; dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (141 µm) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 %..... | 147 |
| Abbildung 79: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Papiers SB1-B1. Schnittbeginn der Serie E6u ist auf der Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (146 µm) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 %..... | 148 |
| Abbildung 80: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Papiers SB1-B1. Schnittbeginn der Serie F2o ist auf der Oberseite, bei dieser Serie ist die z-Position mit einem Faktor von 65 % der Schnittdicke auf die Papierdicke (146 µm) normiert. Dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 % | 149 |
| Abbildung 81: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-B2 (Blatt 1). Schnittbeginn der Serien C2o und G6o ist auf der Oberseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (144 µm) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 % | 150 |
| Abbildung 82: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-B2. Schnittbeginn der Serien C2o und G6o ist auf der Oberseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position ist auf die Papierdicke (146 µm) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 %..... | 150 |
| Abbildung 83: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB1-B2 (Bogen 2). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- und Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (146 µm) normiert. | 151 |
| Abbildung 84: AKD-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB1-B2 (Bogen 2). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- und Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (146 µm) normiert. | 152 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 85: Kalibrierfunktionen (mind. 5 Messungen je Kalibrierpunkt) der Kalibrierreihen für SB-Latex SB2 auf Basis der Rohpapiere SB2-C0, -D0 und -E0. Peakflächen normiert auf die Summe der Peakflächen der Styrolpeaks (Ion m/z 104) der jeweiligen Kalibrierreihe. | 154 |
| Abbildung 86: SB-Gehalte in drei z-Profilen des Papiers SB2-C1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei G1o an der Oberseite, bei C4u und B2u an der Siebseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (91 µm) normiert. | 156 |
| Abbildung 87: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-C1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie G1o ist an der Oberseite. Dargestellt sind auch die normierten Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (91 µm) normiert. | 157 |
| Abbildung 88: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-C1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie B2u ist an der Siebseite (Unterseite). Dargestellt sind auch die normierten Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (91 µm) normiert. | 157 |
| Abbildung 89: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-C1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie C4u ist an der Siebseite (Unterseite). Dargestellt sind auch die normierten Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (91 µm) normiert. | 158 |
| Abbildung 90: SB-Gehalte in drei z-Profilen des Papiers SB2-D1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei A3o an der Oberseite, bei C1u und B9u an der Siebseite (Unterseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (84 µm) normiert. | 159 |
| Abbildung 91: SB-Gehalte in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB2-D1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei Serie A3o an der Oberseite, bei Serie B9u an der Siebseite (Unterseite). Dargestellt sind auch die normierten Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (84 µm) normiert. | 160 |
| Abbildung 92: SB-Gehalte in drei z-Profilen des Papiers SB2-E1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei D2o an der Oberseite, bei A1u und A9u an der Siebseite (Unterseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (78 µm) normiert. | 161 |
| Abbildung 93: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-E1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie A9u ist an der Siebseite (Unterseite). Es handelt sich um ein Teil-Profil mit 83 % Schnitttiefe. Dargestellt sind auch die Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (78 µm) normiert. | 162 |
| Abbildung 94: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-E1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie D2o ist an der Oberseite. Es handelt sich um ein Teil-Profil mit 91 % Schnitttiefe. Dargestellt sind auch die Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (78 µm) normiert. | 163 |
| Abbildung 95: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-E1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie A1u ist an der Siebseite (Unterseite). Es handelt sich um ein Teil-Profil mit 86 % Schnitttiefe. Dargestellt sind auch die Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114). Die z-Position ist auf die Papierdicke (78 µm) normiert. | 163 |
| Abbildung 96: Vergleich der SB-Gehalte in z-Profilen der Papiere SB2-C1, -D1 und E1 (s. Abb. 86, 90 und 92) .. | 164 |
| Abbildung 97: Vergleich der Pyrogramme der Rohpapiere SB2-C0 und -D0. Das Pyrogramm von SB2-E0 wird wegen der hohen qualitativen Übereinstimmung mit dem Pyrogramm von SB2-D0 nicht dargestellt. Dargestellt ist der RT-Bereich von 7–14.7 min. Das Pyrogramm von SB-C0 ist mit einem Offset von 400000 dargestellt. Die Pyrolyseprodukte KH1 (4-Hydroxy-5,6-Dihydro-Pyran-(2H)-2-one) und S7 (4-(1-Propenyl)-2,6-Dimethoxyphenol, trans) werden als Marker für den Faserstoff verwendet. Die weiteren markierten Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 20 aufgelistet. | 164 |
| Abbildung 98: Kalibrierfunktionen der ausgewählten Massenspuren zur Quantifizierung von SB-Latex SB3 bei einem Splitverhältnis von 100:1. Die Funktion 2. Grades für Ion 104 ist zusätzlich im Diagramm angegeben. Funktionen der linearen Regression siehe Tabelle 29. | 166 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 99: Lineare Kalibrierfunktionen der ausgewählten Massenspuren zur Quantifizierung von SB-Latex SB3 bei einem Splitverhältnis von 50:1. Die Funktion 2. Grades und das Bestimmtheitsmaß für Ion 104 sind zusätzlich im Diagramm angegeben. Funktionen der linearen Regression siehe Tabelle 29. | 167 |
| Abbildung 100: SB-Gehalte in fünf z-Profilen des Papiers SB3-F1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei F1o, B4o, C5o (a, b) an der Oberseite, bei E3u an der Siebseite (Unterseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (60 µm) normiert. | 168 |
| Abbildung 101: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB3-F1 dargestellt mit den Datenpunkten der Schnittserien F1o, B4o, C5o (a, b) und E3u. Der Verlauf wird durch ein Polynom 6. Grades dargestellt. Das Polynom ist in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (60 µm) normiert..... | 168 |
| Abbildung 102: SB-Gehalte in z-Profilen von je zwei Schnittserien der Papiere SB3-G1 und -G2. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist an der Oberseite. Die Verläufe der Serien vom Rand der Papierbahn SB3-G1-A2o und -H1o sind durch rote, bei den Serien aus der Mitte der Papierbahn SB3-G2-A2o und -A14o durch blaue Linien gekennzeichnet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (56/57 µm) normiert. | 169 |
| Abbildung 103: SB-Gehalte in z-Profilen des Papiers von Rand (SB3-G1, rot) und der Mitte der Papierbahn (SB3-G2, blau). Die Verläufe werden durch ein Polynom 6. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (56/57 µm) normiert. | 170 |
| Abbildung 104: SB-Gehalte in z-Profile des Papiers SB3-F1 und der Papierproben von Rand (SB3-G1, rot) und der Mitte der Papierbahn (SB3-G2, blau). Die Verläufe werden durch Polynome 6. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke normiert..... | 170 |
| Abbildung 105: SB-Gehalte in z-Profilen von Schnittserien des Papiers SB3-H1. Die Schnittserien D3/2o (a) und D3/2o (b) mit Schnittbeginn an der Oberseite sind durch blaue Linien, die Verläufe der Serien A1u, D16u, E10u und H9u mit Schnittbeginn auf der Unterseite sind durch rote Linien gekennzeichnet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (47 µm) normiert..... | 171 |
| Abbildung 106: SB-Gehalte in z-Profilen des Papiers SB3-H2. Der Schnittbeginn der Schnittserien C3o, D3o, D8o, F8o, D4o (a) und D4 (b) ist an der Oberseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (47 µm) normiert. | 172 |
| Abbildung 107: SB-Gehalte in z-Profilen der Papiere SB3-H1 und -H2. Die Verläufe werden durch ein Polynom 6. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (47 µm) normiert. | 173 |
| Abbildung 108: SB-Gehalte in z-Profilen von Schnittserien der Papiere SB3-J1 und -J2. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist an der Oberseite. Die Verläufe der Serie SB3-J1-A1o vom Rand der Papierbahn sind durch blaue, bei den Serien SB3-J2-A2o und -A1o aus der Mitte der Papierbahn durch rote Linien gekennzeichnet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (43 µm) normiert. | 174 |
| Abbildung 109: SB-Gehalte in z-Profilen der Papiere SB3-H1, -H2 und der Papierproben von Rand/Mitte (SB3-J1/-J2, blau) der Papierbahn. Die Verläufe werden durch ein Polynom 6. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke normiert. | 175 |
| Abbildung 110: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe SB4-K0_Kal_A (links) und SB4-K0_Kal_B (rechts) für die Quantifizierung von Schnittserien von SB4-K1. Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 30 gelistet. Die dargestellten Peakflächen sind Mittelwerte der vier Ionen des Styrol-Peaks (Ion m/z 104, 78, 51 und 50) und sind jeweils über die Summe der Peakflächen normiert. | 176 |
| Abbildung 111: SB-Gehalte und Peakflächen des Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Kartons SB4-K1. Dargestellt sind die Verläufe der SB-Gehalte und der KH-Peakflächen für die Schnittserie von der gestrichenen Oberseite bis zur Unterseite. Die z-Position ist auf die Kartondicke (387 µm) normiert. | 177 |
| Abbildung 112: SB-Gehalte und Peakflächen des Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Kartons SB4-K1. Dargestellt sind die Verläufe der SB-Gehalte und der KH-Peakflächen im Bereich von der Oberseite bis 93 µm. Die z-Position ist auf die Kartondicke (387 µm) normiert. | 178 |
| Abbildung 113: SB-Gehalte und Peakflächen des Lignin- (Ls: m/z 194; Lg: m/z 133) und Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Kartons SB4-K1. Dargestellt sind die Verläufe für die Schnittserien A7o (links) und A6o (rechts) im Bereich von der Oberseite bis 93 µm. Die z-Position ist auf die Kartondicke (387 µm) normiert. | 178 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 114: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitt des Kartons SB4-K1 (Zelm 2013). Der eingefügte Maßstab (rechts) dient nur zur Orientierung. | 179 |
| Abbildung 115: Schematischer Aufbau eines dreilagigen Selbstdurchschreibepapiers | 180 |
| Abbildung 116: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe ZS-L0_Kal1 der Ionen m/z 287 (links) und 302 (rechts) für die Quantifizierung von Schnittserien von SZ-L1 und -L2. Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 31 aufgeführt. Die dargestellten Peakflächen der Ionen m/z 287 und 302 sind jeweils über die Summe der Peakflächen der Kalibrierreihe normiert. | 181 |
| Abbildung 117: ZS-Gehalte in z-Profilen des Papiers ZS-L1. Dargestellt sind die ZS-Gehalte von drei Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite (G1o, H5o und E10o) und vier Serien mit Schnittbeginn auf der Unterseite (H4u, D7u, B9u und D10u). Die gestrichelten Linien markieren ZS-Gehalte von 0,2 % und 1,0 %. Die z-Position ist auf 70 µm normiert. | 182 |
| Abbildung 118: ZS-Gehalte in z-Profilen des Papiers ZS-L2. Dargestellt sind die ZS-Gehalte von zwei Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite (D12o und A3o) und zwei Serien mit Schnittbeginn auf der Unterseite (A3u und H8u). Die gestrichelten Linien markieren ZS-Gehalte von 0,2 % und 1,0 %. Die z-Position ist auf 70 µm normiert..... | 183 |
| Abbildung 119: SZ-Gehalte in z-Profilen der Papiere ZS-L1 und ZS-L2 (modifiziert). Die Verläufe beider Papiere sind mit einem Polynom 4. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf 70 µm normiert. | 184 |
| Abbildung 120: Ausschnitt der z-Profile der Papiere ZS-L1 und ZS-L2 (modifiziert) für den Bereich 40-70 µm (Abb. 119). Die Verläufe beider Papiere sind mit einem Polynom 4. Grades dargestellt (s. Abb. 119). Die z-Position ist auf 70 µm normiert. | 184 |
| Abbildung 121: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe ASA-M0-Kal1 (0,05–0,40 %) zur Quantifizierung von ASA in Schnittserien des Papiers ASA-M1. Gemessen mit dem Standard-MS-Parameter: Gain Factor 1 (OP42249–54). Die Funktionen der linearen Regression sind in Tabelle 32 aufgelistet. | 185 |
| Abbildung 122: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe ASA-M0-Kal1 (0,26–0,50 %) zur Quantifizierung von ASA in Schnittserien des Papiers ASA-M2. Gemessen mit dem modifizierten MS-Parameter: Gain Factor 2 (OP41723–30); Die Funktionen der linearen Regression sind in Tabelle 32 aufgelistet..... | 186 |
| Abbildung 123: ASA-Gehalte in z-Profilen des Papiers ASA-M1. Dargestellt sind die ASA-Gehalte von drei Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite (H12o (a und b) und auf der Unterseite (H12u). Die gestrichelte Linie markiert den ASA-Gehalt von 0,25 % (Herstellerangabe). Die z-Position ist auf die Dicke 69 µm normiert..... | 187 |
| Abbildung 124: ASA-Gehalte in z-Profilen des ASA-M2. Dargestellt sind die ASA-Gehalte von zwei Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite (H3o) und auf der Unterseite (E3u). Die gestrichelte Linie markiert den ASA-Gehalt von 0,35 % (Herstellerangabe). Die z-Position ist auf die Dicke 59 µm normiert..... | 188 |
| Abbildung 125: ASA-Gehalte in z-Profilen der geleinnten Papiere ASA-M1 (lila) und -M2 (grün). Dargestellt sind jeweils die Datenpunkte mehrerer Schnittserien der jeweiligen Papiere und die Trendlinie mit Funktion der Geraden. Die z-Position ist auf die jeweiligen Blattdicken normiert. | 188 |
| Abbildung 126: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe GLX-F0_Kal1 zur Quantifizierung von Glyoxal im behandelten Papier SB3-F1. Die Kalibrierproben der Reihe GLX-F0_Kal1 auf Basis von Papier SB3-F0 enthalten 1,25–14,9 % Glyoxal. Die Funktionen der Regressionsgeraden der Ionen m/z 42 und 116 sind in Tabelle 33 gelistet. GC-Läufe OP33256-OP33264. | 189 |
| Abbildung 127: Z-Profile des mit Glyoxal behandelten Papiers SB3-F1. Dargestellt sind die Gradienten der SB- und Glyoxal-Gehalte. Der SB-Gehalt (blau) bezieht sich auf die imprägnierte Papierprobe inkl. Glyoxal, der korrigierte SB-Gehalt bezieht sich auf die Papierprobe. Die z-Position ist auf die Dicke 74 µm normiert. ... | 190 |
| Abbildung 128: SB-Regressionsgeraden der Kalibrierreihe GLX-F0_Kal2 mit SB-Latex SB3 und Glyoxal (GLX). Dargestellt sind die SB-Kalibrierungen (Ion m/z 50), bei denen die Reihen jeweils konstante Glyoxal-Gehalte aufweisen. Die Kalibrierfunktionen der Geraden sind in Tabelle 34 gelistet. | 191 |
| Abbildung 129: Regressionsgeraden der Kalibrierproben GLX-F0_Kal2 mit SB-Latex SB3 (0–30 %) und Glyoxal (GLX; 0–20 %), GC-Läufe OP35513–OP35549. Dargestellt sind die GLX-Kalibrierungen (Ion m/z 42), bei | |

| | |
|---|-----|
| denen die Reihen jeweils ähnliche SB-Gehalte aufweisen. Die Kalibrierfunktionen der Geraden sind in Tabelle 35 aufgeführt. | 192 |
| Abbildung 130: Produktion von Hygiene (3) und Spezialpapieren (4) von 2006–2022 in Deutschland. | 244 |
| Abbildung 131: Verbrauch an Papierprodukten in Deutschland nach Hauptsorten. | 244 |
| Abbildung 132: Einsatzmengen und -anteile der Nichtfaserstoffe: 2.3 Stärke und 2.4 Additive und andere Mineralien von 2006–2022 (Daten s. Tab. 36, 37 im Anhang) | 245 |
| Abbildung 133: Chromatogramm (TIC, OP30591) von Kalibrierprobe SB1-AD_Kal_A-6 (10 % SB-Latex 1) | 245 |
| Abbildung 134: SB-Gehalte in z-Profilen von drei Schnittserien des Papiers SB3-H2. Die für die Analyse verwendeten Splitverhältnisse sind 50:1, 75:1 und 100:1. Schnittbeginn der drei Schnittserien C3o, D3o und D8o ist an der Oberseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (47 µm) normiert. | 246 |

Tabellen

| | |
|---|-----|
| Tabelle 1: Untersuchte Papiere – wichtige Papiermerkmale und Bezeichnungen..... | 62 |
| Tabelle 2: FRANK-PTI Universal Dickenmesser, Werte aus Inbetriebnahme-Messprotokoll (FRANK-PTI 2006) | 66 |
| Tabelle 3: Berechnung der Quantifizierungsergebnissen durch Wichtung der Werte x_1 und x_2 , die mit den Kalibrierungen an Anfang und Ende der Sequenz ermittelt wurden; vereinfachtes Beispiel. | 79 |
| Tabelle 4: Blattstärken von zwei DIN-A4-Blättern der Probe SB1-A1; Anzahl der Rasterpunkte der Dicke 137 μm bis 147 μm | 84 |
| Tabelle 5: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Behandlungsdauer und Papiereigenschaften (Berstdruck als 3-Fachbestimmung, Reißlänge als Doppelbestimmung)..... | 93 |
| Tabelle 6: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Optische Kennwerte (ohne UV-Filter), Mittelwerte der 4-Fachbestimmung..... | 95 |
| Tabelle 7: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Optische Kennwerte (mit UV-Filter), Mittelwerte der 4-Fachbestimmung..... | 95 |
| Tabelle 8: Optische Kennwerte Papier SB3-F1 vor und nach der Glyoxal-Behandlung (ohne UV-Filter) | 96 |
| Tabelle 9: Kalibrierproben mit SB-Latex SB2 auf den Rohpapieren SB2-C0, -D0 und -E0 zur Untersuchung der Papiere SB2-C1, -D1 und -E1. | 99 |
| Tabelle 10: Kalibrierproben mit SB-Latex SB3 auf Rohpapier SB2-F0 zur Untersuchung der Papiere SB3-F1 bis SB3-J2..... | 100 |
| Tabelle 11: Kalibrierproben mit SB-Latex SB4 auf Rohkarton SB4-K0 zur Untersuchung der Papiere SB4-K1..... | 100 |
| Tabelle 12: Kalibrierungen SB-Latex SB1 auf den Rohpapieren SB1-A0 und -B0 und dem Zellstoff AKD-N0 zur Untersuchung der Papiere SB1-A1 bis -B2. Die Kalibrierproben mit der Endung Kal_B enthalten zusätzlich das Leimungsmittel AKD | 101 |
| Tabelle 13: Kalibrierungen mit SB-Latex SB1 mit anorganischer Matrix SB1-AV, -AD und AP zur Untersuchung der Papiere SB1-A1 bis -B2. | 101 |
| Tabelle 14: Kalibrierproben mit dem Zink-Salicylat-haltigen Additiv ZS auf Rohpapier ZS-L0 zur Untersuchung der Papiere ZS-L1 und -L2..... | 101 |
| Tabelle 15: Kalibrierproben mit Leimungsmittel ASA auf dem Rohpapier ASA-M0 zur Untersuchung der Papiere ASA-M1 und -M2 | 102 |
| Tabelle 16: Kalibrierproben mit Leimungsmittel AKD auf dem reinen Zellstoff AKD-N0 und den Rohpapieren SB1-A0 und -B0. Die Kalibrierproben mit der Endung Kal_B enthalten zusätzlich SB-Latex SB1..... | 102 |
| Tabelle 17: Kalibrierreihe GLX-F0_Kal1 mit Glyoxal auf Rohpapier (SB3-)F0 zur Untersuchung der Papiere SB3-F1 bis -J2 | 103 |
| Tabelle 18: Kalibrierreihe GLX-F0_Kal2 mit Glyoxal und SB-Latex SB3 auf Rohpapier SB3-F0 zur Untersuchung der Papiere SB3-F1 bis -J2 | 103 |
| Tabelle 19: Ausgewählte Pyrolyseprodukte von SB-Latex SB1. | 108 |
| Tabelle 20: Ausgewählte Pyrolyseprodukte der Rohpapiere SB2-C0 und -D0 (s. Abb. 38)..... | 109 |
| Tabelle 21: Optimierung der GC-Ofenprogramme für die Verkürzung der Laufzeiten bei den Analysen von Additiv ZS. | 115 |
| Tabelle 22: Optimierung der GC-Ofenprogramme für die Verkürzung der Laufzeiten. | 120 |
| Tabelle 23: Ausgewählte Pyrolyseprodukte von AKD..... | 122 |
| Tabelle 24: Pyrolyseprodukte, die Glyoxal zugeordnet werden | 124 |
| Tabelle 25: Kalibrierfunktionen der in Abbildung 57 dargestellten Kalibrierreihen (SB1-A0_Kal_B) für SB-Latex SB1 auf Basis des Rohpapiers SB1-A0..... | 128 |
| Tabelle 26: Kalibrierfunktionen für AKD (m/z 239, 267; s. Abb. 60) und Latex SB1 (m/z 50; s. Abb. 61) in der Kalibrierreihe AKD-N0_Kal_B zur Quantifizierung der AKD- und SB-Gehalte in Papier SB1-B2_A11u | 131 |
| Tabelle 27: Kalibrierfunktionen der SB1-Kalibrierreihen unterschiedlicher Matrices, (Styrol, Ion 104)..... | 136 |

| | |
|--|------------|
| <i>Tabelle 28: Kalibrierfunktionen der in Abbildung 85 dargestellten Kalibrierreihen für SB-Latex SB2 auf Basis der Rohpapiere SB2-C0, -D0 und -E0</i> | <i>155</i> |
| <i>Tabelle 29: Lineare Kalibrierfunktionen und Bestimmtheitsmaße der in den Abbildungen 98 und 99 dargestellten linearen Kalibrierungen (SB3-F0_Kal) für SB-Latex SB3 bei den Splitverhältnissen von 100:1 und 50:1</i> | <i>167</i> |
| <i>Tabelle 30: Funktionen der Regressionsgeraden der in Abb. 107 dargestellten Kalibrierreihen SB4-K0_Kal_A und SB4-K0_Kal_B für SB-Latex SB4 auf Basis des Rohkartons SB4-K0 (Daten im Anhang, Tab. 48).....</i> | <i>176</i> |
| <i>Tabelle 31: Funktionen der Regressionsgeraden der Ionen m/z 287 und 302 der in Abbildung 116 dargestellten Kalibrierreihen ZS-L0_Kal1 mit dem Additiv SZ auf dem Rohpapier SZ-L0</i> | <i>181</i> |
| <i>Tabelle 32: Funktionen der in den Abb. 121 und 122 dargestellten Regressionsgeraden der Kalibrierreihen ASA-MO_Kal, gemessen mit den MS-Parametern Gain Factor 1 (Standard) und Gain Factor 2 (modifiziert).....</i> | <i>185</i> |
| <i>Tabelle 33: Funktionen der Regressionsgeraden der in Abbildung 126 dargestellten Kalibrierreihen GLX-F0_Kal1 mit 1,2–15 % Glyoxal. Funktionen für die Ionen m/z 42 und 116; GC-Läufe OP33256–OP33264.</i> | <i>189</i> |
| <i>Tabelle 34: Funktionen der SB-Regressionsgeraden der Kalibrierproben GLX-F0_Kal2 mit SB-Latex SB3 und Glyoxal (GLX), bei denen die Reihen jeweils konstante Glyoxal-Gehalte aufweisen. GC-Läufe OP35513–OP35549.....</i> | <i>191</i> |
| <i>Tabelle 35: Funktionen der GLX-Regressionsgeraden der Kalibrierproben GLX-F0_Kal2 mit SB-Latex SB3 und Glyoxal (GLX), bei denen die Reihen jeweils konstante SB-Gehalte oder ähnliche SB-Bereiche aufweisen. GC-Läufe OP35513–OP35549</i> | <i>192</i> |
| <i>Tabelle 36: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Einsatzmengen der Rohstoffe – 1.1 Holzstoff; 1.2 Zellstoff; 1.3 Altpapier; 1.4 sonstige Faserstoffe; 1 Faserstoffe gesamt; 2.1 Füllstoff; 2.2 Streichpigment; 2.3 Stärke; 2.4 Additive und andere Mineralien; 2 Mineralien und Additive gesamt; 3 Rohstoffe gesamt. (Die Papierindustrie 2022, 2023a; VDP 2008, 2009, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021)</i> | <i>247</i> |
| <i>Tabelle 37: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Anteile der Einsatzmengen der Rohstoffe an den gesamten Einsatzmengen – 1.1 Holzstoff; 1.2 Zellstoff; 1.3 Altpapier; 1.4 sonstige Faserstoffe; 1 Faserstoffe gesamt; 2.1 Füllstoff; 2.2 Streichpigment; 2.3 Stärke; 2.4 Additive und andere Mineralien; 2 Mineralien und Additive gesamt; 3 Rohstoffe gesamt. Anteile berechnet aus Daten der Tabelle 36.....</i> | <i>248</i> |
| <i>Tabelle 38: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Produzierte Mengen der Papierprodukte – 1 Grafische Papiere gesamt und aufgeteilt in 1.1 Presse- und Katalogpapiere und 1.2 andere grafische Papiere (gestrichene und ungestrichene Druckpapiere, Schreibpapiere); 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke; 3 Hygienepapiere; 4 Spezialpapiere (Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszweck); 5 Produktion gesamt. (Die Papierindustrie 2022, 2023a; VDP 2008, 2009, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021)</i> | <i>248</i> |
| <i>Tabelle 39: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Anteile der produzierten Mengen der Papierprodukte an der Gesamtproduktion – 1 Grafische Papiere gesamt und aufgeteilt in 1.1 Presse- und Katalogpapiere und 1.2 andere grafische Papiere (gestrichene und ungestrichene Druckpapiere, Schreibpapiere); 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke; 3 Hygienepapiere; 4 Spezialpapiere (Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszweck); 5 Produktion gesamt. Anteile berechnet aus Daten der Tabelle 38.....</i> | <i>249</i> |
| <i>Tabelle 40: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Verbrauchte Mengen der Papierprodukte – 1 Grafische Papiere gesamt; 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke; 3 Hygienepapiere; 4 Spezialpapiere (Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszweck); 5 Verbrauch gesamt. (Die Papierindustrie 2022, 2023a; VDP 2008, 2009, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021)</i> | <i>250</i> |
| <i>Tabelle 41: Vergleich der Sorten und Produktgruppen bis einschließlich der in den Jahren 2019 und ab 2020 veröffentlichten Berichten (Die Papierindustrie 2022; VDP 2019, 2020)</i> | <i>251</i> |
| <i>Tabelle 42: Statistische Daten der Mehrfachbestimmungen der Kalibrierungen SB2-C0-Kal, SB2-D0-Kal und SB2-E0-Kal</i> | <i>252</i> |
| <i>Tabelle 43: Linearität SB3-F0_Kal, Ion 104, Split 50:1.....</i> | <i>252</i> |

| | |
|--|-----|
| <i>Tabelle 44: Linearität SB3-F0_Kal, Ion 104, Split 100:1</i> | 253 |
| <i>Tabelle 45: Linearität SB3-F0_Kal, Ion 50, Split 50:1</i> | 253 |
| <i>Tabelle 46: Linearität SB3-F0_Kal, Ion 50, Split 100:1</i> | 254 |
| <i>Tabelle 47: Polynome der z-Profile der Papiere SB3-F1, -G1, -G2, -H1, -H2 und -J1/J2 sowie SZ-L1 und -L2</i> | 254 |
| <i>Tabelle 48: Statistische Daten der Mehrfachbestimmungen der Kalibrierungen SB4-KO_Kal_A und SB4-KO_Kal_B</i> | 255 |
| <i>Tabelle 49: Optische Eigenschaften der mit Glyoxal imprägnierten Kopierpapiere GLX-T0 (ohne UV-Filter)</i> | 255 |
| <i>Tabelle 50: Optische Eigenschaften der mit Glyoxal imprägnierten Kopierpapiere GLX-T0 (mit UV-Filter)</i> | 256 |

1 Einleitung

Die industrielle Papierherstellung wurde, abgesehen von den technischen Erfindungen wie der Papiermaschine, auch durch die Erfindung der internen Papierleimung von Illig im Jahr 1807 ermöglicht. Lag der jährliche Pro-Kopf-Verbrauch 1800 noch bei 0,5 kg, so hat sich der Verbrauch, wie auch die Produktionszahlen, im Laufe der letzten beiden Jahrhunderte vervielfacht (Schachtner 1999, 2008) (Kap. 2.2.1). Neben den Faserstoffen ist dabei im Laufe der Entwicklung der Einsatz von anorganischen und organischen Papieradditiven immer wichtiger geworden (Kap. 2.3 und 2.4).

Die Papierproduktion fußte lange auf der Erfahrung der einzelnen Papiermacher (Schachtner 2009). Teilweise basierte sie aber auf falschen Annahmen, was das Verhalten und die Verteilung der Komponenten in den Papieren betrifft. Erste systematische Untersuchungen zu den Einflussgrößen der Füllstoffverteilungen in den 1930er Jahren enthielten bereits Hinweise auf unterschiedliche Meinungen zur Füllstoffverteilung im Papier (Schilde 1930a; Schütz 1937). Seither ist die Zusammensetzung der Papiere immer komplexer geworden, da die Produktionsgeschwindigkeiten erheblich gestiegen sind und die Papiereigenschaften durch den Einsatz von Additiven immer gezielter beeinflusst werden (Kap. 2.4).

In der Masse werden, neben unterschiedlichen Faserstoffen, Füllstoffe sowie Additive eingesetzt. Dabei stehen die Komponenten wie synthetische Polymere und Leimungsmittel in dieser komplexen Matrix in Wechselwirkung und können sich sowohl positiv als auch negativ beeinflussen (Kap. 2.4.2.2 und 2.4.3.2.1). Die großen Unterschiede in den Dimensionen der Faserfraktionen und Additive erschwert es zudem, in der Produktion alle Komponenten gleichmäßig in der Papierbahn zurückzuhalten. Daher weisen Papiere oft eine ausgeprägte Zweiseitigkeit auf. So berichten Mack und Kleu (1956) von der füllstoffreichen „Schöndruckseite“. Die z-Verteilung der Papierkomponenten hat also maßgeblich Einfluss auf die Eigenschaften des Papiers. Sie beeinflusst neben der Bedruckbarkeit auch wichtige Festigkeitseigenschaften wie die Spalt- und Rupffestigkeit oder die Biegesteifigkeit. Zusätzlich beeinflussen verschiedene Heterogenitäten im Basispapier das Ergebnis bei der Veredelung durch das Streichen von Papier (2.4.3).

Um die Faktoren zu erkennen, die Einfluss auf die Verteilungen der Komponenten haben und um den Einfluss dieser Verteilungen auf die Papiereigenschaften zu ermitteln, ist es erforderlich, z-Verteilungen der verschiedenen Papierkomponenten zu bestimmen. Im Laufe der Jahrzehnte sind unterschiedliche Verfahren und Probenvorbereitungen entwickelt und erprobt worden. Dennoch bleibt die Untersuchung der z-Verteilungen organischer Papierkomponenten eine Herausforderung. So haben verschiedene mikroskopische und spektroskopische Methoden eine hohe Auflösung, mit der die Feinstruktur untersucht werden kann. Auf der anderen Seite ist aber der untersuchte Bereich wegen der Anisotropie des Papiers nicht repräsentativ (Kap. 2.5.3). Auch die Untersuchung des Materials in definierten z-Positionen tieferer Blattschichten stellt dabei eine Herausforderung dar. Am genauesten lassen sie sich die z-Verteilungen mit diesen Methoden an Querschnitten ermitteln. Durch die benötigte Probenvorbereitung können dabei aber die Verteilungen der Komponenten im Papier beeinflusst und so die ermittelten z-Verteilungen verfälscht werden (Kap. 2.5.3, 2.5.4).

Das Ziel in dieser Arbeit ist die Entwicklung von Methoden, mit denen anhand repräsentativer Papierflächen definierte z-Positionen qualitativ und quantitativ untersucht werden können, um so die z-Verteilungen organischer Papierkomponenten zu ermitteln. Dabei sollen in den z-Verteilungen Artefakte durch die Probenbearbeitung verhindert werden. Dies soll mittels Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC/MS) von oberflächenparallelen Mikrotomschnitten des Papiers realisiert werden. Die Methodenentwicklung betrifft einerseits die Probenvorbereitung mittels Kryomikrotomie und andererseits die Analyse der Mikrotomschnitte. Die

Arbeiten wurden im Rahmen des geförderten AiF-Projekts IGF 16810 BG begonnen ([Saake et al. 2014](#)). Hierbei sollen die z-Verteilungen verschiedener Additive wie Strichbindemitteln auf Basis von Styrol-Butadien-Copolymeren, den synthetischen Leimungsmitteln Alkenylbernsteinsäureanhydrid und Alkylketendimer sowie einer funktionellen Komponente eines Selbstdurchschreibepapiers bestimmt werden.

Für die Präparation der oberflächenparallelen Schnitte soll, neben anderen Methoden der Probenvorbereitung, Eis als Einbettmedium getestet werden. Um die Dickenzunahme durch das Quellen des Papiers bei der Benetzung mit Wasser zu unterbinden, sollen Vorrichtungen entwickelt und genutzt werden, die diese Zunahme verhindern. Das Schneiden der in Eis eingebetteten Papiere soll dann in einem Kryomikrotom durchgeführt werden. Für die quantitative Bestimmung der Additivgehalte mittels Py-GC/MS müssen Quantifizierungsmethoden entwickelt werden.

Die neu entwickelten Methoden werden dabei zur Untersuchung verschiedener industriell hergestellter Papiere eingesetzt, um die Anwendbarkeit zu dokumentieren und Unterschiede zwischen den Papieren aufzuzeigen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Papier

Papier ist ein „flächiger, im Wesentlichen aus Fasern meist pflanzlicher Herkunft bestehender Werkstoff, der durch Entwässerung einer Faserstoffaufschwemmung auf einem Sieb gebildet wird. Dabei entsteht ein Faserfilz, der anschließend verdichtet und getrocknet wird;“ (DIN 6735:2004-02).

Die Begriffe für den Bereich Papier und Pappe sind in den Normen [DIN 6730:2006-05](#) und [DIN 6735:2004-02](#) definiert: Die Abgrenzung von Papier und Pappe erfolgt über die flächenbezogene Masse und liegt bei Papier unter 225 g/m², bei Vollpappe über 225 g/m². Der Begriff Karton ist laut Norm nur im deutschen Sprachgebrauch üblich und reicht mit einer flächenbezogenen Masse von 150–600 g/m² in den Bereich von Papier und Pappe hinein.

Die Fasern in diesen Suspensionen können dabei unterschiedlichen Ursprungs sein. Der Faserstoff kann aus Frischfasern (Holzstoff, Zellstoff) oder Sekundärfasern (recyclten Fasern aus Altpapier) oder aber einer Mischung aus beiden bestehen. Die Fasersuspension kann neben Fasern auch Prozess-Hilfsstoffe, Füllstoffe und weitere Hilfsstoffe enthalten. Diese beeinflussen die Eigenschaften des Papiers auf unterschiedliche Weise. Hilfsstoffe können bei der Herstellung z. B. bewirken, dass sich die Bestandteile während der Entwässerung der Fasersuspension nicht entmischen und feine Bestandteile wie Füllstoffe nicht ausgetragen werden ([Auhorn 2008a](#)). Diese Prozess-Hilfsstoffe haben somit bei der Blattbildung einen Einfluss auf die Verteilung der Bestandteile über den Querschnitt (z-Richtung) der Papierbahn und beeinflussen so die Eigenschaften des Produkts. Andere funktionelle Hilfsstoffe (Additive) werden eingesetzt, um die Festigkeiten zu steigern oder die bessere Beschreibbarkeit und Bedruckbarkeit zu ermöglichen.

Das maschinenglatte Papier kann weiterbearbeitet werden, um die Eigenschaften weiter zu beeinflussen. Dies kann durch das Glätten (Satinieren) der Oberfläche mittels Kalanders durch einen Strich erfolgen. Durch den ein- oder beidseitigen Auftrag von Streichfarben auf die Rohpapiere können die Produkte dabei mit unterschiedlichen Eigenschaften oder Funktionen ausgestattet werden. Die Streichfarben können verschiedene organische und anorganische Komponenten enthalten. Das fertige Produkt kann somit eine Vielzahl an Komponenten enthalten, neben Fasern auch verschiedenen organische und anorganische Additive sowie Hilfsstoffe.

2.2 Entwicklung von Rohstoffeinsatz und Produktion

2.2.1 Produktion

Weltweit wurden im Jahr 2020 bereits 405 Mio. t Papier, Karton und Pappe produziert, 2021 stieg die Produktion auf 423 Mio. t ([Die Papierindustrie 2023a](#)). Mit 23,1 Mio. t betrug der Anteil Deutschlands rund 5,5 %. Innerhalb der Europäischen Union (86,9 Mio. t) lag der Anteil der deutschen Produktion bei 26,6 % ([Die Papierindustrie 2023a](#)). Im Jahr 2021 stieg die in Deutschland produzierte Gesamtmenge auf über 23 Mio. t (Anh.: Tab. 38), was im Vergleich zum durch die weltweite Coronapandemie bedingt niedrigen Ergebnis von 2020 ein Plus von 8,3 %, aber angesichts von 21,6 Mio. t im Jahr 2022 auf einen Aufholeffekt zurückzuführen ist. In [Abbildung 1](#) ist die Entwicklung der Hauptsorten (Gruppen 1–4) dargestellt: *Grafische Papiere* (1), unterschieden nach *Presse- und Katalogpapieren* (1.1) sowie *anderen grafischen Papieren* (1.2), *Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke* (2), *Hygienepapiere* (3) und *Spezialpapiere* (4). Bei den *grafischen Papieren* (1) und

den *Verpackungssorten*¹ (2) gibt es eine deutliche gegenläufige Entwicklung der Produktionszahlen seit 2006. Deutlich erkennbar sind auch die Krisenjahre 2008/2009² und 2020³.

Im Jahr 2022 liegt der Produktionsanteil der Hauptsorte *Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke* (2) mit einem Anteil von 59,9 % und einer Produktionsmenge von 12,7 Mio. t deutlich vor den anderen Hauptsorten (Abb. 1; Anh.: Tab. 38, 39). Das Segment der Verpackungssorten¹ (2), ist mit Ausnahme der Jahre 2008/2009 und dem Ausnahmejahr 2021 kontinuierlich gestiegen. Die Produktionsmenge im Jahr 2022 entspricht dem langfristigen Trend, wohingegen das Jahr ein außergewöhnlich starkes Ergebnis im Jahr 2021 zeigte. Der Branchenverband *Die Papierindustrie* führt den allgemeinen Anstieg bei den Verpackungssorten (2) einerseits auf die Zuwächse beim Onlinehandel und andererseits zuletzt auch auf den verstärkten Umstieg von Kunststoff- auf Papierverpackungen zurück (*Die Papierindustrie 2022*). Die in dieser Arbeit untersuchten Etikettenpapiere (Kap. 4.2.3) und der Faltschachtelkarton⁴ (Kap. 4.2.4) gehören beide zum Verpackungssegment (2). Innerhalb dieses Verpackungssegmentes (s. a. Anh.: Tab. 41) ist der untersuchte Faltschachtelkarton der Sorte *Maschinenkarton* (2.2) zuzuordnen. Die untersuchten *Etikettenpapiere* (2.4) werden in derselben Kategorie wie die *Verpackungspapiere* (2.4) aufgeführt (Anh.: Tab. 41).

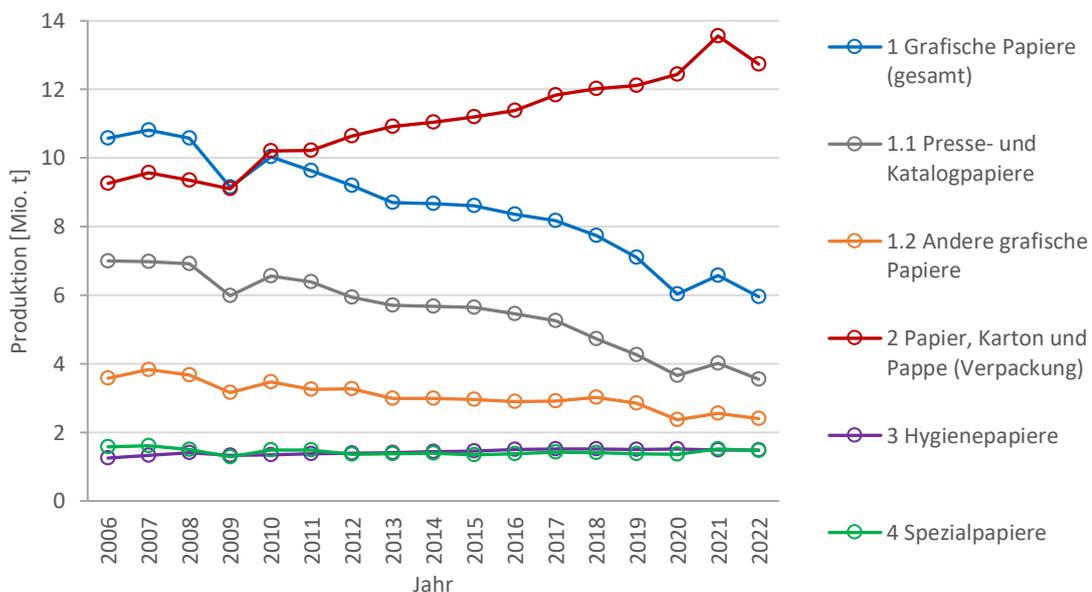


Abbildung 1: Papierproduktion in Deutschland. Produzierte Mengen der Papierprodukte von 2006–2022 – 1 Grafische Papiere gesamt und aufgeteilt in 1.1 Presse- und Katalogpapiere⁵ und 1.2 andere grafische Papiere⁵ (gestrichene und ungestrichene Druckpapiere, Schreibpapiere); 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke; 3 Hygienepapiere; 4 Spezialpapiere (Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszwecke). Daten s. Tab. 38 im Anhang

¹ Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke

² Globale Finanzkrise 2008

³ Corona-Pandemie

⁴ Nach DIN 6730:2006-05 ist Faltschachtelkarton „jeder Karton, der sich aufgrund seiner Falz-, Ritz-, Rill-, Nut- und Bedruckbarkeit zum Herstellen von Faltschachteln eignet“

⁵ Ab Jahresbericht 2020 wurden die Sortengruppen innerhalb der *grafischen Papiere* (1) geändert. Die Untergruppen wurden umbenannt: *Holzhaltige Papiere* in *Katalog- und Pressepapiere* (1.1) und *Holzfreie Papiere* in *andere grafische Papiere* (1.2). Die *Recyclingpapiere* wurden ab dem Jahresbericht 2020 (auch für die Produktionszahlen des Jahres 2018) nicht mehr den *Holzhaltigen Papieren*, sondern den *anderen grafischen Papieren* (1.2) zugeordnet (Anh.: Tab. 41). Für das Jahr 2018 sind dies rund 260.000 t bzw. 0,26 Mio. t (VDP 2020).

Das Segment der *grafischen Papiere* (1), dessen Produktionsmengen und -anteile bis zum Jahr 2009 über denen der Verpackungssorten¹ (2) lagen, wurde im Jahr 2010 von diesen überholt und ist seitdem kontinuierlich gesunken (Abb. 1; Anh.: Tab. 38, 39). Im Jahr 2022 lag der Produktionsanteil der *grafischen Papiere* (1) in Deutschland bei 27,5 % (5,9 Mio. t) der Gesamtproduktion. Das Maximum der letzten 20 Jahre lag im Jahr 2007 ([Die Papierindustrie 2022](#)).

Zu den *grafischen Papieren* (1) gehören die Sorten *Presse- und Katalogpapiere* (1.1) sowie *andere grafische Papiere* (1.2). Die Entwicklung der Produktionszahlen ist für dieses Segment seit 2007 insgesamt rückläufig (Abb. 1). Von 2020 im Jahr 2021 zeigt sich bei den *grafischen Papieren* erstmals ein Anstieg, der laut Branchenverband auf die höhere Nachfrage nach Printwerbung zur Anregung des Konsums zurückzuführen ist ([Die Papierindustrie 2022](#)). Danach stieg die Produktion der *Presse- und Katalogpapiere* (1.1, Abb. 1), in dem die verwendeten Sorten für Printwerbung enthalten sind, im Vergleich zum Vorjahr um 9,6 % auf 4,0 Mio. t (17,4 %). Die Produktionszahlen der *Presse- und Katalogpapiere* des Jahres 2022 liegen deutlich unter denen des Vorkrisenjahres 2019 und gliedern sich wieder in den Abwärtstrend ein. Die Kategorie *andere grafische Papiere* (1.2; Abb. 1; Anh.: Tab. 38, 39) entwickelte sich im Zeitraum 2007–2022 insgesamt negativ. Die Produktionszahlen/-anteile sinken von 3,8 Mio. t (16,4 %) im Jahr 2007 auf 2,4 Mio. t (11,1 %) im Jahr 2022, wobei die Produktionszahlen im Zeitraum 2013–2017 relativ stabil sind. Der leichte Anstieg von 2017 zu 2018 ist nur auf eine Verschiebung der Untergruppe *Recyclingpapiere*⁵ von Sortengruppe *Katalog- und Pressepapiere*⁵ (1.1) in die Sortengruppe *andere grafische Papiere*⁵ (1.2) zurückzuführen. Wie auch bei den *Presse- und Katalogpapieren* (1.1) zeigt sich im Jahr 2021 gegenüber 2020 ein Anstieg der Produktionszahlen. Diese sinken aber im Jahr 2022 wieder ab. Die Produktionsmengen der Jahre 2021 und 2022 liegen sowohl bei den *Presse- und Katalogpapieren* (1.1) als auch bei den *anderen grafischen Papieren* (1.2) unter denen des Jahres 2019.

In der Aufschlüsselung des Branchenverbands gibt es bis zum Jahresbericht 2022 in der Kategorie *andere grafische Papiere* (1.2) die Unterkategorien der *gestrichenen Druckpapiere* (1.2.1), zu denen auch die mehrfach gestrichenen Papiere gehören, deren Untersuchungen in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben werden. In diese Kategorie (1.2) gehören auch *ungestrichene Druck- und Schreibpapiere* (1.2.2) und ab dem Jahr 2018 *Recyclingpapiere*⁵ (1.2.3). Innerhalb der Kategorie *andere grafische Papiere* (1.2) entwickelten sich die *gestrichenen Druckpapiere* mit einem Zuwachs von 13,9 % auf 0,88 Mio. t (2021) deutlich positiver als die anderen beiden Sorten (1.2.2 und 1.2.3) mit 5 % ([Die Papierindustrie 2022](#)). Dennoch liegen die Produktionszahlen im Jahr 2021 (0,88 Mio. t) unter denen des Vorkrisenjahres 2019 mit 1,0 Mio. t ([Die Papierindustrie 2022; VDP 2021](#)).

Die Produktion der *Spezialpapiere*⁶ (4) stieg im Jahr 2021 mit einer Menge von 1,5 Mio. t und einem Anteil von 6,6 % auf den höchsten Wert seit 2007 (Abb. 1; Anh.: Abb. 130, Tab. 38, 39). Grund für den deutlichen Anstieg um 10,9 % im Vergleich zum Jahr 2020 war eine höhere Nachfrage nach Dekorpapieren in der Möbelindustrie und ein höherer Bedarf der Industrie nach technischen Papieren ([Die Papierindustrie 2022](#)). Die produzierten Mengen sanken in 2022 geringfügig ab, der Anteil stieg aber trotzdem auf 6,8 %. Die mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA⁷) geleimten Papiere, deren Untersuchungen in Kap. 4.2.6 beschrieben wird, können je nach Anwendung den *Verpackungs- und Etikettenpapieren* (2.4) innerhalb der Gruppe der Verpackungssorten (2) oder den *Spezialpapieren* (4) zugeordnet werden.

⁶ Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszwecke (4). Dazugehörige Sorten (4.1–4.3) sind in Tab. 41 (Anhang) aufgeführt.

⁷ ASA: Alkenylbernsteinsäureanhydrid (Alkenyl Succinic Anhydride)

Erwartungsgemäß sind die Produktionsmengen der *Hygienepapiere* in den letzten Jahren stabil und liegen seit 2016 bei 1,5 Mio. t pro Jahr (Abb. 1; Anh.: Abb. 130, Tab. 38, 39). Insgesamt stiegen die produzierten Mengen seit 2006 (1,25 Mio. t). Jedoch kam es in den Jahren der Finanzkrise zu einem leichten Rückgang von 1,40 Mio. t (2008) auf 1,33 Mio. t (2009). Es folgte ein stetiges Wachstum bis zum Erreichen von 1,5 Mio. t im Jahr 2016.

2.2.2 Rohstoffeinsatz

Bei der Papierherstellung wurden 2022 in Deutschland 25,1 Mio. t Rohstoffe eingesetzt. Diese teilten sich auf in 87 % Faserstoffe und 13 % Mineralien und Additive (Anh.: Tab. 36, 37). 78 % (2022) des eingesetzten Faserstoffs entfallen auf *Altpapier* (1.3), 18 % auf *Zellstoff* (1.2) und knapp 4 % auf *Holzstoff* (1.1).

Bezogen auf die insgesamt eingesetzte Rohstoffmenge sind seit 2006 sowohl die Mengen als auch die Anteile von *Altpapier* (1.3) von 15,2 Mio. t (57,8 %) mit einem Zwischenhoch im Jahr 2021 (18,3 Mio. t, 67,8 %) auf 17,0 Mio. t (67,8 %) gestiegen (Abb. 2; Anh.: Tab. 36, 37). Bei *Zellstoff* (1.2) und *Holzstoff* (1.1) zeigt sich dagegen eine fallende Tendenz (Abb. 2; Anh.: Tab. 36, 37). Die Mengen und Anteile am gesamten Rohstoffeinsatz sanken beim *Zellstoff* von 5,0 Mio. t (19,2 %) auf 4,0 Mio. t (15,7 %). Etwa 3,0 Mio. t des eingesetzten *Zellstoffs* wurden im Jahr 2022 importiert (Die Papierindustrie 2023a). Für den *Holzstoff* zeigt sich eine ähnliche Entwicklung. Der *Holzstoffeinsatz* nahm von 1,7 Mio. t (6,5 %) im Jahr 2006 auf 0,8 Mio. t (3,3 %) im Jahr 2022 ab (Abb. 2; Anh.: Tab. 36, 37).

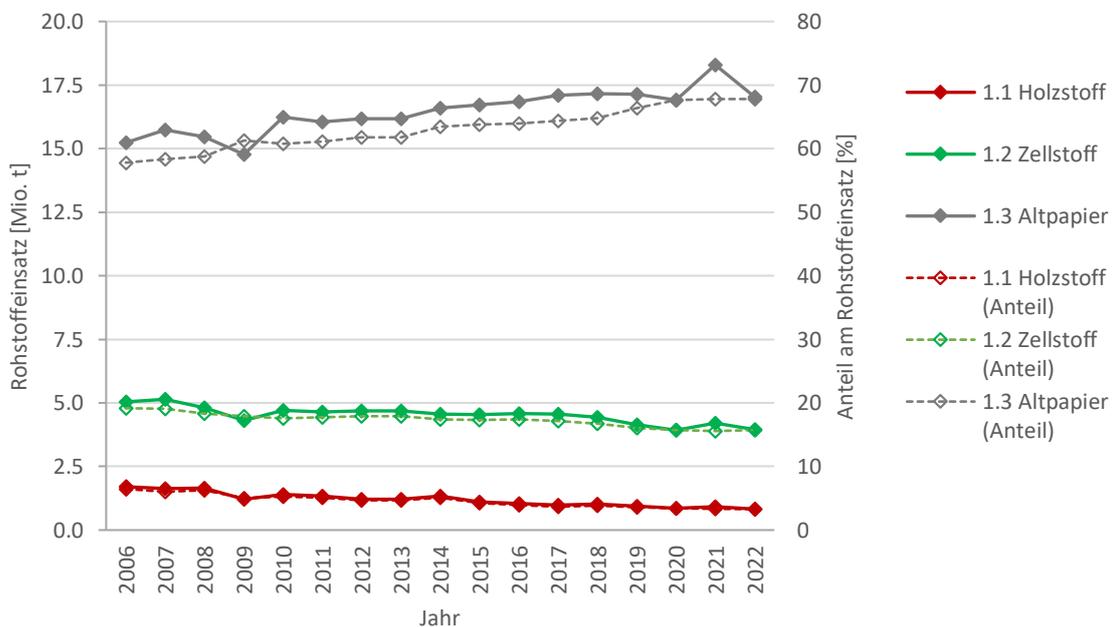


Abbildung 2: Einsatzmengen und -anteile der Faserstoffe: 1.1 Holzstoff, 1.2 Zellstoff und 1.3 Altpapier in der deutschen Papierindustrie von 2010–2022 (Daten s. Tab. 36, 37 im Anhang)

Analog zu den gestiegenen Papier-Produktionsmengen, wuchs auch die Gesamteinsatzmenge der Faserstoffe von 21,8 Mio. t im Jahr 2020 auf 23,5 Mio. t im Jahr 2021 mit etwa gleichbleibenden Anteilen der einzelnen Faserstoffe. Die Anteile am gesamten Rohstoffeinsatz lagen im Jahr 2021 bei 67,8 % Altpapier, 15,5 % Zellstoff und 3,4 % Holzstoff. Der Zuwachs der Einsatzmengen von Altpapier ist im Jahr 2021 im Vergleich zum Vorjahr deutlich. Aber auch bei den Einsatzmengen von Zellstoff und Holzstoff ist ein leichter Anstieg erkennbar (Abb. 2; Anh.: Tab. 36, 37).

Die Einsatzquote von Altpapier ist bei den meisten Sorten oder Hauptsorten stabil. Bei den *grafischen Papieren* (1) liegt die Einsatzquote von Altpapier, bei einer Produktionsmenge von 6,0 Mio. t, im Jahr

2022 bei 51 % (Die Papierindustrie 2023a). Bei den Untergruppen dieser Hauptsorte ist der Altpapiereinsatz mit 108 % bei den Papieren für den Zeitungsdruck besonders hoch. Im Ausnahmejahr 2021 lag der Anteil sogar bei 113 % (Die Papierindustrie 2022, 2023a). Grob ein Drittel des eingesetzten Altpapiers entfällt damit auf diese Sorte. Daraus resultiert bei den sonstigen grafischen Papieren eine Einsatzquote von 36 % Altpapier (Die Papierindustrie 2023a). Bei dem Segment Papier und Pappe für Verpackungszwecke liegt die Altpapier-Einsatzquote im Jahr 2022 bei 99 %. Innerhalb dieser Gruppe liegt sie bei Faltschachtelkarton mit 86 % unter und bei Wellpappenpapieren mit 107 % über dem Durchschnitt (Die Papierindustrie 2023a).

Faltschachtelkarton besteht in der Regel aus mehreren Lagen. Der Karton kann ein- oder beidseitig gestrichen sein. Er kann sowohl Primärfasern als auch Altpapier enthalten (Saari 2000). Das in dieser Arbeit untersuchte Muster (Kap. 4.2.4) bestand größtenteils aus Altpapierlagen unterschiedlicher Sorten. Decklagen aus gebleichtem Zellstoff sind im Faltschachtelkarton zumeist ein- oder mehrfach gestrichen (Saari 2000). Es wird in den Decklagen neben Primärfaserstoff aber auch helles Altpapier und Halbzellstoff eingesetzt.

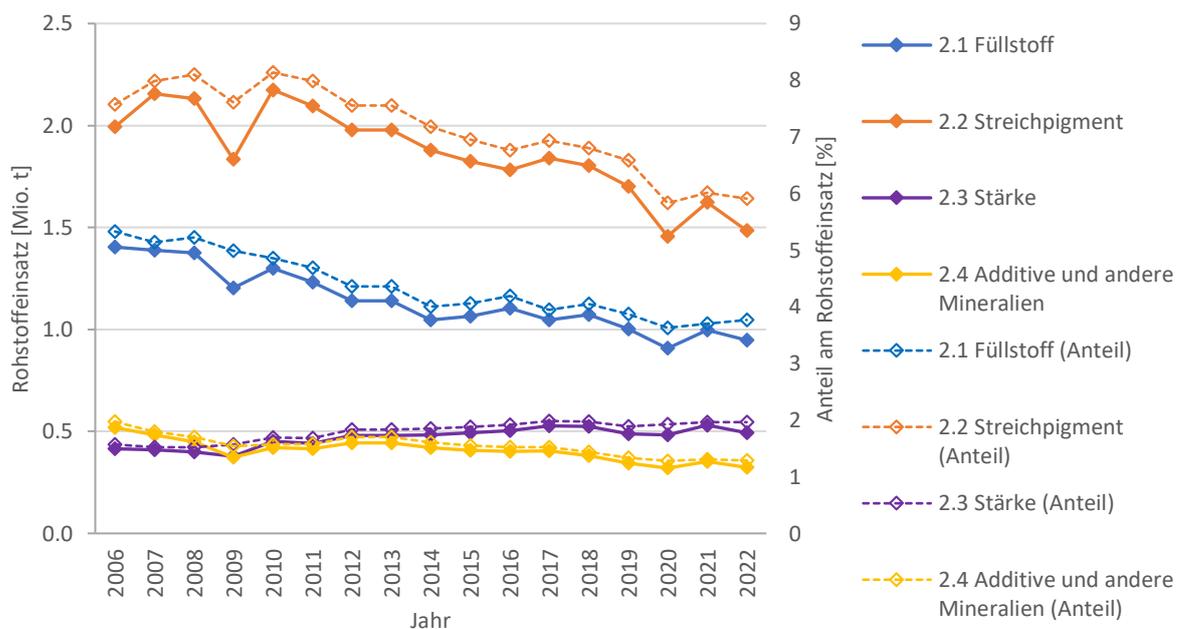


Abbildung 3: Einsatzmengen und -anteile der Nichtfaserstoffe: 2.1 Füllstoff, 2.2 Streichpigment, 2.3 Stärke und 2.4 Additive und andere Mineralien von 2006–2022 (Daten s. Tab. 36, 37 im Anhang)

Die Einsatzmengen und -anteile der Nichtfaserstoffe bei der Papierproduktion werden durch die *Füllstoffe* (2.1) und *Streichpigmente* (2.2) dominiert (Abb. 3). Im Jahr 2022 wurden 0,95 Mio. t *Füllstoffe* (2.1) und 1,49 Mio. t *Streichpigmente* (2.2) eingesetzt. Darüber hinaus kamen 0,49 Mio. t *Stärke* (2.3) und 0,32 Mio. t *Additive und andere Mineralien* (2.4) zum Einsatz (Anh.: Tab. 36, 37). Die Einsatzmengen der *Füllstoffe*, *Streichpigmente* und *Additive und anderer Mineralien* sanken seit dem Jahr 2010 kontinuierlich. Nur bei der *Stärke* ist eine leichte Zunahme der Einsatzmengen zu verzeichnen. *Stärke* (2.3) und *Additive* (2.4) zeigen eine gegenläufige Entwicklung (Abb. 3; Anh.: Abb. 132). Bis zur Finanzkrise 2008 lagen die eingesetzten Mengen der *Stärke* (2.3) noch unter denen der *Additive* (2.4), ab 2010 liegen sie mit zunehmendem Abstand über den Einsatzmengen der *Additive und anderer Mineralien* (2.4). Nach dem Einbruch von Einsatzmengen und -anteilen der Nichtfaserstoffe im Krisenjahr 2020³ ist ein deutlicher Anstieg der Einsatzmengen erkennbar, dennoch liegen die Werte bei den Streichpigmenten und Füllstoffen unter denen des Vorkrisenjahres. Damit deutet sich eine Fortsetzung des Abwärtstrends an.

Vergleicht man die Entwicklung der Einsatzmengen der *Füllstoffe* und *Streichpigmente* (Abb. 3) mit den Produktionszahlen der *grafischen Papiere* (1, 1.1 und 1.2) in Abb. 1, gibt dies einen Hinweis darauf, welche der hergestellten Sorten zu einem entsprechenden Einsatz der Füllstoffe und Streichpigmente führen. Eine ähnliche Verbindung ließe sich auch zwischen der *Stärke* (2.3) in Abb. 3 und den *Verpackungssorten* (2) in Abb. 1 ableiten.

2.3 Anorganische Komponenten

Unter den Papierhilfsstoffen und -additiven nehmen die anorganischen Komponenten die wichtigste Rolle ein. Die Abgrenzung zwischen anorganischen und mineralischen Komponenten ist dabei in der Literatur nicht immer eindeutig. Zu Mineralien würden nach Definition von [Nickel \(1995\)](#) nur die anorganischen Füllstoffe/Pigmente zählen, die durch geologische Prozesse entstanden sind. Synthetisch hergestellte anorganische Füllstoffe/Pigmente würden nicht dazu gehören, obwohl sie dieselbe chemische Zusammensetzung wie Füllstoffe/Pigmente aus aufbereitetem Gestein haben. Dies kann beispielsweise bei Calciumcarbonat-Füllstoffen/Pigmenten der Fall sein (Kap. 2.3.1). Daher bezieht sich die Benennung anorganischer Komponenten auf den Einsatzzweck als Füllstoff (filler) oder Streichpigment (coating pigment), auch wenn sie chemisch gleich oder gleichen Ursprungs sind (Kap. 2.3.1). Andere anorganische Komponenten wie Aluminiumsulfat werden als Additiv eingesetzt (Kap. 2.4.1.1). Im Gegensatz zu den Füllstoffen und Streichpigmenten aus Calciumcarbonat spielen diese für die Untersuchungen in dieser Arbeit keine Rolle.

2.3.1 Füllstoffe und Streichpigmente

Anorganische Füllstoffe und Streichpigmente werden in vielen Produkten eingesetzt, um die Bedruckbarkeit und die Oberflächeneigenschaften wie beispielsweise Opazität, Weißgrad oder Druckfarbenpenetration zu beeinflussen ([Auhorn 2009](#)). Zudem können günstige Füllstoffe auch helfen, die Kosten zu senken.

Der Begriff Füllstoffe (filler) ist schon lange in der Papierbranche etabliert. „Fillers, as the term is used in the paper industry, are finely divided substances added to paper to fill up the spaces between the fibers composing the sheet and to give certain physical characteristics (opacity, body, finish) to the paper produced.“ ([Shaw et al. 1925](#)). [Hubbe und Gill \(2016\)](#) kritisieren den Begriff Füllstoffe, da er suggeriert, Füllstoffe würden nur Löcher füllen und Platz einnehmen. Dies sei aber nicht möglich, da sie ja schon vor der Blattbildung zugesetzt werden, bevor sich die Papierstruktur gebildet hat. Zudem beeinflussen sie, wie auch schon [Shaw et al. \(1925\)](#) schreiben, die entstehende Papierstruktur, so dass sie das Erscheinungsbild des Papiers und messbare Eigenschaften, die Gebrauchseigenschaften des Produktes in der Anwendung bestimmen ([Hubbe und Gill 2016](#)).

Die Hauptvertreter sind die Minerale Calcit, Kaolinit und Talk (auch: Talkum). Chemisch handelt es sich bei Calcit (CaCO_3) um Calciumcarbonat, das Tonmineral Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ist ein Aluminiumsilikat und Talk ($\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) ein Magnesiumsilikat ([Gane et al. 2009](#); [Gantenbein und Likitalo 2009](#); [Hubband et al. 2009a](#)). Es werden aber auch Titandioxid, Gips oder synthetische Silikate eingesetzt. Allgemein kann zwischen natürlichen Füllstoffen und Pigmenten sowie synthetischen Produkten unterschieden werden ([Hubbe und Gill 2016](#)). Bei Calciumcarbonat wird beispielsweise zwischen natürlichem Calciumcarbonat (GCC – Ground Calcium Carbonate) aus gemahlenem Kalkstein oder Marmor und gefällttem Calciumcarbonat (PCC – Precipitated Calcium Carbonate⁸) differenziert. Ein Kennzeichen der eingesetzten Weißpigmente ist, dass sie einen hohen Weißgrad und einen hohen

⁸ [Impola \(2009\)](#): Kristalline Modifikationen sowohl Calcit als auch als Aragonit

Brechungsindex aufweisen (Krogerus 1999). Dieser Weißgrad (ISO Brightness) liegt bei GCC bei 80–96 % und bei PCC bei 92–97 %, Kaolinit liegt zwischen 70–90 % und Talkum bei 70–88 % (Laufmann 2013). Bei Streichpigmenten werden GCC/PCC mit einem Weißgrad von über 93 % und Kaolin und Talkum mit einem Weißgrad über 84 % eingesetzt. Dabei sind Kaolin und Talkum deutlich gelbstichiger als die Calciumcarbonate (Imppola 2009). Titandioxid erreicht Weißgrad-Werte von 97–99 %. Entscheidender als der Weißgrad des Titandioxids ist aber der außergewöhnliche hohe Brechungsindex von 2,55–2,75, während dieser bei andere Füllstoffen und Pigmenten bei 1,5–1,65 liegt (Alatalo und Heikkilä 2009; Hubbe und Gill 2016; Husband et al. 2009b; Krogerus 1999; Laufmann 2013; Lehtinen und Paltakari 2009). Eigenschaften wie Brechungsindex, Weißgrad, sehr hoher Reflektionsgrad für sichtbares Licht und die Partikelgröße (0,2–0,5 µm) machen Titandioxid zu einem sehr effektiven Weißpigment (Alatalo und Heikkilä 2009; Laufmann 2013). Titandioxid wird wegen seiner besonderen Eigenschaften für verschiedene Spezialanwendungen eingesetzt (Shen et al. 2011). Dies sind beispielsweise Produkte wie Etiketten- und Dekorpapiere, bei denen eine entsprechende Nass-Opazität durch den Einsatz von Titandioxid erzielt werden kann (Laufmann 2013; McLain und Ingle 2009).

Als Streichpigmente und Füllstoffe können grundsätzlich dieselben Materialien eingesetzt werden (Krogerus 1999). Ein Unterschied ist jedoch bei der Feinheit beziehungsweise der Größenverteilung der Partikel zu finden. Dabei sind Streichpigmente in der Regel deutlich feiner (Lehtinen 2000a). Die Partikelgrößen liegen mit sehr großen Massenanteilen unter 10 µm. Bei groben (coarse) Füllstoffen liegen die Massenanteile der Partikel, die kleiner als 2 µm sind, bei etwa 30 % (Laufmann 2013). Die Herstellung grober gemahlener Calciumcarbonat-Füllstoffe (GCC) aus Kalkstein oder Marmor, die 30–55 % von Partikelanteilen unter 2 µm aufweisen, erfolgt meist mit trockener Mahlung. Feinere Füllstoffe werden mit Nass-Mahlung hergestellt (Laufmann 2013). Typische GCC-Produkte haben dabei 60–75 % der Partikel kleiner als 2 µm und 30–40 % der Partikel kleiner als 1 µm (Laufmann 2013). Die Partikelgrößenverteilung von gefällttem Calciumcarbonat (PCC) ist enger. Bei groben PCC liegen 95–100 % der Partikel unter 5 µm und 30 % unter 2 µm. Bei feinen PCC sind 75–95 % kleiner als 2 µm und 20–60 % kleiner als 1 µm (Laufmann 2013). Nach Hubbe und Gill (2016) haben die meisten Füllstoffe eine maximale Größe von 0,2–4 µm und haben damit nur 1/1000 der Länge einer Papierfaser. Bei den Streichpigmenten gelten für Partikelgrößen unter 2 µm Massenanteile um 80 % als normal, über 90 % als fein und unter 70 % als grob (Lehtinen und Paltakari 2009). Bei den Füllstoffen werden die Produkte bereits ab 70 % kleiner als 2 µm als fein und bei 90 % kleiner als 2 µm als ultrafein bezeichnet (Hubbe und Gill 2016). Bei feinen Calciumcarbonat-(Streich-)Pigmenten (GCC) sind bis zu 98 % der Partikel kleiner als 2 µm (Gane et al. 2009).

Die Bedeutung von Calciumcarbonat als Füllstoff oder Streichpigment hat in den vergangenen Jahren stetig zugenommen (Hubbe und Gill 2016). Bei den Füllstoffen begann man in Europa in den 1960ern Calciumcarbonat zu verwenden (Burke 1993). Dies wurde zusammen mit einem neutralen pH-Wert bei der Papierherstellung umgesetzt, denn Calciumcarbonat ist unter sauren Bedingungen nicht stabil und verfärbt sich unter alkalische Bedingungen (McLain und Ingle 2009). In den 1980ern setzte sich die neutrale Papierherstellung durch und es erfolgte ein Wechsel von Kalolin (Clay) als weit verbreiteter Füllstoff zu Calciumcarbonat wie PCC (Burke 1993; Hubbe und Gill 2016; McLain und Ingle 2009). Weltweit betrug der Anteil der Calciumcarbonate an den anorganischen Papieradditiven⁹ (nur Füllstoffe) im Jahr 2010 über 75 %: 33,5 % GCC plus 43 % PCC vs. 12,5 % Kaolin und 10 % Talkum (Laufmann 2013).

⁹ Weltweiter Verbrauch von Füllstoff und Streichpigment in der Papierindustrie im Jahr 2010: Füllstoff und Streichpigment 31,7 Mio. t (52 % GCC, 21 % PCC, 21 % Kaolin), Streichpigment 17,9 Mio. t (64 % GCC, 3,5 % PCC, 30 % Kaolin) und Füllstoff 13,8 Mio. t (Laufmann 2013; Sangl et al. 2013).

Die Füllstoffgehalte und -arten variieren in den verschiedenen Papiersorten abhängig vom Einsatzzweck (Krogerus 1999; Laufmann 2013). Bei Kopierpapieren liegt der Einsatz bei 20–27 % Calciumcarbonat und bei holzfreien Basispapieren für die Herstellung gestrichener Papiere bei 12–30 %. Bei Zeitungsdruckpapieren geht der Trend von ursprünglich 5–15 % (Krogerus 1999) hin zu höheren Füllstoffgehalten von 8–24 % (Laufmann 2013).

Der Trend höherer Füllstoffgehalte, auch als Ersatz von Faserstoff, bringt neben den gewünschten Effekten auch Nachteile mit sich (Hubbe 2014b). Wird der Füllstoffanteil zu hoch, leiden die Festigkeitseigenschaften des Papiers (Hubbe 2014b; Hubbe und Gill 2016; Laufmann 2013). Um negative Effekte auszugleichen, können verschiedene Additive eingesetzt werden, um dem Festigkeitsverlust entgegenzuwirken (Hubbe 2014b). Um den Füllstoffgehalt im Papier ohne Festigkeitsverlust zu erhöhen, wird auch das sogenannte Surface Filling eingesetzt (Laufmann 2013; Laufmann und Gisella 2011; Shen und Qian 2012). Dies ist auch bei einigen der untersuchten Papiere der Fall (Kap. 4.2.1.2). Hierbei wird der Füllstoffgehalt durch einen Oberflächenauftrag, also nach der Blattbildung, erhöht. Untersuchungen zeigen, dass die Pigmente weit ins Papier eindringen und so eine relativ gleichmäßige Verteilung der Surface Filling Pigmente erreicht wird (Laufmann und Gisella 2011). Da die Blattbildung in diesem Fall bereits erfolgt ist, kann die Faser-Faser-Bindung nicht gestört werden.

Andererseits werden auch die Pigmente modifiziert, um unerwünschte Effekte zu vermindern oder um bestimmte Eigenschaften zu erzielen (Hubbe und Gill 2016; Kang et al. 2020; Shen et al. 2009). Ein Beispiel sind HCC (hybrid calcium carbonate). Dies sind halbsteife, verformbare Agglomerate aus GCC und PCC. HCC werden aus GCC und Calciumoxid hergestellt, die mit ionischen Polymeren vorgeflockt wurden. Über Zugabe von CO₂ wird dann aus dem Calciumoxid in situ PCC gebildet (Kang et al. 2020). Untersuchungen zeigen, dass bei sehr hohen Füllstoffgehalten bessere Festigkeitseigenschaften¹⁰ im Vergleich zu GCC oder vorgeflocktem GCC erreicht werden (Lee et al. 2021). Auch der Weißgrad (ISO brightness) ist durch das gebildete PCC höher. Positiver Nebeneffekt ist bei dem Einsatz von HCC auch eine Energieeinsparung durch geringeren Trocknungsaufwand. Die in situ Herstellung von PCC wird auch von Laukala et al. (2021) angewendet, um Calciumcarbonat direkt auf Fasern zu präzipitieren.

Modifiziert werden anorganische Füllstoffe/Pigmente auch mit organischen Polymeren z. B. PCC mit Agar (Xie et al. 2019), GCC mit Stärke (Sözbir und Çiçekler 2021), Kaolin mit Stärken (Naijian et al. 2019), PCC mit Carboxymethylcellulose und Polyaluminiumchlorid (Mousavipazhouh et al. 2018).

2.4 Papieradditive

Bei der Papierherstellung sollen Produkte mit gewünschten Festigkeitseigenschaften, optischen Eigenschaften sowie Eigenschaften der Oberflächen produziert werden. Neben den Maschinen- und Herstellungsparametern beeinflussen Additive diese Eigenschaften. Dazu werden eine Vielzahl unterschiedlicher Additive eingesetzt, abhängig vom Rohstoffmix und den zu produzierenden Papiersorten. Außerdem dienen sie der Vermeidung von Störungen, also der Erhöhung der „Runnability“, um eine bestimmte Papierqualität mit einer maximalen Produktionsmenge herzustellen. Diese Additive kann man in verschiedene Gruppen aufteilen: Prozess-Chemikalien¹¹ und funktionelle Chemikalien.

¹⁰ Tensile strenght, stiffness

¹¹ Prozess-Hilfsmittel

Die jeweiligen Additive werden aber auch für unterschiedliche Zwecke eingesetzt, da sie häufig aufgrund ihrer Chemie nicht nur eine Wirkung besitzen. Das gilt vor allem für Stärke als wichtigstes der organischen Additive. Die verschiedenen Stärkeprodukte werden in verschiedenen Anwendungen und Applikationsformen eingesetzt. Aufgrund der besonderen Bedeutung wird der Stärke daher ein eigenes Kapitel (2.4.2.3) gewidmet. Auch in der Statistik des Branchenverbandes wird die Stärke separat neben den anderen Additiven, Faserstoffen und anorganischen Bestandteilen aufgeführt (Kap. 2.2.2).

2.4.1 Prozess-Hilfsstoffe, Prozess-Chemikalien

Neben den Maschinenparametern haben auch die Additive, die als Prozess-Hilfsstoffe oder Prozess-Chemikalien bezeichnet werden, einen Einfluss auf die späteren Papiereigenschaften. Zu ihnen gehören Entschäumer, Entlüfter, Retentions- und Entwässerungsmittel sowie Fixiermittel und Flockungsmittel. Im Folgenden wird genauer auf die Retentionsmittel eingegangen, da sie bei gefüllten Papieren wie den Papieren in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 eine besondere Bedeutung haben.

2.4.1.1 Retentionsmittel

Retentionsmittel werden dafür eingesetzt, dass Feinstoff und Füllstoff bei der Entwässerung im Papier gehalten werden (Auhorn 2008a, 2009; Hemmes 2013). Im Idealfall wird so auch eine Zweiseitigkeit verhindert oder reduziert.

Bei dem Einsatz von Füllstoffen ist zwangsläufig eine Verwendung von Additiven notwendig, um einen möglichst hohen Anteil der eingesetzten Füllstoffe im Papier zu halten. Die Abbildung 4 verdeutlicht die Herausforderung, dass die Füllstoffpartikel deutlich kleiner als die Dimension der Fasern und der Siebporen sind. Mechanisch ist es kaum möglich, die feinen Bestandteile „auf dem Sieb“, also in dem sich bildenden Blatt, zu halten. Es benötigt daher eine Aggregation, bei der feine Bestandteile an längere Fasern gebunden werden (Mikroflockung), was auch zu einer besseren Entwässerung führt (Norell et al. 1999). Gleichzeitig muss die Flockenbildung von Fasern gesteuert werden (Holik et al. 2013), da dies sonst zu sichtbaren Basisgewichtsvariationen führt. Eine „wilde Faserverklumpung“ stört darüber hinaus die Entwässerung, da diese großen Flocken selbst schlecht zu entwässern sind (Norell et al. 1999). Retentionsmittel wie kationische Stärke oder höhermolekulare, kationische Polymere werden eingesetzt, um die Retention der kleinen und schweren Pigmentteilchen zu verbessern (Auhorn 2009).

Die Strategie ist es, die Komponenten über ihre jeweiligen Ladungen an der Oberfläche aneinander zu binden. Die Anziehung oder Abstoßung der suspendierten Komponenten muss dabei gesteuert werden (Hemmes 2013; Hubbe 2014b). Angesichts von bis zu 30 % Füllstoff in ungestrichenen Papieren werden viele Ladungen in die Faserstoffsuspension eingebracht (Hubbe 2014b). Retentionsmittel erzeugen aufgrund ihrer Chemie verschiedene Wirkungen, die in der Fachliteratur als „charge neutralization“, „coagulation“, „patching“ und „bridging“ bezeichnet werden (Cutts 2009; Hemmes 2013). Ein wichtiger Aspekt bei den verschiedenen Retentionsmitteln, die auch gleichzeitig und ergänzend eingesetzt werden, ist das initiale Verhalten nach der Dosierung, sowie das Verhalten bei Einwirkung von Scherkräften (Hemmes 2013).

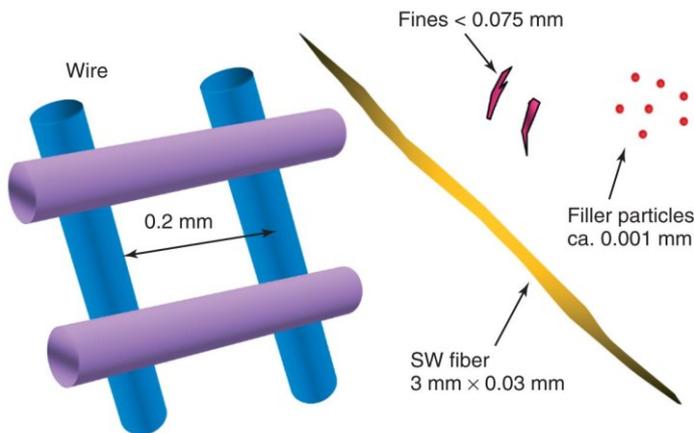


Abbildung 4: Dimensionsvergleich der Siebweite des Papiermaschinensiebs (wire) und der Hauptkomponenten des Papierstoffs; Nadelholzfaser (SW fibre), Feinstoff (fines) und Füllstoffpartikel (filler particles). (Hemmes 2013)
 – Verwendet nach freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons. Copyright © 2013 Wiley-VCH Verlag –

Zu den anorganischen Retentionsmitteln gehört Alaun (Aluminiumsulfat), das schon sehr lange bei der Papierherstellung verwendet wird (Auhorn 2009; Dörrer 2013). Neben Aluminiumsulfat können auch Aluminium-Salze wie (Poly)Aluminiumhydroxychlorid (PAC) mit unterschiedlichen Verhältnissen von OH-Gruppen zu Cl-Ionen und Aluminiumnitrate eingesetzt werden (Auhorn 2008a; Dörrer 2013; Gliese und Kleemann 2021). Diese Aluminium-Komponenten werden insbesondere in Zusammenhang mit Harzleimung eingesetzt (Auhorn 2008a; Gliese und Kleemann 2021; Scott 1996a), aber auch um anionische Störstoffe zu fixieren (Dörrer 2013; Künzel und Le 2008). Zu den anorganischen Mikro- oder Nanopartikeln gehören beispielsweise kolloidale Lösungen von Bentonit (Cutts 2009; Hemmes 2013).

Weitere Retentionsmittel sind beispielsweise modifizierte organische oder synthetische Polymere. Hierzu gehört kationisierte Stärke, die neben der Retention auch die Trockenfestigkeit steigert. Synthetische Polymere sind beispielsweise Polyamine, Polyvinylamine (PVAm) oder PolyDADMAC¹². Von hoher Bedeutung sind Polyacrylamide (PAM) und auch Polyethylenimine (PEI). Sie werden aufgrund ihrer hohen Effizienz in geringen Mengen von 100-500 g je produzierte Tonne Papier eingesetzt. Sie fixieren auch gelöste und kolloidale Substanzen und wirken somit zusätzlich als Fixiermittel (Auhorn 2008a; Hemmes 2013). Der Molekulargewichtsbereich der polymeren Retentionsmittel ist mit 0,1–14 MDa sehr groß (Hemmes 2013). Cutts (2009) nennt für das „patch model“ der Flockung Molekulargewichte von 0,01–0,1 MDa und für das „bridging“ Molekulargewichte, die darüber liegen. Hochmolekulare Polymere wie PAM haben neben ihrer Wirkung als Retentionsmittel auch einen Beitrag zur Trockenfestigkeit, werden aber auch direkt als Trockenfestmittel eingesetzt (Hemmes 2013; Kramer und Stumm 2013). Retentionshilfsmittel sorgen auch für eine schnellere Entwässerung, zudem zeigen sie Synergien mit anderen Wet-End-Chemikalien wie Entlüftern und senken deren Einsatzmengen (Auhorn 2008a; Hemmes 2013).

Die Einsatzmenge der Retentions-Hilfsmittel ist in Deutschland innerhalb der letzten 20 Jahre kontinuierlich gesunken. Im Jahr 2004 betrug sie 78.222 t, 2010 noch 54.393 t und 2021 nur noch 42.241 t (Die Papierindustrie 2023b). Dieser Trend korreliert mit den abnehmenden Produktionszahlen der grafischen Papiere (Abb. 1). Dabei ist zu beachten, dass die kationische Stärke hier nicht bei den Retentionsmitteln eingerechnet ist, da Stärke in den Statistiken des Branchenverbands separat ausgewiesen wird. Dabei wird nicht in Massestärke oder in Stärke zur Oberflächenleimung unterschieden.

¹² Polydiallyldimethylammoniumchlorid

Das Beispiel Retentionsmittel zeigt die steigende Komplexität der Papierrezepturen. So geht die allgemeine Entwicklung zu höher gefüllten Papieren (Auhorn 2009; Hemmes 2013) und zu hoch gefüllten SC-Papieren (SC, supercalendered) als Ersatz für leichte gestrichene Druckpapiere (LWC, lightweigh coated), getrieben durch Kosten und höhere Anforderungen an die optischen Eigenschaften und die Bedruckbarkeit der Papiere (Hemmes 2013). Dies erhöht den Anspruch an die Retentionsmittel. Steigende Maschinengeschwindigkeiten führen zu kürzeren Entwässerungszeiten, was ebenfalls eine effektive Retention und Entwässerbarkeit nötig macht. Die weitergehende Schließung der Wasserkreisläufe führt im Bereich der Verpackungspapiere und grafischen Papiere durch die steigenden Altpapieranteile zu höheren Anteilen geladenen Materials und kolloidaler Störstoffe (Auhorn 2008a, 2009; Hemmes 2013). Diese sollen im Papier verbleiben und steigern so die Komplexität (Hemmes 2013). Verschiedene Substanzen unterschiedlicher Ladung und Größe sollen, auch um Probleme in den Wasserkreisläufen zu verhindern, im Papier retendieren (Auhorn 2008a, 2009; Hemmes 2013).

2.4.2 Funktionelle Hilfsstoffe – Funktionelle Papieradditive

Papierchemikalien, die eingesetzt werden, um die Papiereigenschaften gezielt einzustellen, kommen als weitere Komponenten hinzu und machen das System mit verschiedenen Ladungen noch komplexer. Als Vertreter dieser Komponenten sind beispielsweise Farbstoffe und optische Aufheller (Kap. 2.4.3.2.1), Mittel zur Steigerung der Nass- oder Trockenfestigkeiten des Produktes oder der Beeinflussung der Saugfähigkeit für die Bedruckbarkeit zu nennen.

2.4.2.1 Festigkeitssteigernde Additive

Die Festigkeiten sind wichtige Parameter für Papierprodukte und können gezielt beeinflusst werden. Zur Erhöhung der Trockenfestigkeit des Papiers werden einerseits die Fasern gemahlen, um unter anderem über eine Fibrillierung der Fasern eine verbesserte Faser-Faser-Bindung zu erhalten (Hubbe 2006a; Hubbe 2014b; Jenkins 2009; Ketola und Andersson 1999; Lumiainen 2000; McKenzie 1964). Die positive Rolle von Hemicellulose auf Nass- und Trockenfestigkeit wurden bereits vor rund 70 Jahren untersucht (Fineman 1952). Auf der anderen Seite ist Mahlung mit Energieaufwand verbunden und hat z. B. auch Einfluss auf die Dichte (+), Porosität (–) und Steifigkeit (–) oder die Opazität (–) des Papiers (Ketola und Andersson 1999). Zur Steigerung der Festigkeit können Additive eingesetzt werden. Diese können auch die Festigkeitsverluste durch den verstärkten Einsatz von Altpapierfasern oder durch die Störung der Faser-Faser-Bindungen bei hohen Füllstoffgehalten reduzieren. Dafür werden Polymere wie native und modifizierte Stärke, Gummen, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose (CMC), Polyacrylamide (PAM), Polyvinylamine (PVAm), Polyamine, Polyvinylalkohol (PVA) und Nassfestmittel eingesetzt (Gliese und Kleemann 2021; Hubbe 2006a; Hubbe 2014b; Hubbe und Gill 2016; Ketola und Andersson 1999; Kramer und Stumm 2013; Lindström et al. 2005; Marton 1996; Wågberg 2009). Unter ihnen spielen die Stärkederivate die größte Rolle (Kramer und Stumm 2013). Daher werden Stärke und Stärkederivate nicht hier, sondern ausführlich im Kapitel 2.4.2.3 beschrieben. Die Aufzählung der verschiedenen festigkeitssteigernden Additive zeigt auch im Vergleich mit den Retentionsmitteln (Kap. 2.4.1.1), dass viele Additive nicht nur eine Wirkung besitzen.

Als Nassfestigkeit wird die Festigkeit des wieder benetzten Papiers bezeichnet und nicht die von Belle (2016) untersuchte initiale Nassfestigkeit der noch nassen Faserbahn beim Herstellungsprozess. Die Festigkeiten eines benetzten Papiers sinken auf unter 10 % der Trockenfestigkeit (Bates et al. 1999; Crisp und Riehle 2009; Scott 1996d). Dunlop-Jones (1996) nennt 3–10 % Nassfestigkeit im Vergleich zur Festigkeit des trockenen Papiers bei 50 % Luftfeuchtigkeit. Nassfestmittel können dafür sorgen, dass bei benetztem Papier bis zu 50 % der Trockenfestigkeit erhalten bleiben (Gliese und Kleemann

2021). Meist liegen die erreichten Werte bei 20–40 % der Trockenfestigkeit (Scott 1996d). Nassfestmittel sorgen im Papier entweder für temporäre Nassfestigkeit, bei der das benetzte Papier die Festigkeit in einer definierten Zeit verliert, oder für eine permanente Nassfestigkeit, die von der Einwirkzeit des Wasser unabhängig ist (Kramer und Stumm 2013). Permanente Nassfestigkeit kann über Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze (Kap. 2.4.2.1.1) und Epichlorhydrinharze (Kap. 2.4.2.1.2) hergestellt werden. Eine temporäre Nassfestigkeit kann beispielsweise durch Glyoxal und Glyoxal-modifizierte Polymere oder Dialdehydstärke (Kap. 2.4.2.1.4) erzeugt werden.

Die Aufgaben eines Nassfestmittels werden allgemein wie folgt beschrieben:

- Hinzufügen oder Verstärken bestehender Faser-Faser-Bindungen
- Schutz bestehender Bindungen vor Wasser
- Bildung von wasserunempfindlichen kovalenten Bindungen
- Bildung eines (polymeren) Materialnetzwerks, das die Fasern verschränkt

Kramer und Stumm (2013) ergänzen, dass die Festigkeit des Papiers unter nassen Bedingungen zu einem gewissen Grad auch durch die Erhöhung der Hydrophobie der einzelnen Fasern oder des Fasernetzes bewirkt werden kann. Die Hydrophobierung sei dabei aber kein typisches Merkmal für Nassfestmittel, sondern für Leimungsmittel (Kap. 2.4.2.2). Allerdings sind hydrophobe Eigenschaften auch bei einigen nassfesten Produkten vorteilhaft, während sie bei anderen die Benetzbarkeit oder Saugfähigkeit stören. Relevant ist die Nassfestigkeit beispielsweise bei Produkten wie Einmalhandtüchern, Küchenpapier, Filterpapieren (Kaffee- und Teefilter), Etiketten, Banknotenpapier und Papiersäcken (Bates et al. 1999; Crisp und Riehle 2009; Scott 1996d).

2.4.2.1.1 Formaldehydharze

Seit den 1950ern ist die nassverfestigende Wirkung von Formaldehydharzen bekannt (Auhorn 1999). Fineman (1952) sowie Gruntfest und Young (1956) untersuchten die Trocken- und Nassfestigkeit beim Einsatz von Harnstoff-Formaldehydharzen (UF). Sie nutzten dabei unterschiedlichen Bedingungen und Katalysatoren bei einem pH-Wert von 4. Auch moderne UF-Harze haben ihr Optimum bei pH 4 und sind kationisch modifiziert (Kramer und Stumm 2013). Das pH-Optimum von Melamin-Formaldehydharzen (MF) liegt bei pH 4,5 (Gliese und Kleemann 2021; Kramer und Stumm 2013). MF-Harze bilden bei der Vernetzung nach Kramer und Stumm (2013) auch kovalente Bindungen zum Fasermaterial aus. Da der pH-Bereich für UF- und MF-Harze im sauren Bereich liegt, kann dies zu Korrosionsproblemen führen (Bates et al. 1999; Kramer und Stumm 2013; Scott 1996d).

Anwendung finden UF-Harze beispielsweise bei Sackpapieren, während MF-Harze bei Papieren für Etiketten, technischen Filterpapieren, Dekorpapieren, Säcken, Banknoten und Landkarten eingesetzt werden (Gliese und Kleemann 2021; Kramer und Stumm 2013). Moderne UF- und MF-Harze enthalten maximal 1 % freies Formaldehyd (Andersson und Wågberg 2009; Kramer und Stumm 2013). Eine weitere Gemeinsamkeit ist, dass die Papiere nach der Papiermaschine nur 50–70 % der finalen Nassfestigkeit besitzen, da die Harze erst nach rund zwei Wochen voll vernetzt sind (Gliese und Kleemann 2021; Kramer und Stumm 2013). Das bedeutet auch, dass Bruch, solange er noch frisch ist, gut recycelt werden kann (Andersson und Wågberg 2009; Gliese und Kleemann 2021; Kramer und Stumm 2013).

2.4.2.1.2 Polyamidamin-Epichlorhydrinharze

Den größten Marktanteil unter den Nassfestmitteln haben polymere Epichlorhydrinharze wie Polyamidamin-Epichlorhydrinharze (PAE¹³) (Kramer und Stumm 2013). Andersson und Wågberg (2009)

¹³ Wird teilweise auch als PAAE abgekürzt.

bezeichnen PAE als das wichtigste alkalisch aushärtende Nassfestmittel. Die Synthese des wasserlöslichen Polyamidamins erfolgt dabei aus einem Amin wie Diethylentriamin und einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure. Im zweiten Schritt erfolgt die Umsetzung mit Epichlorhydrin. Die kovalenten Bindungen zur Faser bildet PAE üblicherweise mit den Carboxygruppen der Fasern aus, sofern es sich bei der reaktiven Gruppe des PAE um eine Azetidiniumgruppe¹⁴ handelt, die bei der Synthese an einem sekundären Amin des Polyamids entsteht (Andersson und Wågberg 2009; Dunlop-Jones 1996; Kramer und Stumm 2013; Scott 1996a). Das bedeutet, dass die Beschaffenheit des Faserstoffs in Bezug auf den Anteil der Carboxygruppen und der Oberfläche einen Einfluss auf die Effektivität des PAE hat. Als Folge daraus ist die Behandlung von Sulfit-Zellstoff schwierig (Andersson und Wågberg 2009; Dunlop-Jones 1996). Zur Erhöhung der Effektivität wird die Mahlung der Fasern zur Erhöhung der Oberfläche sowie beispielsweise die Synergie bei Einsatz von geringen Einsatzmengen von Carboxymethylcellulose (CMC) beschrieben (Devore und Fischer 1993; Espy 1995; Kramer und Stumm 2013). Darüber hinaus wirkt auch anionisches Polyacrylamid (APAM) positiv auf die Retention des PAE (Crisp und Riehle 2009). Durch die gesteigerte Zugänglichkeit von Carboxygruppen, steigt die PAE-Retention und mit ihr die Nassfestigkeit (Andersson und Wågberg 2009). Dazu passen Untersuchungen an nanofibrillierter Cellulose, bei der die Erzeugung neuer Carboxygruppen durch chemische Vorbehandlung die Nassfestigkeit verbessert (Im et al. 2022). Auch die TEMPO¹⁵-katalysierte Oxidation von Zellstoff führt beim Einsatz von PAE zu einer gesteigerten Nassfestigkeit (Saito und Isogai 2007). Synergien von PAE werden auch mit anderen Additiven wie AKD beschrieben (Korpela et al. 2022). Negativ auf die Effektivität des PAE wirken sich beispielsweise Lignosulfonate und allgemein anionische Störstoffe aus, was eine Anwendung von kationischen Polymeren als Störstofffänger nötig macht (Andersson und Wågberg 2009; Dunlop-Jones 1996; Kramer und Stumm 2013).

Andersson und Wågberg (2009) verweisen auf Varianten des PAE, bei denen an tertiären Aminen des Polymers eine Epoxygruppe gebildet wird. Diese Epoxygruppen¹⁶ reagieren auch mit Hydroxygruppen der Fasern (Espy 1995). Die Reaktionswege bei Synthese von PAE, die Vernetzungsreaktionen des PAE und die Reaktionen des PAE mit den Fasern sind unter anderem bei Espy (1995) beschrieben.

Wie auch UF- und MF-Harze erreichen PAE-Harze ihre Endfestigkeit noch nicht direkt nach der Papiermaschine, sondern benötigen eine längere Vernetzungszeit. Sie können unter Einsatz von Natriumhydroxid bei hohem pH-Wert über 11, bei rund 80 °C unter Scherung wieder verwendet werden (Andersson und Wågberg 2009; Scott 1996d). Weitere Möglichkeiten sind bei gehärtetem PAE im Bruch neben intensiver mechanischer Bearbeitung der Einsatz von hypohalogenigen Säuren und Persulfatsalzen und als halogenfreie Variante der Einsatz von Persulfat und Carbonat-Puffer (Bates et al. 1999; Espy 1997; Espy und Geist 1993; Kramer 2013). Siqueira (2012) untersucht die Wiederverwendung der Fasern und vergleicht verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen Chemikalien und pH-Bereichen sowie Kombinationen daraus, wie sie auch bei Merrett (1987), Espy und Geist (1993), Fischer (1997) und Bhardwaj und Rajan (2004) beschrieben werden. Zumindest bei ungestrichenen Papieren können mit Kaliumpersulfat unter pH 7, gefolgt von einer Behandlung bei pH 11 gute Ergebnisse erzielt werden (Siqueira 2012).

Neuere Generationen der PAE können bei nicht nachweisbaren Anteilen an Nebenprodukten als AOX-frei gelten. Sie erfüllen bezüglich der kritischen Nebenprodukte 1,3-Dichlor-2-propanol (DCPD) und

¹⁴ 3-Hydroxyazetidinium-Gruppe

¹⁵ 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy

¹⁶ 2,3-Epoxypropyl-ammonium-Gruppe

3-Monochlor-1,2-propandiol (MCPD) die Grenzwerte¹⁷ für Papierprodukte mit Lebensmittelkontakt (Kramer und Stumm 2013). Schlecht aufgereinigte PAE-Produkte führen hingegen zur Überschreitung dieser Grenzwerte (Korte et al. 2021).

2.4.2.1.3 Polyelektrolyte

Im Bereich der Papierherstellung werden viele Polymere eingesetzt, die Polyelektrolyte sind. Diese Polymere weisen eine hohe Anzahl ionisch dissoziierbarer Gruppen auf, wie beispielsweise Polyethylenimin und Polyvinylamin (Caseri 2009).

Polyethylenimin (PEI) wurde bereits in den 1930ern als Nassfestmittel eingesetzt, wurde aber durch andere Nassfestmittel wie PAE ersetzt und kommt nur noch selten als Nassfestmittel zum Einsatz (Andersson und Wågberg 2009; Kramer und Stumm 2013; Xu 2001). PEI wird im neutralen bis alkalischen pH-Bereich eingesetzt und benötigt keine Härtezeit, da die Wirkung weniger auf kovalenten Bindungen als auf ionischen Wechselwirkungen beruht (Eklund und Lindström 1991b; Kramer und Stumm 2013). Dies führt zu einer abnehmenden Nassfestigkeit mit zunehmender Einwirkdauer von Wasser (Eklund und Lindström 1991b). Als kationischer Polyelektrolyt wird PEI aktuell als Fixier- oder Retentionsmittel eingesetzt (Hemmes 2013; Hubbe 2014a; Norell et al. 1999), das auch die Entwässerung fördert (Cutts 2009; Norell et al. 1999). Polyvinylamine (PVAm) sind eine neuere Gruppe von Nassfestmitteln, die wie PEI durch starke intermolekulare Wechselwirkungen wirken (Crisp und Riehle 2009; Kramer und Stumm 2013). Stange und Auhorn (1999) beschreiben PVAm als neuartiges lineares Additiv mit überwiegend primären Aminogruppen. Die Eigenschaften der Produkte lassen sich bei der Herstellung über Molekulargewicht (10 kDa bis 30.000 kDa) und Hydrolysegrad des Ausgangspolymers Polyvinylformamid einstellen (Crisp und Riehle 2009; Stange und Auhorn 1999). Durch die hohe Ladungsdichte hat PVAm auch eine hohe Fixierwirkung für anionische Störstoffe. Als vorteilhaft wird neben seiner sofortigen Nassfestwirkung auch beschrieben, dass bei der Herstellung weder Formaldehyd noch halogenhaltige Verbindungen eingesetzt werden, sodass auch keine Freisetzung dieser Komponenten bei der Verwendung erfolgt (Stange und Auhorn 1999).

Die chemische Modifizierung der Faseroberfläche kann bei Polyelektrolyten zu einer verbesserten Nassfestigkeit führen. Dies ist bei den kationischen Nassfestmitteln PEI und PVAm so, aber auch bei kationischer Stärke oder kationischem Polyacrylamid (C-PAM), welche zur Steigerung der Retention und Trockenfestigkeiten eingesetzt werden (Jenkins 2009; Johnson 2009). Durch die TEMPO-katalysierte Oxidation der Cellulose kann die Nassfestigkeiten im Vergleich zum nicht modifizierten Zellstoff deutlich gesteigert werden (Saito und Isogai 2007). Erwartungsgemäß führt auch eine weitere Zugabe von C-PAM zum nicht oxidierten Zellstoff nicht zu einer höheren Nassfestigkeit. Die Oxidation erzeugt Carbonylgruppen, mit denen die NH₂-Gruppen von PEI, PVAm oder C-PAM reagieren können (Saito und Isogai 2007). Bei der Stärke wird diese kovalente Bindung nach Saito und Isogai (2007) der Ausbildung eines Halbacetals (s. a. Kap. 2.4.2.1.4) zugeordnet. PVAm reagiert auch mit anderen Additiven und lässt sich so modifizieren (Pelton 2014; Stange und Auhorn 1999). Pelton et al. (2011) nutzen, anders als Saito und Isogai (2007), ein TEMPO-modifiziertes PVAm. Dabei werden über die Anbindung von TEMPO an das PVAm bei der Cellulose Carbonylgruppen erzeugt, mit denen die benachbarten primären Amine des PVAm reagieren.

¹⁷ „1,3-Dichlor-2-propanol darf im Wasserextrakt der Fertigerzeugnisse nicht nachweisbar sein (Nachweisgrenze 2 µg/l). Der Übergang von 3-Monochlor-1,2-propandiol in den Wasserextrakt der Fertigerzeugnisse soll so gering wie technisch möglich sein, ein Richtwert von 12 µg/l soll in keinem Fall überschritten werden.“ BfR (2023a).

2.4.2.1.4 Aldehyde

Die Entwicklung der Modifizierung von Cellulose mit Aldehyden wie Formaldehyd, Glutaraldehyd und Glyoxal findet sowohl in Textilien¹⁸ als auch in Papier statt. Auch bei Holz wird die Modifikation mit Aldehyden durchgeführt (Hill 2006; Moncrieff 1968; Nakano 1993; Rowell 2005). Im Bereich der Untersuchung biologischen Gewebes werden Aldehyde schon sehr lange zur Fixierung verwendet, um eine schnelle Vernetzung und Immobilisierung der Zellbestandteile zu bewirken (Bhat und Hussein 2021; Jamur und Oliver 2010; Lang 2013a, 2013b; Leong 1994; Mulisch 2015).

Aldehyde wie das Formaldehyd können im Papier als Vernetzungsmittel dienen, werden aber trotz erzielter Nassfestigkeiten aus toxikologischen Gründen und wegen des Geruchs nicht in der Praxis eingesetzt (Eklund und Lindström 1991b). Die Vernetzung führt aber zu einer negativen Entwicklung der Trockenfestigkeiten sowie der Reißfestigkeit und des Falz widerstandes (Eklund und Lindström 1991b). Unter Anwendung saurer Bedingungen und hoher Temperaturen können mit Formaldehyd gute Nassfestigkeiten erreicht werden (Lindström et al. 2005; Xu 2001). Nach Farrow et al. (1958) wird bei der Reaktion der Hydroxygruppen der Cellulose mit Formaldehyd ein Bis-Halbacetal gebildet. Die Hydrolysefestigkeit spricht aber für die Verknüpfung zweier Cellulosemoleküle über eine Acetalgruppe (Eklund und Lindström 1991b; Young und Caulfield 1986a, 1986b). Bei den Versuchen werden verschiedene Katalysatoren verwendet, wie z. B. Magnesiumchlorid (Frick und Harper 1982), Schwefeldioxid (Young und Caulfield 1986a, 1986b, 1986c), Zinkchlorid, Aluminiumsulfat und Aluminiumhydroxid (Lindström et al. 2005; Xu 2001). Aufgrund seines Siedepunkts von $-19,5\text{ °C}$ kann die Applikation von Formaldehyd auch aus der Dampf-Phase (Vapor) einer Formaldehyd-Lösung erfolgen (Wölk et al. 2014; Young und Caulfield 1986a, 1986b).

Wie bei Formaldehyd kann die Vernetzung mit dem Dialdehyd Glyoxal (Ethandial) im sauren pH-Bereich durch die Ausbildung von Acetal-Bindungen erfolgen und ergibt ähnliche Papiereigenschaften (Eklund und Lindström 1991b). Die Vernetzung mit Glyoxal als Formaldehyd-freies Vernetzungsreagenz wurde bereits in den 1950ern von Head (1958) ausführlich beschrieben.

Neuere Ansätze vergleichen Glyoxal mit anderen bifunktionellen und weiteren Verbindungen (Korpela et al. 2023; Xu 2001; Xu et al. 2002). Auf die Vernetzung über Veresterung mit Dicarbonsäuren oder Säuren höherer Funktionalität¹⁹ soll hier nur am Rande eingegangen werden. Aber Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, α -Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure oder Weinsäure²⁰ wurden verwendet, um Katalysatoren wie Aluminiumsulfat zu aktivieren (Welch 1983). Bei den Katalysatoren erwiesen sich Zirkonium- und Aluminiumsalze als effektiv, wobei Aluminiumsulfat zu den geringsten Verfärbungen führte (Welch und Danna 1982).

Korpela et al. (2023) verglichen die resultierenden Papiereigenschaften nach der Vernetzung von Papier mit Glyoxal und anderen Vernetzern wie Zitronensäure und 1,3-Dimethylol-4,5-Dihydroxyethylen-Harnstoff-Harz (DMDHEU), einem aus Harnstoff, Glyoxal und Formaldehyd synthetisierten Harz. Dieser Vergleich zeigte, dass die starke Vernetzung durch das Glyoxal das Papier zwar nassfest und biegesteif macht, aber das Knicken²¹ zum Bruch führt. Bei höheren Einsatzmengen des DMDHEU-Harzes kommt es ebenfalls durch die starke Vernetzung zu einer Versprödung des Papiers. Auch der Einsatz von kurzkettiger Polymaleinsäure (M_n : 800 g/mol) führt zu einer Versprödung (Xu 2001; Xu und Yang 1999). Dies deutet darauf hin, dass – unabhängig von Reagenz und resultierendem Bindungstyp – generell eine zu starke Vernetzung zur Versprödung des Papiers führt.

¹⁸ Material aus Baumwolle oder Cellulose-Regeneraten

¹⁹ Tri-, Tetracarbonsäuren, Polycarbonsäuren

²⁰ 2,3-Dihydroxybutandisäure ($C_4H_6O_6$);

²¹ ISO 5626 "Paper - Determination of folding endurance"

Neben Formaldehyd und Glyoxal wird die Vernetzung weiterer Aldehyde wie Acet-, Glutar- und Benzaldehyd nach Trocknung bei Raumtemperatur und nach zweistufiger Trocknung/Härtung bei 70 °C und 160 °C verglichen (Frick und Harper 1982). Nach Wäsche der behandelten Proben wiesen bei der Behandlung bei Raumtemperatur nur Formaldehyd und Glutaraldehyd eine Massenzunahme durch das gebundene Aldehyd auf, was auf hydrolysefeste Acetale hinweist. Bei den Versuchen mit erhöhter Temperatur hatten Glyoxal, 5-Hydroxypentanal und Glutaraldehyd die höchsten Massezunahmen. Bei 5-Hydroxypentanal und Glyoxal nahm diese nach einer Wäsche deutlich ab. Bei Glutaraldehyd lag die Massenzunahme vor und nach der Wäsche auf ähnlichem Niveau.

Die Reaktion des Glyoxals mit Cellulose erfolgt bereits bei Raumtemperatur und ohne Härtezeit, wobei die Cellulosemoleküle dann über Halbacetal-Bindungen vernetzt werden (Head 1958). Unter neutralen Bedingungen hergestellte Papiere haben durch die Halbacetale eine temporäre Nassfestigkeit, hohe Wasseraufnahmefähigkeit und Weichheit (Eklund und Lindström 1991b). Dieses unterschiedliche Vernetzungsverhalten von Glyoxal bei neutralen Bedingungen im Vergleich zur katalysierten Reaktion mit Zinknitrat und Glyoxal bei höherer Temperatur wird auch durch Xu et al. (2002) bestätigt.

2.4.2.1.5 Aldehyd-modifizierte Polymere

Eine temporäre Nassverfestigung von Papier mittels Aldehyd-modifizierter Polymere wird aber auch eingesetzt, wenn keine dauerhafte Nassverfestigung erforderlich ist. Dies trifft einerseits auf Produkte wie Einmalhandtücher zu. Andererseits können Nassfestmittel auch die Produktion des Papiers erleichtern, wenn die Papierbahn während der Verarbeitung erneut nass wird, wie bei Leimpresen oder Streichaggregaten (Kramer und Stumm 2013).

Kationische Polymere, wie das in den 1960ern eingeführte Glyoxal-modifizierte Polyacrylamid (GPAM), reagieren unter Bildung von Halbacetalen mit den Hydroxygruppen der Cellulose (Andersson und Wågberg 2009; Crisp und Riehle 2009; Dunlop-Jones 1996; Espy 1987; Kramer und Stumm 2013). Diese Halbacetale unterliegen bei der Benetzung des Papiers der Hydrolyse (Andersson und Wågberg 2009; Crisp und Riehle 2009; Eklund und Lindström 1991b; Kramer und Stumm 2013). Unter sauren Bedingungen werden auch beständigere Acetale gebildet (Andersson und Wågberg 2009; Dunlop-Jones 1996). Die Optimierung von GPAM zielt in Bezug auf die Anwendungsgebiete auf eine hohe Anfangsnassfestigkeit mit einem schnellen Abfallen der Nassfestigkeit ab (Crisp und Riehle 2009). Dies ist beispielsweise bei Toilettenpapier wichtig. Ein signifikanter Teil der Nassfestigkeit bleibt aber durch die stattfindende Selbstvernetzung erhalten (Crisp und Riehle 2009; Dunlop-Jones 1996). Wie PAE härtet auch GPAM im fertigen Produkt nach. Aufgrund der Reaktivität der Aldehydgruppen wird bei GPAM aber bereits durch Entwässerung und Trocknungswärme nach der Papiermaschine ein hoher Anteil der Nassfestigkeit erreicht (Crisp und Riehle 2009). Eklund und Lindström (1991b) betonen, dass ein Nachhärten nicht erforderlich sei. Auch Kramer und Stumm (2013) sowie Andersson und Wågberg (2009) führen an, dass nach der Papiermaschine höchstens eine geringe Zunahme der Nassfestigkeit erfolgt.

Neben den Amidgruppen, über die das Glyoxal an das PAM gebunden ist, sind je nach Synthese im GPAM auch freie Aminogruppen und tertiäre Amine enthalten, die mit der Cellulose in Wechselwirkung treten und für eine Trockenfestigkeit sorgen (Andersson und Wågberg 2009; Lindström et al. 2005). Der pH-Wert bei der Produktion hat auch Einfluss auf die Eigenschaften. So reagiert GPAM am schnellsten bei pH 5, aber noch ausreichend schnell bei pH 6 (Andersson und Wågberg 2009). Die Nassfestigkeit des Produktes sinkt am schnellsten, wenn das Papier bei pH 6 hergestellt wird (Crisp und Riehle 2009). Dies liegt auch an einer verstärkten Vernetzung mit steigendem pH-Wert bei der Produktion. Bereits bei pH 7 muss eine doppelt so hohe Additivmenge eingesetzt werden, um die gleiche Nassfestigkeit bei 10 s Einweichzeit zu erzielen (Crisp und Riehle 2009). Teilweise stören bereits geringe Alkalianteile sowie Sulfite und Bicarbonate die

Festigkeitsentwicklung durch Reaktionen mit den reaktiven Gruppen des GPAM (Andersson und Wågberg 2009; Crisp und Riehle 2009; Dunlop-Jones 1996). Bruch benötigt zwar keine besondere Behandlung, Wärme und Alkali sind aber förderlich (Andersson und Wågberg 2009). Denn unter stark alkalischen Bedingungen fällt die Nassfestigkeit umgehend ab (Andersson und Wågberg 2009; Dunlop-Jones 1996; Kramer und Stumm 2013). Im Gegensatz zu einer Benetzung mit Wasser ist der Verlust der Nassfestigkeit unter alkalischen Bedingungen, aufgrund der Zerstörung der Aldehyd-Funktionalität, irreversibel (Andersson und Wågberg 2009; Dunlop-Jones 1996). So führt auch alkalisches Reinigungsmittel bei der Verwendung des Produktes binnen Sekunden zu einem Verlust der Festigkeiten (Crisp und Riehle 2009; Dunlop-Jones 1996).

GPAM wird auch mit kationischer Stärke zusammen eingesetzt und reagiert mit dieser, was einen Synergie-Effekt für die Trockenfestigkeit hat (Jenkins 2009). Auch andere mit Glyoxal oder Glutaraldehyd modifizierte Polymere wie Polyvinylalkohol (PVA) können zu einer entsprechenden Nassfestigkeit führen (Xu 2001; Xu et al. 2004; Xu et al. 2006). Anionische Polymere wie z. B. CMC fördern dagegen, anders als bei PAE, die Effektivität von GPAM kaum (Crisp und Riehle 2009). Im Gegensatz zu PAE wirkt sich GPAM auch nicht negativ auf die Saugfähigkeit des Produktes aus (Andersson und Wågberg 2009; Crisp und Riehle 2009).

Wie Glyoxal-modifiziertes Polyacrylamid erzeugt Dialdehyd-Stärke (DAS) eine temporäre Nassfestigkeit (Andersson und Wågberg 2009; Dunlop-Jones 1996). Die Dialdehyd-Stärken werden durch selektive Oxidation von Stärke hergestellt und wurden bereits Ende der 1930er untersucht. Neben Stärke wurden dabei auch Cellulose und Baumwolle mit Periodsäure oxidiert (Jackson und Hudson 1937). Folge der Oxidation ist eine Ringöffnung der Anhydroglucose zwischen den Kohlenstoffatomen C2 und C3, wobei an diesen Stellen jeweils eine Aldehydgruppe entsteht (Jayme et al. 1941). Head (1947) beschreibt DAS als Molekül aus Acetalen mit Glyoxal-, D-Erythrose- und teilweise auch Glucose-Einheiten. Jayme et al. (1941) konnten über die Nutzung einer gepufferten Periodsäure sehr hohe Ausbeuten erzielen, sodass die Bezeichnung Polyaldehyd zutrifft. Sloan et al. (1956) untersuchten die Bedingungen für Stärken unterschiedlichen Ursprungs. Der Einfluss von DAS auf die Trocken- und (temporäre) Nassfestigkeit von Papier war bereits 1960 bekannt (Tegge 1960). Mehlretter (1966) fasst die Forschung und Patente zwischen 1960–66 zu DAS als Nassfestmittel zusammen und verweist auf die einfache Wiederverwendbarkeit des Gautschbruchs. Zur Herstellung von DAS als Nassfestmittel wird Stärke mit Periodsäure mit einem hohen Umsetzungsgrad (80–90 %) oxidiert (Andersson und Wågberg 2009; Dunlop-Jones 1996; Kramer und Stumm 2013). Der Anwendungsbereich liegt bei pH 4,5–6,5. Bei höheren pH-Werten werden mit der Cellulose Halbacetale gebildet, bei niedrigen pH-Werten auch Acetale, die eine höhere Nassfestigkeit bewirken (Dunlop-Jones 1996). Als Polyaldehyd reagiert DAS neben den Hydroxygruppen auch mit Amino- und Iminogruppen (Dunlop-Jones 1996). Betont wird im Zusammenhang mit DAS auch die Steigerung der Trockenfestigkeit (Dunlop-Jones 1996; Eklund und Lindström 1991b). Die Kationisierung der DAS steigert die Affinität zur Faseroberfläche (Dunlop-Jones 1996; Heath et al. 1976). In die Zeit der DAS-Entwicklung fallen auch Untersuchungen zu Dialdehyd-Glucomannan-Gummen (Opie und Keen 1964).

2.4.2.1.6 Sonstige festigkeitssteigernde Additive

Die chemische Funktionalisierung/Modifizierung der Faseroberfläche mittels TEMPO-katalysierter Oxidation (Kap. 2.4.2.1.2, 2.4.2.1.3) führt zu einer höheren Effektivität von Additiven (PAE, PVAm) bzw. ermöglicht erst die kovalente Bindung mit ihnen (C-PAM, kationische Stärke). Diese Oxidation kann über die Ausbildung von kovalenten Bindungen (Halbacetalen) auch zur direkten Vernetzung der Cellulose führen, was die Nassfestigkeit erhöht (Martinsson et al. 2020).

Marcello und Salam (2022) untersuchten die Modifizierung von Maisstärke mit 2-Chloracetamid und Glyoxal. Sie stellten positive Effekte auf die Trocken- und Nassfestigkeit des hergestellten „Glyoxal-

modifizierten Stärke-Amids“ bei Laborblättern fest. Dies galt sowohl bei Einsatz in der Masse als auch bei einem Oberflächenauftrag. Neben Stärke können auch andere Polysaccharide modifiziert und zur Steigerung der Nassfestigkeit eingesetzt werden. Aldehyd-modifiziertes Dextran erzeugte nach Trocknung, unabhängig von der Temperatur, erhöhte Nassfestigkeiten, die bei pH 3 höher waren als bei pH 8 (Chen et al. 2002). Chitosan und seine Derivate können in verschiedenen Bereichen der Papierherstellung eingesetzt werden (Hubbe et al. 2015; Song et al. 2018). Chitosan bietet eine große Ähnlichkeit zu Cellulose und Stärke, verfügt aber aufgrund der primären Aminogruppen über weitere Reaktionsmöglichkeiten. Durch die Modifikationen über Dicarbonsäuren kann die Nassfestigkeit deutlich erhöht werden (Chen et al. 2013; Chen et al. 2014; Chen et al. 2018). Über den zusätzlichen Einsatz eines Phenols zum Chitosan kann über die Laccase-Mediation neben der Steigerung der Nassfestigkeit auch eine Hydrophobierung erreicht werden (Ni et al. 2021).

Additive wie Polyvinylalkohol (PVA) können in Kombination mit anderen Verbindungen wie Aldehyden und (Poly-)Carbonsäuren auch zur Vernetzung eingesetzt werden (Xu 2001; Xu et al. 2004; Xu et al. 2006). Auch die Vernetzung nur mit (Poly-)Carbonsäuren führt dementsprechend zur Steigerung der Nassfestigkeit, allerdings zulasten der Flexibilität (Xu 2001; Xu et al. 2006; Xu und Yang 1999).

2.4.2.2 Leimungsmittel

Papier ist hydrophil und weist eine Saugfähigkeit auf (Opherden et al. 1976). Wie Hoffmann (2013) beschreibt, sind dafür die physikochemische Beschaffenheit der Faseroberfläche und die Mikrostruktur der Papierbahn mit Poren und Kapillaren ausschlaggebend. Für einige Produkte ist es entscheidend, gut benetzbar und saugfähig zu sein. Dies trifft auf Löschpapier zu, das aber nur geringe Flüssigkeitsmengen aufnehmen muss. Bei Tissue-Produkten ist dabei, wie im Kap. 2.4.2.1 beschrieben, zusätzlich zur Saugfähigkeit auch eine Nassfestigkeit gefordert. Aber auch hier kann bei bestimmten Produkten eine verzögerte Benetzung wichtig sein (Hubbe 2006b). Bei Papieren, die beschrieben oder bedruckt werden sollen, ist eine gesteuerte Saugfähigkeit wichtig, da die Tinten und Druckfarben sonst stark spreiten, wegschlagen und keine klaren Druckergebnisse zulassen würden (Hubbe 2006b; Varnell 2005). Um die Benetzbarkeit und Saugfähigkeit zu steuern, werden Leimungsmittel eingesetzt. Im Vordergrund steht hier der Widerstand gegenüber Wasser und wässrige Medien (Kap. 2.4.2.2.1). Eine Hydrophobierung erfolgt dabei über die Verankerung von Molekülen, die mit ihrem hydrophoben Teil von der Faseroberfläche weg ausgerichtet sind und so die hydrophile Faseroberfläche abschirmen (Davison 1975; Scott 1996b). Dies können Substanzen wie Fett- oder Harzsäuren oder synthetische Substanzen wie reaktive Leimungsmittel (Kap. 2.4.2.2.1), sowie per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen sein (Kap. 2.4.2.2.6). Die hydrophobierte Oberfläche wirkt aufgrund physikalischer Effekte den kapillaren Effekten entgegen (Hoffmann 2013; Neimo 1999b). Die Beurteilung der Leimung kann durch verschiedene Absorptionstests wie den Cobb Test (DIN EN ISO 535; TAPPI T441; SCAN-P12), Penetrationstests wie den Hercules sizing test (HST; TAPPI T530) oder Oberflächentests wie Kontaktwinkelmessungen (TAPPI T458) erfolgen (Boone 2005; Ehrhardt und Leckey 2020; Hoffmann 2013; Scott 1996b).

Im Folgenden soll die Erhöhung des Widerstands gegen Flüssigkeiten durch die Masse- oder Oberflächenleimung des Papiers im Vordergrund stehen, also die Reduzierung der Benetzbarkeit und der Saugfähigkeit des Papiers. Die Leimung kann so weit gehen, dass das Papier wasserabweisend ist und die Penetration von Flüssigkeiten weitgehend unterbunden wird, ist aber nicht mit Barriere-eigenschaften des Papiers gleichzusetzen (Scott 1996b). Die Ausbildung von Barrieren gegen Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten mit filmbildenden Polymeren wie Chitosan, Polyvinylalkohol oder Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, die insbesondere bei Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden, sollen im Folgenden nicht explizit beschrieben werden (Andersson 2008; Bildik Dal und Hubbe 2021; Coltelli et al. 2016; Fiselier und Grob 2012; Fukuda et al. 2013; Fukuda et al. 2018; Gällstedt et al. 2005;

Gällstedt und Hedenqvist 2006; Jonhed et al. 2008; Kjellgren et al. 2006; Kurth 2018; Maes et al. 2018; Mujtaba et al. 2022; Ovaska 2016; Pelzer 2013; Rao et al. 2021; Schmid et al. 2012; Sharma et al. 2020; Zou et al. 2007).

2.4.2.2.1 Widerstand gegenüber wässrigen Medien

Wie Engel (1962), Hofer und Weigl (1980) und (Kolbe 2004) beschreiben, ist das Leimen der Oberfläche handgeschöpfter Papiere ein sehr altes Verfahren und diente dazu, die Saugfähigkeit so einzustellen, dass die Papiere mit Tinte beschrieben werden konnten. Mit tierischen Leimen konnten so alterungsbeständige Papiere hergestellt werden (Hofer und Weigl 1980; Kolbe 2004). Kolbe (2004) beschreibt darüber hinaus, dass stark gelatinegeleimte Papiere eine bessere Dauerhaftigkeit haben als schwach geleimte Papiere. Das Verfahren zur Masseleimung (internal sizing) mit Kolophonium und Aluminiumsulfat (Harzleimung) wurde vom Prinzip her bereits im Jahr 1807 von Illig umfassend beschrieben und veröffentlicht (Bansa 1983; Engel 1962; Hofer und Weigl 1980; Kolbe 2004; Neimo 1999b). Die Masseleimung als Büttenleimung setzte sich nur langsam gegen die Oberflächenleimung mit tierischem Leim durch (Cornely 1959; Schachtner 2009), hatte aber auch bei geschöpften Papier schon verschiedene Vorteile. Im Gegensatz zu oberflächlich geleimtem Papier war das in der Bütte massegeleimte Papier nach dem Radieren noch beschreibbar, weil das Blatt vollständig und nicht nur oberflächlich geleimt war, zudem konnte die Harzleimung ganzjährig durchgeführt werden (Cornely 1959). Der Wechsel zur Masseleimung kam mit der Verbreitung der Papiermaschine (Willemer 1995). Diese konnte sich unter anderem erst wegen der Masseleimung durchsetzen, da der Arbeitsaufwand der nachträglichen Oberflächenleimung hoch war (Cornely 1959; Schachtner 1999, 2009). Außerdem konnten nur im Frühjahr und Herbst gute Ergebnisse mit tierischen Leimen erzielt werden, da die Leimung mit tierischem Leim wetterabhängig war (Cornely 1959; Kolbe 2004). Dies zog auch eine Lagerproblematik mit sich (Cornely 1959). Mit der Anzahl²² der Papiermaschinen steigerte sich die in Deutschland produzierte Papiermenge seit 1847 von 44.000 t in 50 Jahren auf 780.000 t (1897) und 2,5 Mio. t im Jahr 1928 (Schachtner 1999; Turunen 2012).

Hofer und Weigl (1980) beschreiben, dass man bei der Papierherstellung im Zeitraum 1850–1920 den pH-Wert weit absenkte, um beispielsweise die Entwässerungsgeschwindigkeit zu verbessern. In Folge der niedrigen pH-Werte hatten diese Papiere nur eine geringe Dauerhaftigkeit (Hofer und Weigl 1980). Bansa (1983) benennt dabei Aluminiumsulfat als kritische Komponente, Willemer (1995) weist dazu auch auf den Einsatz von Mineralsäuren wie Schwefelsäure im Zeitraum 1840–1955 hin. Bis in die 1970er war die Harzleimung (unter sauren Bedingungen) die Methode zur Leimung von Papier (Kolbe 2004). Die Harzleimung mit Kolophonium, Harzseifen und mit Fumarsäure- oder Maleinsäureanhydrid-modifiziertem Harz sowie die Rolle des Aluminiumsulfats sind vielfältig beschrieben (Batten, Jr. 2005; Engel 1962; Gess 1996; Gess 2005a, 2005b; Hoffmann 2013; Jaycock und Swales 2005; Johnson 2009; Lindström 2009; Neimo 1999a, 1999b; Opherden et al. 1976; Schwalbe 1970; Scott 1996a). In den 1980ern erfolgte der Durchbruch der neutral-alkalischen Papierherstellung (Burke 1993; McLain und Ingle 2009; Neimo 1999b), wobei unter diesen Bedingungen auch eine modifizierte Harzleimung unter Verwendung von beispielsweise Polyaluminiumverbindungen wie PAC als Ersatz für Aluminiumsulfat erfolgt (Batten, Jr. 2005; Johnson 2009; Lindström 2009; Neimo 1999b; Roberts 1996). Grundsätzlich vollzieht sich in den 1980ern der Wandel zur verstärkten Verwendung der reaktiven Leimungsmittel im alkalischen pH-Bereich, was im Zusammenhang mit dem Einsatz von Calciumcarbonat als Füllstoff zu sehen ist (Burke 1993).

Zu diesen reaktiven Leimungsmitteln zählen Alkylketendimer (AKD) und Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA). Die reaktiven Gruppen dieser synthetischen Leimungsmittel reagieren unter Bildung

²² Turunen (2012): Anzahl der Papiermaschinen: 20 (1930), 142 (1846), 748 (1880), 907 (1908);

von Estern mit den Hydroxygruppen an der Oberfläche der Fasern (Hoffmann 2013). AKD zur Leimung von Papier ist bereits relativ alt, das Patent für eine AKD-Emulsion wurde von Downey 1953 beantragt und wurde wenig später auch eingesetzt und eingehend untersucht (Davis et al. 1956). ASA wurde 10 Jahre später als Leimungsmittel patentiert (Wurzburg und Mazzarella 1963).

Der Anteil von Kolophonium an eingesetzten Leimungsmitteln ist weiterhin relevant und übersteigt die Einsatzmengen der synthetischen Leimungsmittel AKD und ASA (Prinz und Schultz 2006, 2008; Schultz 2008). Weltweit wurde knapp ein Drittel der geleimten Papiermenge mit Harzleimung hergestellt, in Europa lag der Anteil bei 25 % (Prinz und Schultz 2006, 2008). Für verschiedene Papierkategorien²³ mit entsprechenden Anwendungen/Produkten²⁴ listet Hoffmann (2013) in einer Übersichtstabelle die Eignungen für Harz-, AKD- und ASA-Leimung auf: So ist die Harzleimung beispielsweise bei maschinenglatten Papieren (holzfrei, ungestrichen), Sackpapieren oder Mittellagen von Karton besonders gut geeignet, AKD bei Etiketten, Fotopapier und Papieren für Flüssigverpackungen und ASA ist bei holzfreien Papieren für Kopierer (ungestrichen) und Offsetdruck (gestrichen und ungestrichen) oder bei Gipskarton (Recycling) besonders geeignet. Dementsprechend eignet sich bei Recyclingpapier für Zeitungsdruck AKD, während bei holzhaltigen Zeitungsdruckpapieren ASA vorzuziehen ist.

2.4.2.2.2 AKD – Alkyketendimere

Alkyketendimere werden aus Fettsäuren synthetisiert, die nach Chlorierung dimerisiert werden. Dabei entsteht ein β -Lactonring als reaktive Gruppe, der mit Hydroxygruppen der Fasern zum β -Ketoester reagieren kann. In wässrigem Medium erfolgt auch eine Hydrolyse als konkurrierende Reaktion. Diese führt zur Bildung einer β -Ketosäure und unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid zum korrespondierenden Keton. (Cates et al. 2005; Davis et al. 1956; Hoffmann 2013; Lindström 2009; Lindström und Larsson 2008; Neimo 1999b; Roberts 1996, 1997)

Insgesamt ist die AKD-Leimung sehr effektiv, sodass in der Praxis nur geringe Mengen von 0,1 % in Feinpapieren eingesetzt werden, um eine vollständige Leimung zu erzielen (Hoffmann 2013). Die Effektivität des AKD steigt zunächst deutlich mit der Kettenlänge²⁵ bis C14 zu und ist bei einem reinen C20-AKD kleiner als bei einem reinen C16-AKD (Cates et al. 2005). Die nötige Einsatzmenge wird aber von vielen Faktoren beeinflusst, sodass die Einsatzmenge bei holzhaltigem Faserstoff oder recyceltem Faserstoff auch aufgrund der anionischen Störfracht auf 0,5 % ansteigen kann (Hoffmann 2013). Unter Laborbedingungen liegt die Einsatzmenge für eine gute Leimungswirkung aber häufig deutlich unter 0,1 % AKD.

In den AKD-Dispersionen wird auch kationische Stärke teils in Verbindung mit Lignosulfonaten zur Stabilisierung eingesetzt (Johansson und Lindström 2004b; Kleemann 2001; Lindström 2009; Lindström und Glad-Nordmark 2007a; Neimo 1999b; Petersen und Stellingwerf 2001; Roberts 1996, 1997). Johnson (2009) vertritt die Aussage, dass kationische Stärke in der Masse auch als „anionic trash collector“ anionische Komponenten neutralisiert. Verschiedene kationische Polyelektrolyte werden im Zusammenhang mit AKD eingesetzt. So verbessert PAE bei geringer Einsatzmenge (0,05 %) die AKD-Retention (Isogai 1997, 1999a) und wirkt als Promoter, verstärkt aber auch die Hydrolyse (Isogai 1997, 1999a; Neimo 1999b). Gleichzeitig zeigt sich, dass die Reihenfolge der Dosierung von AKD und PAE entscheidend ist. Wird PAE nach AKD dosiert, genügen 0,05 % PAE (Isogai 1997), bei umgekehrter Reihenfolge wird deutlich mehr PAE benötigt. Auch Polyelektrolyte wie C-PAM oder PEI haben bereits

²³ Papiere: holzfrei gestrichen, holzfrei ungestrichen, holzhaltig gestrichen, holzhaltig ungestrichen, Kraft, Recycling

²⁴ Kopierpapier, Offset, Etiketten, Zeitungsdruck, Faltschachtelkarton etc.

²⁵ Kettenlänge: Länge der Seitenketten am Ketendimer; Seitenkette plus C2 entspricht der Kettenlänge der Fettsäure

bei geringen Einsatzmengen einen positiven Effekt auf die Leimung (Elyani und Indriati 2020; Ettl und Esser 1997; Johansson und Lindström 2004a, 2004b; Petersen und Stellingwerf 2001). Johansson und Lindström (2004b) untersuchten die AKD-Retention kationischer und anionischer AKD-Dispersionen in Verbindung mit kationischer Stärke, C-PAM²⁶, PEI, Poly-DADMAC und PAE und den Einfluss der Dosierungsreihenfolge. Neben Polyvinylamin zeigen die C-PAM (DS (mol/mol): 0,05; 0,1) unabhängig von der Applikationsreihenfolge die höchsten Werte für retendiertes und reaktiv gebundenes AKD.

Die Partikelgrößen und spezifische Oberfläche des Faserstoffs und der enthaltenen Komponenten beeinflussen die Leimung (Liu He et al. 2014; Papier et al. 2013). Ein erhöhter Feinstoffgehalt wirkt sich negativ auf die Leimung aus (Beijer und Tansley 2001; Marton 1991), was höhere Einsatzmengen bedeutet. So führen beispielsweise Füll- und Feinstoffe bei Recyclingpapier zu einem höheren AKD-Einsatz (Ettl und Esser 1997). Im Vergleich zu Papier ohne Füllstoff retendiert in Verbindung mit Füllstoffen mehr AKD, aber die Leimung ist schlechter (Karademir 2002; Karademir und Hoyland 2003). Das AKD hat eine hohe Affinität zu Füllstoffen wie PCC und GCC, und trägt in diesen Fällen nicht zur Leimung der Fasern bei (Ettl und Esser 1997). Dies gilt auch für feines Kaolin (high-surface-area fine clay), sodass Marton (1991) die Füllstoffzugabe nach der AKD-Zumischung empfiehlt, um die Adsorption auf der Faser zu verbessern.

Die Hydrolyse des AKD ist bereits von Davis et al. (1956) beschrieben worden. Sie verursacht einen Verlust der Wirksubstanz und damit einhergehend eine reduzierte Leimungswirkung (Marton 1990). In Bezug auf die hydrolytische Wirkung von verschiedenen Füllstoffen stellten Karademir et al. (2005) bei Kaolin (calcinated clay) und TiO₂ einen geringeren Einfluss fest als bei PCC. Lindström (2009) und (Jiang und Deng 2000) führen die Wirkung von PCC auf Alkali-Verunreinigungen bei der Fällung zurück. Auch Hydrogencarbonat und Ionen der Erdalkalimetalle Calcium, Barium und Magnesium haben eine hydrolytische Wirkung auf AKD (Lindström und Glad-Nordmark 2007b; Lindström und Larsson 2008). Auch Bottorff (1994) schreibt Calcium (Ca(OH)₂) einen maßgeblichen Effekt bei der Bildung der Ketone zu. Den bei der Hydrolyse entstehenden Ketonen wird nur eine geringe (Lindström und Söderberg 1986) oder keine signifikante Leimungswirkung zugeschrieben (Karademir et al. 2004).

Die Dosierung der Komponenten zum Faserstoff in der Reihenfolge AKD-Dispersion, Retentionsmittel und zuletzt Füllstoff verursachte bei PCC die geringste Hydrolyse des AKD (Ettl und Esser 1997). Auch Fiedler und Erhard (2007) empfehlen die Dosierung des Calciumcarbonat-Füllstoffs nach der AKD-Dosierung. Bottorff (1994) zeigt, dass mit der Konzentration von Calciumhydroxid auch die AKD-Hydrolyse zunimmt, und dass diese mit der Pigmentoberfläche der Calciumcarbonat-Füllstoffe steigt. Petersen und Stellingwerf (2001) untersuchen nicht die AKD-Hydrolyse, stellen aber bei unterschiedlichen Dosierpunkten von AKD und PCC fest, dass eine möglichst frühe Dosierung²⁷ von PCC gefolgt von Stärke und AKD die beste Leimungswirkung hervorruft, die Verlegung der PCC-Dosierung zum Stoffauflauf, als letzte Komponente, zu einer schlechteren Leimung führt. PCC kann auch für eine nachlassende Leimungswirkung (size reversion, fugitive sizing) verantwortlich gemacht werden (Bartz et al. 1994; Kleemann 2001). Danach wirken sich sowohl kleinere PCC-Partikelgrößen als auch höhere Trocknungstemperaturen des Papiers negativ auf die Leimung und deren Dauerhaftigkeit aus.

Dass die Rutschigkeit des Papiers in Zusammenhang mit der AKD-Leimung steht, wurde schon früh beschrieben (Davison 1975; Schwalbe 1970). Eine zu hohe Einsatzmenge führt zu erhöhter Rutschigkeit des Papiers (Johnson 2009). Die Rutschigkeit des Papiers nimmt mit steigender AKD-Dosierung zu und hängt mit Ketonen und ungebundenem AKD zusammen (Karademir et al. 2002; Karademir et al. 2004).

²⁶ (DS (mol/mol): 0,05; 0,1; 0,4)

²⁷ 0,1–0,18 % AKD; 12 % PCC; 0,5 % kationische Stärke; 0,25 % Aluminiumsulfat

[Marton \(1990\)](#) konnte durch Extraktion des ungebundenen AKD/Ketone aus dem Papier mit Chloroform eine Abnahme der Rutschigkeit feststellen.

Die AKD-geleimten Papiere sind gegen Wasser, alkalische und saure Medien resistent, während die Harzleimung unter alkalischen Bedingungen versagt ([Davis et al. 1956](#); [Hoffmann 2013](#); [Schwalbe 1970](#)). Die AKD-Leimung ist im Gegensatz zu anderen Leimungsarten beständig gegen Milch- und Zitronensäure, stellvertretend für Milch und Fruchtsaft, was beispielsweise den Einsatz bei Getränkekartons ermöglicht ([Marton 1990](#)).

2.4.2.2.3 ASA und weitere Bernsteinsäureanhydride

Die Leimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA; alkenyl succinic anhydride) als reaktives Leimungsmittel wird im Patent von [Wurzburg und Mazzarella \(1963\)](#) beschrieben. Die Herstellung von ASA als Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid (MA) und Alkenen wurde 1974 patentiert ([Wurzburg 1974](#)). Bei der En-Reaktion von MA und Alkenen wird das Alkenylbernsteinsäureanhydrid gebildet. Als Basis dienen α -Alkene mit Kettenlängen von C16–C20, bei denen die Doppelbindung durch Isomerisierung verschoben wird ([Farley und Wasser 1989](#); [Scott 1996c](#)). [Lindström \(2009\)](#) und [Roberts \(1996\)](#) nennen C16–C18 als geeignete Kettenlängen für kommerzielle ASA-Leimungsmittel. Zudem sind ASA-Produkte mit längeren Kettenlängen und auch α -ASA, die aus α -Alkenen entstehen, bei Raumtemperatur fest, was für die Applikation in der Papiermaschine ungünstig ist ([Lackinger et al. 2010](#); [Roberts 1996, 1997](#)). Bei der Synthese von ASA entstehen eine Vielzahl von Isomeren ([Lackinger et al. 2014](#); [Roberts 1996](#); [Smith 1999](#)), wie auch die Analysen in Kap. 4.1.2.2.3 zeigen. Die reaktive Gruppe kann sich an jedem Punkt der Kette befinden, anders als bei AKD, das ein Dimer ist ([Johnson 2009](#)). ASA mit kurzen verzweigten Alkenen, sowie mit Doppelbindungen an Position 1, 2 und 3 werden als weniger effektiv beschrieben ([Smith 1999](#); [Wurzburg 1974](#)). Das Produkt wirkt stärker hydrophobierend, wenn die Doppelbindung und damit die Anhydridgruppe weiter in der Mitte der Kette ist, das Produkt ist aber reaktiver, wenn die Anhydridgruppe weiter am Ende positioniert ist ([Isogai und Morimoto 2004](#); [Johnson 2009](#); [Roberts 1997](#); [Smith 1999](#); [Wurzburg 1974](#)). Üblicherweise werden in der Papierindustrie C16/C18-Gemische mit Anteilen je Kettenlänge von 35–65 % eingesetzt. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten ASA-Produkt liegt der Hauptanteil beim C18-ASA (Kap. 4.1.2.2.3). Nach [Johnson \(2009\)](#) steigt in der Papierindustrie Nachfrage nach spezifischeren Produkten mit beispielsweise hohem C18-Anteil (95–100 %). So beschreiben Patente unter anderem Produkte mit einem erhöhten Anteilen der Doppelbindungen an Position C2 sowie mittlerer Position oder symmetrisches ASA mit höheren Kettenlängen (C20–C28) ([Ward et al. 2006](#); [Zhang und Lai 2002](#)).

Die beschriebene Herstellung von ASA basiert auf petrobasierten Alkenen und deren Isomerisierung. Diese Arbeitsschritte sind bei ungesättigten Fettsäuren wie Ölsäure²⁸ mit ihrer Doppelbindung in der Kohlenstoffkette nicht nötig ([Lackinger et al. 2011a](#)). Gründe für die Erzeugung von ASA aus MA und ungesättigten Fettsäuren sowie deren Estern sind die Abkopplung vom Rohölpreis, die geringeren Kosten für Massenprodukte wie Rapsmethylester und die Herstellung „grüner“ Bernsteinsäureanhydrid-Produkte ([Lackinger et al. 2010](#); [Sundberg et al. 2006](#)). Bereits [Hiskens und Dudley \(1979\)](#) patentierten Bernsteinsäureanhydrid-Derivate auf Basis von ungesättigten C18-Fettsäuren und deren Estern. [Isogai und Morimoto \(2004\)](#) erreichen für Derivate auf Basis von Ölsäureethylestern eine ähnliche Leimungswirkung wie für ein C18-ASA. [Lackinger et al. \(2011b, 2011c; 2012b\)](#) modifizieren ein Ölsäure-reiches Sonnenblumenöl mit Maleinsäureanhydrid und ermitteln eine gute Umsetzung zu einem Produkt, das die Bernsteinsäure-Komponente sowohl an freien Fettsäuren als auch an Triglyceriden aufweist. Bei einem pH-Wert von 6,7–7 erreicht es aber nur unter Einsatz von Aluminiumsulfat eine Leimungswirkung. Diese ist deutlich geringer als bei kommerziellen ASA-

²⁸ (9Z)-Octadec-9-ensäure, C18:1-Fettsäure

Produkten mit verzweigten oder unverzweigte Seitenketten (Lackinger et al. 2011a). Auch Bildik Dal et al. (2020) setzen bei ihren Versuchen Ölsäure und Abietinsäure mit MA um. Der Einsatz im Papier erfolgt dabei als Emulsion mit kationischer Stärke unter schwach sauren Bedingungen (pH 5,8) unter Einsatz von Aluminiumsulfat. Die Leimungsergebnisse bleiben auch hier deutlich unter der Leimungswirkung der modifizierten Abietinsäure zurück, die Ergebnisse werden aber von Bildik Dal et al. (2020) ebenfalls als möglicher Weg für weitere Entwicklungen zur Nutzung von Fettsäuren als Nebenprodukten der Herstellung von Nadelholz-Kraftzellstoff gewertet.

Grundsätzlich bildet die reaktive Bernsteinsäureanhydridgruppe Halbestere mit den Hydroxygruppen der Cellulose aus (Gess und Rende 2005; Hoffmann 2013; Lindström 2009; Neimo 1999b). Wie auch bei AKD gibt es eine Konkurrenzreaktion in wässrigem Medium, so hydrolysiert ASA zu Alkenylbernsteinsäure (Bähr 2001; Gess und Rende 2005; Martorana 2010). Aufgrund seiner hohen Reaktivität sind ASA-Emulsionen nicht lagerfähig und werden unmittelbar vor ihrem Einsatz hergestellt (Gess und Rende 2005; Hoffmann 2013).

Die Stabilität von ASA-Emulsionen ist vom Produkt selbst und von Parametern wie pH-Wert, Temperatur, Wasserhärte, Partikelgröße und der Zusammensetzung der Emulsion abhängig (Bähr 2001; Farley und Wasser 1989; Gess und Rende 2005; Hubbe 2006b; Isogai und Morimoto 2004; Kleemann und Belle 2010; Martorana et al. 2008; Martorana 2010; Roberts 1996; Scott 1996c; Wasser 1987). Bei einem pH-Wert von 3,5 bleibt der unhydrolysierte Anteil bei 25 °C auch über mehrere Stunden auf hohem Niveau, während er bei 55 °C binnen einer Stunde auf rund 50 % sinkt (Wasser 1987). Martorana (2010) beschreibt einen exponentiellen Anstieg der ASA-Hydrolyse sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem pH-Wert. Diesbezüglich zeigen Isogai und Morimoto (2004) für die pH-Werte 7 und 9, dass C16-ASA weniger stabil sind als C18-ASA. ASA auf Basis von Ölsäureethylester war jeweils stabiler als ASA auf Basis von Alkenen (Isogai und Morimoto 2004). Auch härteres Wasser fördert die Hydrolyse (Farley und Wasser 1989; Kleemann und Belle 2010; Martorana et al. 2008; Martorana 2010). Calcium- und Magnesiumchlorid haben im Gegensatz zu anderen Salzen einen sehr starken Einfluss auf die ASA-Hydrolyse (Martorana 2010). In ASA-Emulsionen wirken sich kleine Partikelgrößen negativ auf die Hydrolysestabilität aus (Lindström 2009; Martorana 2010; Roberts 1997; Wasser 1987). Kationische Stärke wirkt wie auch andere kationische Polymere (PAE, PAM) als Schutzkolloid, wobei Martorana (2010) für Stärke (DS 0,16 mol/mol) mit einer Ladungsdichte von 1,2 meq/g die beste Schutzwirkung beschreibt. Auch Stärke (DS 0,05 mol/mol) mit geringerer Ladungsdichte hat aber eine bessere Wirkung als PAE und PAM (Martorana et al. 2008; Martorana 2010). Während die Emulgierbarkeit von ASA mit den Stärken am besten ist, kann mit PAM die beste Stabilität der Partikelgrößen erzielt werden, auch wenn die initiale Partikelgröße deutlich höher ist als bei den Stärken und PAE (Martorana et al. 2008; Martorana 2010).

Einerseits beeinflussen die Isomere die Effektivität (Roberts 1997), andererseits hängt die Leimungswirkung auch von der Partikelgröße in der Emulsion ab. Diese steigt mit abnehmender Partikelgröße (Bähr 2001). Dies macht die Bedeutung der Schutzkolloide deutlich, die einerseits die Partikelgröße stabilisieren und die Hydrolyse verlangsamen, denn die Leimungswirkung sinkt einerseits durch die Agglomeration der ASA-Partikel und andererseits durch die Hydrolyse (Bähr 2001; Martorana et al. 2008). Die Applikation von reaktivem ASA ist nach Porkert (2016) entscheidend, denn mit reaktivem ASA lässt sich eine homogene Verleimung erzielen, was zu einer guten Leimung führt. Hydrolysiertes ASA bildet dagegen Agglomerate und führt damit zu einer schlechteren Leimungswirkung, wenn es in dieser Form eingesetzt wird (Martorana 2010; Ntifafa et al. 2023c; Porkert 2016). Fein verteiltes hydrolysiertes ASA trägt dagegen zur Leimung bei (Martorana 2010), was angesichts eines geringen Anteils kovalenter Bindungen entscheidend ist (Lackinger et al. 2016). Für eine effektive Leimung ist auch eine gute Retention des Leimungsmittels notwendig. Hier ist die

Retentionswirkung des Schutzkolloids PAM zwar besser als die von PAE, dennoch ist die Leimungswirkung durch einen höheren Anteil von gebundenem ASA am besten (Martorana et al. 2010; Martorana 2010).

Die Hydrolyse des ASA hat in Kombination mit Calcium einen unerwünschten Nebeneffekt, denn die Alkenylbernsteinsäure bildet ein klebriges Calcium-Salz (Bähr 2001; Wasser und Brinen 1998). Diese Hydrolyseprodukte können klebrige Ablagerungen bei der Produktion verursachen (Bähr 2001; Ehrhardt und Leckey 2020; Farley und Wasser 1989; Hubbe 2006b; Neimo 1999b; Roberts 1996). Der Einfluss von Calciumionen bei Bernsteinsäureanhydriden auf Basis von ungesättigten Fettsäuren und Fettsäureestern ist offenbar geringer. Dies betrifft die Hydrolysestabilität und die Klebrigkeit des Hydrolyseprodukts (Isogai und Morimoto 2004; Lackinger et al. 2011d; Lackinger et al. 2011a). Aluminiumsulfat und PAC erhöhen auch die ASA-Retention und damit die Leimungswirkung (Bähr 2001; Bildik Dal et al. 2020; Farley und Wasser 1989; Lackinger et al. 2012a; Ntifafa et al. 2023c). PAC hat den Vorteil, dass es nicht nur die Säuregruppen neutralisiert, sondern auch retendiert wird (Farley und Wasser 1989; Neimo 1999b). Aluminium weist diesbezüglich einen positiven Effekt auf, denn das Aluminium-Salz als Hydrolyseprodukt ist weniger klebrig (Bähr 2001).

2.4.2.2.4 Fettsäuren und Fettsäurederivate

Die Leimung mit Fettsäuren (FS) erfolgt größtenteils analog zur Harzleimung und wird von Arnson et al. (2005) eingehend beschrieben. Dies beinhaltet auch den Einsatz von Aluminiumsulfat. Dabei haben gesättigte Fettsäuren wie Stearinsäure²⁹ den Vorteil, dass sie oxidationsstabil sind und daher nicht vergilben. Ungesättigte Fettsäuren werden dagegen oxidiert, womit eine Vergilbung des Papiers eingeleitet wird (Arnson et al. 2005). Als Nachteil der Fettsäuren werden die höheren Kosten im Vergleich zur Harzleimung beschrieben. Das Einsatzgebiet begrenzt sich daher auf Spezialpapiere wie Fotopapiere (Arnson et al. 2005; Lindström 2009).

Die Leimungswirkung von FS ist abhängig von der Kettenlänge (Arnson et al. 2005; Shimada et al. 1997). Der Einfluss der Kettenlängen lässt sich anhand von Isocyanaten prüfen, die kovalent an die Fasern binden (Shimada et al. 1997). Da sich im Gegensatz zu einem C18-Isocyanat auch bei hohen Einsatzmengen des Hexyl-Isocyanats keine Leimungswirkung zeigt, wird von einer Mindestkettenlänge über C6 für eine Leimung mit Fettsäuren ausgegangen. Arnson et al. (2005) beschreiben bessere Leimungsergebnisse mit ansteigender Kettenlänge. Dieser Trend bestätigt sich auch bei Shimada et al. (1997) bei C10- und C14-Fettsäuren. Langkettigere Fettsäuren können nicht in der dispergierten Masse gehalten werden und müssen als Emulsion appliziert werden (Shimada et al. 1997). Die von Oliveira (2003) patentierte Emulsion enthält neben dem Fettsäuregemisch aus Sojabohnen, kationische Stärke und auch Aluminiumsulfat.

Der Einsatz von Fettsäureanhydriden als reaktive Leimungsmittel wurde bereits 1931 berichtet (Nathanson 1931). Sie sollen wie AKD und ASA über Esterbindungen kovalent an den Zellstoff binden und werden in der Regel aus höheren Fettsäuren wie Palmitin- und Stearinsäure erzeugt (Fallmann et al. 2007; Isogai 1999b; Nathanson 1931; Savina 1965; Strazdins und Kulick 1968). Diese Fettsäureanhydride werden in Patenten als Emulsionen mit kationischer Stärke oder Polyamin eingesetzt (Isogai 1999b; Savina 1965; Strazdins und Kulick 1968). Da auch bei Fettsäureanhydriden die Hydrolyse relevant ist, wird wie bei ASA eine Emulgierung direkt vor dem Einsatz empfohlen (Fallmann et al. 2007). Zusätzliche Stärke wirke sich dabei positiv aus (Fallmann et al. 2007).

Insgesamt ist die Leimungswirkung der Fettsäureanhydride schwächer als bei Verwendung von ASA oder AKD (Fallmann et al. 2007; Isogai 1999b; Lackinger et al. 2010; Lackinger et al. 2012a). Bei

²⁹ Octadecansäure, C18-Fettsäure

Mischungen von FS-Anhydriden und ASA auf Basis von Alkenen oder Fettsäuren können Synergien ermittelt werden, sie erreichen eine ähnliche Leimungswirkung wie ASA ohne Beimischungen (Fallmann et al. 2007; Lackinger et al. 2010; Lackinger et al. 2012a). Der Zusatz von Aluminiumsulfat oder PAC verbessert die Leimungswirkung der Fettsäureanhydride und der Gemische mit ASA zusätzlich (Fallmann et al. 2007; Lackinger et al. 2010). Auch PAE zeigt einen positiven Effekt auf die Leimungswirkung (Isogai 1999b).

2.4.2.2.5 Synthetische Polymere für die Oberflächenleimung

Die Leimung der Oberfläche ist, wie in Kap. 2.4.2.2.1 beschrieben, eine sehr alte Methode, die Saugfähigkeit von Papier zu beeinflussen. Dabei beschreibt der Begriff Oberflächenleimung (surface sizing) allgemein die beidseitige Applikation von Material mittels Film- oder Leimpresen (online) auf die Oberfläche der Papierbahn (Sangl et al. 2013a; Wilson 2005). Die Arbeitsgeschwindigkeiten dieser Aggregate liegen bei 1700 m/min und mehr und limitieren damit nicht die Geschwindigkeit der Papiermaschinen (Sangl et al. 2013a). Gray und Rende (2005) ergänzen, dass der Begriff Oberflächenleimung für die Applikation der unterschiedlichsten Komponenten verwendet wird, mit der die Eigenschaften des Produktes verbessert werden sollen. Dies kann beispielsweise die Festigkeiten (surface/internal strength), den Weißgrad (brightness) oder den Widerstand gegen verschiedene Medien betreffen.

Die Abgrenzung der Oberflächenleimung (surface sizing) zum Strich (coating) kann über den Feststoffgehalt der aufgetragenen Formulierung erfolgen. Dieser liegt bei der Oberflächenleimung bei 5–15 %. Höhere Konzentrationen sind auch möglich, bleiben aber unter 30 % (Sangl et al. 2013a; Wilson 2005). Die aufgetragenen Formulierungen basieren im Allgemeinen auf Stärke (Kap. 2.4.2.3) und können weitere Additive enthalten (Engström 2009; Wilson 2005). Pigmentierte Leimformulierungen können eingesetzt werden, um die Druckeigenschaften von ungestrichenen Fein- oder Zeitungsdruckpapieren zu verbessern (Engström 2009; Gray und Rende 2005; Sajbel 2005). Diesen Formulierungen enthalten Stärke und Pigment zu gleichen Anteilen (Engström 2009). Zur Hydrophobierung der Papieroberfläche werden überwiegend synthetische Polymere eingesetzt, was in Kombination mit Stärke erfolgen kann (Sangl et al. 2013a). Die Einsatzmengen des Leimungsmittels liegen nach Bildik Dal und Hubbe (2021) häufig bei 1–10 % der Stärkemenge. Die Auftragsmenge³⁰ liegt zumeist bei 0,5–3,0 g/m² pro Seite, aber auch deutlich höhere Applikationsmengen sind möglich (Engström 2009; Sangl et al. 2013a). Bei pigmentierten Oberflächenleimen liegen die applizierten Mengen bei 2,0–4,0 g/m² (Engström 2009; Turunen 1996).

Bei der modernen Oberflächenleimung zur Hydrophobierung kommen, im Gegensatz zur historischen Leimung (Kap. 2.4.2.2.1), synthetische Polymere zum Einsatz. Diese Polymere lassen sich in die zwei Gruppen der Styrol-Maleinsäureanhydrid- (SMA) und Styrol-Acrylsäure/-Acrylat-Copolymere (SAA³¹/SAE³²) einteilen (Bildik Dal und Hubbe 2021; Ehrhardt und Leckey 2020; Gray und Rende 2005; Hoffmann 2013). Eingesetzt werden diese Polymere als Lösung oder Dispersion, was vom Anteil der polaren Copolymere und ihrer Modifikation abhängt. Eine gute Löslichkeit der Polymere wird über Ionen wie Natrium und Ammonium erzielt, eine hydrophobe Modifizierung senkt die Löslichkeit (Bildik Dal und Hubbe 2021; Gray und Rende 2005).

SMA bietet durch Maleinsäure(anhydrid)-Einheiten die Möglichkeit das Polymer zu modifizieren, indem die Anhydride mit Alkoholen wie Butanol zu Halbestern umgesetzt werden. Die dabei

³⁰ Auftragsmenge bezogen auf Trockensubstanz

³¹ SAA: styrene acrylic acid (copolymer)

³² SAE: Wird sowohl als Abkürzung für styrene-acrylic ester copolymer als auch für styrene acrylate emulsion verwendet; Ehrhardt und Leckey (2020); Gray und Rende (2005); Hoffmann (2013).

entstehenden Säuregruppen können mit Ammoniumhydroxid neutralisiert werden (Gray und Rende 2005). Durch die eingebrachten Alkylketten steigert sich der hydrophobe Charakter des Polymers und die Wasserlöslichkeit sinkt (Bildik Dal und Hubbe 2021; Gray und Rende 2005). Die Umsetzung von SMA mit Ammoniumhydroxid erzeugt eine Amidgruppe, während die zweite Carboxygruppe als Ammoniumsalz vorliegt (Batten, Jr. 1992; Gray und Rende 2005; Latta 1994). Latta (1994) beschreibt, dass das Polymer mit zusätzlichen Amid- oder Estergruppen hydrophober wird, aber die Filmbildungsfähigkeit abnimmt. Dieser Effekt könne durch höhere Molekulargewichte ausgeglichen werden, was mehr Carboxygruppen im Molekül mit sich bringe und dadurch die Filmbildungsfähigkeit begünstige. Mehr Carboxygruppen führen auch zu einer besseren Anbindung an die Faseroberfläche, was beispielsweise den Widerstand gegen heiße wässrige Medien erhöht (Latta 1994).

Die Erhöhung des Styrol-Maleinsäure-Verhältnisses (1:1–3:1) macht das Polymer hydrophober, was zu einem besseren Leimungswirkung führt (Batten, Jr. 1992, 1995; Gray und Rende 2005; Sajbel 2005) und die Toner-Haftung beim Digitaldruck verbessert (Varnell 2005). Beim Inkjet-Druck ist die Bedruckbarkeit ebenfalls besser (Batten, Jr. 1995; Gray und Rende 2005). Möglicherweise hängt letzteres mit dem abnehmenden Anteil anionischer Gruppen im Polymer bei höherem Styrolanteil zusammen. Stankovska et al. (2014) ermitteln im Vergleich verschiedener Leimungsmittel auf Styrol-Basis die besten Druckergebnisse mit anionischen Inkjet-Tinten beim Einsatz eines kationisch modifizierten SMA mit einem Monomerverhältnis von 1:1. So reduziert die Modifizierung den hydrophoben Effekt des Polymers durch die Einführung hydrophiler Gruppen und erzeugt eine kationische Papieroberfläche (Stankovska et al. 2014). Eine kationische und ausreichend saugfähige Papieroberfläche führt zu einer verbesserten Trennung von Farbstoff und Wasser und Fixierung der anionischen Farbstoffe/-pigmente auf der Papieroberfläche (Pal et al. 2020; Stankovska et al. 2014). Dies bestätigen Untersuchungen von Gigac und Stankovská (2014). Diese zeigen auch, dass die Leimung die Rauheit der Oberfläche (surface roughness) bei Papier aus Frischfasern stärker erhöht als bei Papier aus Sekundärfasern. Dies wird auf die stärkere Quellfähigkeit der Primärfasern zurückgeführt. Da die Oberflächenrauheit einen signifikanten Einfluss auf die Druckqualität hat (Pal et al. 2020), sind die weiteren Untersuchungen zur Beurteilung der Druckqualität bei Verwendung unterschiedlicher Leimungsmittel mit Recyclingpapier durchgeführt worden. In diesem Zusammenhang zeigt sich neben der besseren Druckqualität bei der Leimung mit kationischen SMA auch, dass ein stark verzögertes Trocknen der Drucktinte durch eine starke AKD-Leimung zu einer schlechten Druckqualität führt (Stankovska et al. 2014).

Die Leimungswirkung von SMA steigt bis 30–50 kDa mit steigendem Molekulargewicht (Batten, Jr. 1992, 1995; Bildik Dal und Hubbe 2021; Gray und Rende 2005). Molekulargewichte über 100 kDa führen nach Sajbel (2005) zu besseren Produkteigenschaften. Die höheren Molekulargewichte steigern nach Batten, Jr. (1992) zwar kaum die Leimungswirkung, aber dafür steigt die Fähigkeit Filme zu bilden. Hohe Molekulargewichte (120–350 kDa) haben auch den Vorteil, dass sie wegen hoher Glasübergangs- und Erweichungstemperaturen vermutlich keine Ablagerungen in der Papiermaschine bilden (Latta 1994). Appliziert werden SMA in Abhängigkeit der Polymereigenschaften als Lösungen oder Emulsionen. Der pH-Bereich für gute Filmbildung und Leimungswirkung liegt bei pH 7–9,5 (Latta 1994). Unter pH 7 beginnt SMA auszufallen und verliert damit die Wirksamkeit, aber auch über pH 9,5 sinkt die Leimungswirkung (Latta 1994). Der pH-Bereich entspricht in etwa dem von anionischer Stärke. Daher kann mit Formulierungen aus SMA und anionischer Stärke eine bessere Leimung erzielt werden als mit kationischer Stärke (Latta 1994). Die Einsatzmengen liegen bei SMA bezogen auf Papier bei 0,02–0,15 % (Gray und Rende 2005; Hoffmann 2013).

Eine Oberflächenleimung kann auch zusätzlich zur Masseleimung erfolgen (Hofer und Weigl 1980; Hoffmann 2013). So kann die Oberflächenleimung mit Stärke und SMA bei massegeleimten Papieren

zu einer deutlichen Verbesserung der Leimungswirkung führen (Varnell 2005). Dabei ist auch der Widerstand gegen alkalische Medien höher. Garrett und Lee (1998) ermitteln bei zwei SMA-Modifikationen auf AKD-geleimten Papier eine deutliche Steigerung der Kontaktwinkel, wenn zusätzlich zum SMA Stärke eingesetzt wird.

SAA/SAE-Copolymere werden aus Styrol und Acryl- oder auch Methacrylsäure³³ in unterschiedlichen Monomer-Verhältnissen synthetisiert (Bildik Dal und Hubbe 2021; dePierne et al. 1992; Ehrhardt und Leckey 2020; Gray und Rende 2005). Sie können in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Zum einen gibt es SAA-Copolymere, die neben der Acrylsäure nur einen geringen Anteil von hydrophoben Acrylaten besitzen. Zum anderen können die in den Emulsionen eingesetzten Polymere (SAE) einem hohen Anteil an hydrophoben Acrylaten aufweisen. Bei Polymeren der ersten Gruppe (SAA) kann ein geringer Anteil der Acrylsäure-Monomere durch hydrophobe Monomere ersetzt sein (Gray und Rende 2005). Nach dePierne et al. (1992) können dies Ester der (Meth)Acrylsäure mit C1–C4-Alkoholen sein, aber auch Acrylnitril oder Vinylacetat. Der Großteil der Säuregruppen liegt als Ammonium- oder Natrium-Salz vor und kann Wasserstoffbrückenbindungen mit Cellulose oder Stärke ausbilden (Gray und Rende 2005). Um Fällung zu vermeiden, liegt der pH-Bereich für den Einsatz dieser Acrylate im Alkalischen, die Einsatzmengen dieser anionischen Styrol-Acrylat-Copolymere liegt nach Gray und Rende (2005) bei 0,05–0,2 % in Bezug auf die trockene Papiermasse.

Styrol-Acrylat-Emulsionen enthalten hydrophobe Polymere, die mit entsprechenden Emulgatoren/Stabilisatoren eingesetzt werden (Ehrhardt und Leckey 2020; Gray und Rende 2005; Hoffmann 2013). Die Polymersysteme können durch die Wahl der Monomere anionisch oder kationisch sein oder sie können beide Ladungen enthalten (Gray und Rende 2005; Hoffmann 2013). Die Polymere in diesen Emulsionen bestehen nach Gray und Rende (2005) meist aus 50 % Styrol und einem hohen Anteil C2–C8-Acrylsäure-Estern, häufig ist dies ein n-Butyl-Acrylat. Weniger als 10 % sind durch Acrylsäure anionisch oder sind beispielsweise durch Dimethylaminoethyl-(Meth)Acrylate kationisch modifiziert.

Die Bandbreite der eingesetzten Monomere und deren Modifizierungen ist groß. Wie bei Sodeyama et al. (2014a) beschrieben, kommen zur Kationisierung (Meth)Acrylate oder (Meth)Acrylamide mit tertiären Alkylaminogruppen wie beispielsweise Dimethylaminoethyl-Acrylate zum Einsatz (Kramer und Bung 2011; Sodeyama et al. 2014a; Zhu et al. 2012). Quartäre Amine in Styrol-Acrylaten werden als entsprechende kationisierte Acrylate/Acrylamide eingebracht oder durch Reagenzien aus tertiären Aminen erzeugt (Özdemir et al. 2017; Sodeyama et al. 2014a, 2014b; Wu et al. 2016; Zhu et al. 2012). Özdemir et al. (2017) synthetisieren Styrol-Acrylat-Copolymere mit 70 % Styrol, 25 % 2-Ethylhexylacrylat und 5 % kationischen modifizierten Methacrylaten/Methacrylamiden (quartäre Ammoniumgruppen). Neben den bei Gray und Rende (2005) genannten kurzkettigen (Meth)Acrylsäureestern können nach Sodeyama et al. (2014a) auch C4–C18-Alkylester als unverzweigte oder verzweigte Kette³⁴, cyclischen Rest³⁵, sowie C6–C18-Arylester³⁶ vorliegen (Sodeyama et al. 2014a). Styrolanteile können auch durch (Meth)Acrylnitril und Derivate substituiert sein (Ehrhardt und Leckey 2020; Gray und Rende 2005). Wang et al. (2014) setzen bei ihren Untersuchungen modifiziertes Kollagen ein und stellen ein Copolymer mit Styrol und Butylacrylat her. In verschiedenen Kombinationen wird, unter anderem mit verschiedenen Leimungsmitteln wie Styrol-Acrylaten, die Wasseraufnahme auf das Niveau kommerzieller Styrol-Acrylat-Leimungsmittel reduziert.

³³ Sind alternativ sowohl Acrylsäure und Methacrylsäure (bzw. ihre Derivate) gemeint, wird die Schreibweise (Meth)Acrylsäure bzw. (Meth)Acrylat gewählt.

³⁴ Beispiele für Ester mit Alkylketten: n-Butyl-, iso-Butyl-, 2-Ethylhexyl-(Meth)Acrylat

³⁵ Beispiel für cyclischen Alkyl-Ester: Cyclohexyl-(Meth)Acrylat

³⁶ Beispiel für Aryl-Ester: Benzyl-(Meth)Acrylat

Bei diesen hydrophoben Polymeren werden zur Herstellung von Emulsionen Additive zur Stabilisierung benötigt. Dies ermöglicht die Herstellung von Emulsionen mit hohen Polymeranteilen von bis zu 45 % (Gray und Rende 2005). Anionische Emulgatoren können dabei oxidierte Stärken, enzymatisch abgebaute oxidierte Stärken und niedermolekulare Derivate von SMA- und Styrol-Acrylsäure-Copolymeren sein (Degen et al. 1989a, 1989b; Gray und Rende 2005; Lindström et al. 2002). Kationische Emulgatoren sind Styrol-Acrylnitril-Copolymere mit hohem Dimethylaminoethyl-(Meth)Acrylatanteil, kationische Stärke und hydrophob modifizierte Polyamidamine (Degen et al. 1989a, 1989b; Gray und Rende 2005; Iselau et al. 2015; Iselau et al. 2018; Kramer und Bung 2011; Lindström et al. 2002). Kationische Styrol-Acrylat-Emulsionen sind aufgrund ihrer Ladung für holzhaltige Papiere oder Recyclingpapiere besser geeignet (Gray und Rende 2005; Iselau et al. 2018). Bei Untersuchungen von Iselau et al. (2018) zeigt sich im Vergleich zwischen Primärfaser- und Recyclingpapieren bei kationischer Dispersion nur ein geringerer Einfluss der Faserstoffquelle auf die Leimungswirkung. So wird mit einer Styrol-Butylacrylat-Emulsion mit kationischem Emulgator³⁷ in einer stärkehaltigen Leimflotte eine bessere Leimungswirkung erreicht als bei Einsatz von anionischer oder amphoterer Stärke als Emulgator (Iselau et al. 2017; Iselau et al. 2018). Das bedeutet, die Leimungswirkung ist nicht nur vom eingesetzten Polymer abhängig, sondern wird maßgeblich auch von der Ladung des Emulgators beeinflusst.

Die Konzentration und die Art dieser Stärke als Hauptkomponente in der Leimflotte beeinflusst in diesem System die Leimung (Winkel 2016). So bestimmen Iselau et al. (2018) die beste Leimungswirkung für kationische oder anionische SAE mit 2–4 % oxidierte Kartoffelstärke. Eine Stärkekonzentration von 8 % führt dagegen, anders als bei oxidierte Wachskartoffelstärke, zu einer schlechteren Leimung. Dies weist auf einen Einfluss des Amylopektingehalts der Stärke hin (Iselau et al. 2018). Auch die Wasserqualität für Leimflotte beeinflusst die Leimung. Sowohl hohe Leitfähigkeiten als auch pH-Werte über 5–6 haben bei kationischen Styrol-Acrylat-Emulsionen einen negativen Einfluss auf Leimungswirkung der Produkte (Iselau et al. 2017; Iselau et al. 2018; Winkel 2016).

Wie bereits für kationische SMA-Copolymere beschrieben, gilt auch für kationische Styrol-Acrylat-Emulsionen, dass diese einen positiver Effekt auf die Bedruckbarkeit mit anionischen Drucktinten haben (Gray und Rende 2005). Dies wird von Pal et al. (2020) allgemein für kationische Papieroberflächen und anionische Farbstoffe in Tinten formuliert. Styrol-Acrylate verbessern auch beim Laserdruck die Druckqualität (Gray und Rende 2005; Varnell 2005). Die Kombination mit Stärke ist dabei förderlich (Gray und Rende 2005). Das Verhältnis von Stärke zu Styrol-Acrylat von 5:1 bei einem Trockenanteil von 4 % führt bei Chen et al. (2015) zum besten Druckergebnis beim Laserdruck. Ein höherer Styrolanteil führt bei SMA zu einer höheren Toneradhäsion, versprödet aber Styrol-Acrylate, während ein höherer Butylacrylatanteil weich und klebrig macht (Chen et al. 2015; Varnell 2005).

SMA- und SAA/SAE-Copolymere erhöhen den Reibungskoeffizienten des Papiers und können dafür eingesetzt werden, die durch AKD verursachte Rutschigkeit (Kap. 2.4.2.2) zu reduzieren (Bildik Dal und Hubbe 2021; Carceller und Juppo 2004; Gray und Rende 2005; Hoffmann 2013). Nach Batten, Jr. (1992) steigern SMA-Ester und -Ammoniumsalze den Reibungskoeffizienten mehr als SAA-Copolymere und Polyurethane.

Auch weitere Polymere (Polymer-Emulsionen) können für die Leimung eingesetzt werden beispielsweise Ethylen-Acrylsäure-Copolymere oder Polyurethane. Wie zu erwarten, können auch hydrophob modifizierte Stärken wie Stärke-Ester und -Ether für eine Hydrophobierung eingesetzt werden (Andersson et al. 2008; Bildik Dal und Hubbe 2021; Jonhed et al. 2008; Jonhed und Järnström 2009). Der Einsatz erfolgt dann, zur Verbesserung der Filmbildungseigenschaften, mit einem

³⁷ Iselau et al. (2015): Copolymer aus Styrol und quartären Ammonium-Verbindungen

Weichmacher wie Glycerin oder Polyvinylalkohol (Andersson et al. 2008; Bildik Dal und Hubbe 2021; Jonhed et al. 2008).

Zu den sonstigen Leimungsmitteln gehören Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und Polyurethane. Ethylen-Acrylsäure-Copolymere sind vom Aufbau den Styrol-Acrylsäure-Copolymeren ähnlich, wobei die Ethylenanteile mit 4:1–10:1 deutlich höher sind (Gray und Rende 2005). Die Leimungswirkung ist nach Gray und Rende (2005) moderat, aber sie besitzen gute Filmbildungseigenschaften, weswegen sie insbesondere in Kombination mit anderen Leimungsmitteln eingesetzt werden. Sie fördern die Haftung von Polyethylen, was zum Beispiel bei der Beschichtung mit Polyethylen, wie bei Getränkeverpackungen, förderlich ist (Gray und Rende 2005). Die hydrophoben Polyurethane (PU) werden als Dispersionen eingesetzt und können vielfältig modifiziert werden (Batten, Jr. 1992; Bildik Dal und Hubbe 2021; Fei et al. 2017; Gray und Rende 2005; Guo et al. 2013; Liu et al. 2021; Liu et al. 2022; Sajbel 2005; Zhu et al. 2016). Typische Monomere sind Dimethylolpropionsäure³⁸ und Toluol-2,4-diisocyanat (Batten, Jr. 1992; Bildik Dal und Hubbe 2021; Gray und Rende 2005), Polyol und Diisocyanat können aber variieren. Weitere Polyole können (Mono)Ester des Glycerins, Dimethylolbuttersäure, Polyester oder Polyether sein (Fei et al. 2017; Gray und Rende 2005; Guo et al. 2013; Liu et al. 2021; Zhu et al. 2016). Als weiteres Diisocyanat wird in neueren Untersuchungen Isophorondiisocyanat beschrieben (Fei et al. 2017; Guo et al. 2013; Liu et al. 2021). Liu et al. (2021; 2022) konnten durch eine Modifikation mit Polyvinylalkohol (PVA) beispielsweise die Inkjet-Druckqualität verbessern, Fei et al. (2017) erzielten mit einem PVA-modifizierten PU auch eine Erhöhung der Nassfestigkeit. Guo et al. (2013) erreichten neben der Hydrophobierung auch einen unterschiedlichen Grad von Glanz (gloss) und Glätte (smoothness) des Papiers, je nach Anteil der Diisocyanate. Im Gegensatz zu SAE und SMA reduzieren Polyurethane den Reibungskoeffizienten (Batten, Jr. 1992; Gray und Rende 2005).

Wie Hubbe (2006b) zusammenfasst, können polymere Leimungsmittel auch für die Leimung in der Masse eingesetzt werden. Als ein Beispiel soll hier SMA genannt werden, das analog zur sauren Harzleimung eingesetzt wird (Wang et al. 1997).

2.4.2.2.6 Fluorierte Additive – Widerstand gegen hydrophobe Medien

Der Widerstand gegenüber hydrophoben Medien wie Fetten und Ölen kann durch Fluor-Verbindungen wie per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) erhöht werden (Bottorff 1993; Ehrhardt und Leckey 2020; Hubbe und Pruszynski 2020; Olson et al. 2005; Pelzer 2013; Steinhäuser et al. 2021; Wefers und Cameron 2015; Yang et al. 1999).

Allerdings werden sie aus toxikologischer Sicht schon länger als kritisch betrachtet (Cui et al. 2009; Lau et al. 2004; Schaidler et al. 2017; Steinhäuser et al. 2021; Wefers und Cameron 2015), dies betrifft insbesondere Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) sowie länger-kettige Vertreter per- und polyfluorierter Alkylsubstanzen. Für Produkte mit Lebensmittelkontakt gibt es entsprechende Grenzwerte (BfR 2023a, 2023b). Auch aufgrund der Persistenz dieser Substanzen schreitet die Regulierung voran (Brunn et al. 2023; ECHA 2023; OECD 2020; Schaidler et al. 2017). Da PFAS wie PFOA und PFOS teilweise schon reguliert sind (Brunn et al. 2023), wird zum Teil auf kürzerkettige Produkte ausgewichen (Brunn et al. 2023; Fukuda et al. 2013; Fukuda et al. 2018; Hubbe und Pruszynski 2020). Auch wegen der Regulierungen geht die Entwicklung aber in Richtung nachhaltiger Alternativen zur Herstellung von fettdichten Papieren mit Proteinen, Wachs, Chitosan oder modifizierter Stärke (Coltelli et al. 2016; Ehrhardt und Leckey 2020; Fukuda et al. 2018; Gällstedt et al. 2005; Hubbe und Pruszynski 2020; Jonhed und Järnström 2009; Kjellgren et al. 2006; Long et al. 2015; OECD 2020; Ovaska 2016; Rao et al. 2021). Die Beständigkeit dieser Papiere gegenüber

³⁸ DMPA; 3-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-2-methylpropansäure

hydrophoben Substanzen und Barriere-Eigenschaften sollen auch in Bezug auf hydrophobe Substanzen in dieser Arbeit nicht weiter vertieft werden.

2.4.2.3 Stärke

Wie bereits beschrieben, werden die unterschiedliche Stärkeprodukte in verschiedenen Anwendungen und Applikationsformen eingesetzt. Die Applikation der insgesamt bei der Papierherstellung eingesetzten Stärke erfolgt dabei zu 21 % über die Masse (Wet-End) und zu 62–64 % über eine Beleimung der Oberflächen (Gliese 2008b; Schrijver 2013; Ulbrich et al. 2012). Rund 15 % finden in Streichfarben (Kap. 2.4.3) ihre Anwendung, Sprühstärke macht nur einen geringen Anteil (2 %) am Stärkeeinsatz aus (Schrijver 2013).

Stärke gehört zu den ältesten Papieradditiven und wurde bereits in Jahrtausende alten Blättern aus Papyrus gefunden (Auhorn 2008b; Tegge 2004). Zum Einsatz kommen Produkte, deren Rohstoffquellen zu rund 75 % auf Mais basiert, gefolgt von Tapioka, Weizen und Kartoffel (Gliese 2008b). Diese Stärken unterscheiden sich unter anderem im Amylopektin- bzw. Amyloseanteil und im Polymerisationsgrad (DP) der Amylose sowie im Phosphor-, Protein- und Lipidgehalt (Bruun 2009; Gliese 2008b; Schrijver 2013). So liegt der Polymerisationsgrad der Amylose bei der Stärke von Kartoffeln und Tapioka bei einem DP von 3.000 und bei Mais und Weizen bei einem DP von 800. Der Amyloseanteil beträgt bei Mais und Weizen 28 % und ist höher als bei anderen Stärken (Bruun 2009; Gliese 2008b; Schrijver 2013). Auch die Protein- und Lipidgehalte sind bei Mais und Weizen höher, der Phosphorgehalt ist bei der Kartoffelstärke am höchsten. Die Phosphatgruppen führen dazu, dass Kartoffelstärke leicht anionisch ist (Maurer 2009; Schrijver 2013). Der größte Teil der Stärken wird jedoch in modifizierter Form eingesetzt (Schrijver 2013). Die Produkte werden je nach den chemischen oder physikalischen Erfordernissen an die entsprechende Applikation angepasst (Bruun 2009; Chiu und Solarek 2009; Gliese 2008b).

Neben nativen Stärken unterschiedlichen Ursprungs werden verschiedene Stärkederivate wie kationische Stärke und Dialdehyd-Stärke (DAS) eingesetzt. So wurde schon vor rund sechs Jahrzehnten die festigkeitssteigernde Wirkung von nativer und kationischer Stärke untersucht (Fineman 1952; McKenzie 1964; Moeller 1966). Früh wurde auch an Herstellung und Eigenschaften von DAS geforscht (Head 1947; Hofreiter et al. 1955; Jackson und Hudson 1937; Jayme et al. 1941; Sloan et al. 1956). Der Einsatz von DAS als Additiv zur Steigerung der Nassfestigkeiten (Kap. 2.4.2.1.5) von Papier wird von Tegge (1960) erstmals erwähnt und zuerst von Mehlretter (1963) ausführlich beschrieben. Kationische Stärken sind mit tertiären oder quartären Aminogruppen ausgestattet (Chiu und Solarek 2009; Marton 1996; Schrijver 2013). Die tertiären Amine sind für den sauren pH-Bereich geeigneter, da sie bei steigendem pH-Wert ihre Ladung verlieren können (Clerck 2009; Schrijver 2013). Quartäre Amine bleiben dagegen auch bei alkalischen Bedingungen kationisch und machen den größten Teil der kationischen Stärken aus (Clerck 2009).

Bei dem Einsatz der Stärke in der Masse hängt die Zunahme der Festigkeit von mehreren Faktoren ab. Die Ladung der Stärke hat bis zu einem bestimmten Punkt keinen Einfluss auf die festigkeitssteigernde Wirkung, sondern vielmehr die zugegebene Menge. Roberts et al. (1986) zeigen, dass sich mit steigenden Einsatzmengen (0,2–1,2 %) von nativer und kationischer Stärke (DS 0,023 mol/mol) ähnliche Festigkeitswerte ergeben. So korreliert die Menge der retendierten Stärke mit der Zunahme der Festigkeit (Clerck 2009). Die einsetzbare Menge von Stärke in der Masse ist sowohl bei nativer als auch bei kationischer Stärke begrenzt. Bei nativer oder leicht anionischer Stärke ist die Retention unzureichend (Marton 1996; Roberts et al. 1986; Schrijver 2013). Sie kann aber mithilfe von kationischen Polymeren wie PVAm soweit verbessert werden, dass auch hohe Mengen bis zu 4–5 % Stärke retendieren (Auhorn 2008b; Schrijver 2013). Das bedeutet, dass auf diese Weise sehr hohe

Festigkeitssteigerungen erzielt werden können (Schrijver 2013). Bei kationischer Stärke retendieren die ersten 1–2 % bevorzugt an den Oberflächen der Fasern und führen zu entsprechenden Festigkeitssteigerungen (Marton 1996; Moeller 1966). Die effektive Einsatzmenge kationischer Stärke wird durch die mit der Stärke (DS 0,02 mol/mol) in die Masse eingebrachte Ladung auf 2 % begrenzt, da das Zeta-Potential sonst gegen null geht (Schrijver 2013). Zu viele kationische Ladungen bedeutet einen Verlust von Festigkeit durch Änderungen bei der Formation (Clerck 2009). Ab einem bestimmten Punkt geht eine weitere Steigerung der Einsatzmenge mit einem sinkenden Retentionsgrad einher (Hubbe 2019; Roberts et al. 1986), was einen vermehrten Übergang der nicht retendierten Stärke in das Prozesswasser (Weißwasser) bedeutet und auch aus ökonomischen Gründen vermieden werden sollte. Die Retention wird auch vom Elektrolytgehalt und Härtegrad des Wassers beeinflusst. Ulbrich et al. (2012) stellte einen großen Einfluss der Wasserqualität auf die Retention kationischer Stärken mit geringem DS (0,030 mol/mol) fest. Bei Stärken mit hohem DS (0,130 mol/mol) war der Einfluss deutlich geringer. Auch wenn kationische Stärke als Retentionshilfsmittel bei gefüllten Papieren eingesetzt wird, hat sie einen positiven Effekt auf die Trockenfestigkeit des Produktes (Marton 1996).

Einfluss auf die Festigkeitssteigerung hat neben der retendierten Menge das Molekulargewicht der Stärke. Diese ist bei höherem Molekulargewicht größer (Lindström et al. 2005; Schrijver 2013). Für die Beleimung der Oberflächen mit hohen Konzentrationen der Suspension muss die Stärke aus rheologischen Gründen abgebaut werden, dies ist auch erforderlich, damit die Stärke ausreichend in das Papier penetrieren kann (Auhorn 2008b; Clerck 2009; Schrijver 2013).

In der Masse werden bei Verpackungspapieren native Kartoffelstärke oder anionisierte Maisstärke zusammen mit Polyvinylamin als Polymer-Stärke-Komplex eingesetzt (Auhorn 2008b), denn, wie bereits beschrieben, weist native Stärke nur eine geringe Retention auf. Bei Feinpapieren wird in der Masse beispielsweise kationisierte Kartoffelstärke eingesetzt (Gliese 2008b). Die Verwendung kationisierter Stärke ist vor allem in Kombination mit anderen Additiven interessant. Hubbe (2019) beschreibt beispielsweise die Steigerung der Effektivität der Festigkeitsentwicklung durch die Zugabe von Nanocellulose zur Stärke. Kationische Stärke mit einem höheren Substitutionsgrad (0,027–0,045 mol/mol) wird auch als Emulsions-Hilfsmittel in Emulsionen von Leimungsmitteln eingesetzt (Clerck 2009).

In Streichfarben wird Stärke als Co-Bindemittel und zur Einstellung der Viskosität eingesetzt (Kap. 2.4.3 und 2.4.3.1.2). Bei der Oberflächenleimung können verschiedene hydrophobe Additive eingesetzt werden (Kap. 2.4.2.2.5), um den Widerstand gegen das Eindringen wässriger Medien zu erhöhen (Bildik Dal und Hubbe 2021).

Wie eingangs beschrieben, werden fast zwei Drittel der Stärke bei der Papierherstellung über die Oberflächen appliziert³⁹. Dies lässt sich nach Schrijver (2013) auch dadurch erklären, dass über diese Applikation Festigkeitssteigerungen von 30–60 % erzielt werden können. Der Oberflächenauftrag von Stärke findet meist „on-line“, also auf der Papiermaschine statt (Sangl et al. 2013a). Die Anlagentechnik hat Einfluss auf die applizierbare Menge und die Penetrationstiefe, beeinflusst aber auch die Maschinen-Geschwindigkeit (Auhorn 2008b; Sangl et al. 2013a). Ein Grund dafür ist, dass der Feuchtegehalt der bereits trockenen Papierbahn durch die Applikation der Stärkesuspension von 2–4 % auf 60–75 % ansteigt, sodass das Papier wieder getrocknet werden muss (Schrijver 2013). Eingesetzt wurden zuerst traditionell Leimpresen, bis in den 1980ern Filmpresen entwickelt wurden (Lipponen et al. 2009a; Sangl et al. 2013a). Bei der Leimpresse läuft das Papier durch einen Leimsumpf zwischen zwei Walzen, was zu Turbulenzen im Leimsumpf führt. Mit technischen Mitteln ist es möglich,

³⁹ Hierbei ist jedoch nicht Sprühstärke gemeint. Diese Applikationsform im Bereich des Blattbildungsprozesses soll hier nicht betrachtet werden.

diese Turbulenzen im Leimsumpf zu beruhigen (Sangl et al. 2013a; Voith Paper 2009). Die maximale Arbeitsgeschwindigkeit liegt bei rund 1000 m/min (Grön und Rantanen 2000; Sangl et al. 2013a). Bei Leimpresen kann man bei gleichem Feststoffgehalt mehr Stärke in das Papier einbringen als bei Filmpresen und eine tiefere Penetration bewirken (Auhorn 2008b; Bergh et al. 1988).

Bei Filmpresen wird die Suspension als Film auf Walzen vordosiert und am Nip von der Walze auf die Papierbahn übertragen. Je nach System und Anwendung können Arbeitsgeschwindigkeiten von 2000 m/min erreicht werden (Lipponen et al. 2009a; Sangl et al. 2013a; Voith Paper 2014). Die Auftragsmengen sind überwiegend von der Konzentration der Suspension abhängig (Bergh et al. 1988; Sangl et al. 2013a). Bei Filmpresen sind höhere Konzentrationen und schnellere Maschinengeschwindigkeiten möglich, aber die Stärke penetriert weniger tief als bei Leimpresen; bei gleichen Auftragsmengen werden jedoch höhere Oberflächenfestigkeiten erzielt (Auhorn 2008b; Bergh et al. 1988).

Der Vorteil der Oberflächenleimung mit Film- oder Leimpresse gegenüber der Masseleimung ist, dass neben der Verfestigung des Fasergefüges die Wasserbeständigkeit der Oberfläche zunimmt (Schrijver 2013). Diese Art der Leimung ist zudem sehr effektiv, da kein Stärkeverlust über die Entwässerung eintritt. Kritisch können Stärkeanteile sein, die über Bruch und Ausschuss wieder in die Masse zurückgeführt werden. Wie bereits beschrieben, retendieren native oder anionische Stärken nur unzureichend, wenn sie nicht zusammen mit kationischen Polymeren eingesetzt werden. Untersuchungen zu nativen oder anionischen Stärken in Papier bestätigen, dass bei resuspendierten Papieren der größte Teil der Oberflächenstärke ins Filtrat übergeht, während beim massegeleimten Papier der größte Teil im Papier verbleibt, da der Stärkeinsatz in der Masse mit kationischen Polymeren gearbeitet wird (Auhorn 2008b). Dies ist unter anderem bei der Herstellung von Papieren in der Wellpappenproduktion wichtig, bei der durch einen hohen Stärkeinsatz durch Leimung und Verklebung relevante Mengen an Stärke im Produktionsprozess in die Masse zurückgeführt werden (Auhorn 2008b). Werden native oder anionische Stärken bei der Oberflächenleimung eingesetzt, müssen bei der Aufbereitung des Bruchs entsprechende Fixiermittel eingesetzt werden (Gliese 2008b), da sich sonst nicht retendierte Stärke im Prozesswasser anreichern würde. Um die Retention der Oberflächenstärke in der Masse zu verbessern, ist diese Stärke bei manchen Herstellern leicht kationisch (Schrijver 2013).

Der Stärke im Oberflächenauftrag werden, wie in Kapitel 2.4.2.2 beschrieben, verschiedene Styrol-Copolymere zugesetzt, durch die wasserabweisende Eigenschaften erzielt werden (Bildik Dal und Hubbe 2021; Schrijver 2013). Über den Einsatz verschiedener Polymere wie C-PAM und Styrol-Acrylaten kann die Stärkepenetration dabei beeinflusst werden, was wiederum Einfluss auf Festigkeitseigenschaften und Luftdurchlässigkeit hat (Seo et al. 2020). Auch höhere Stärkegehalte der Suspension führen dazu, dass die Penetration abnimmt (Lipponen et al. 2003; Lipponen et al. 2004a; Lipponen 2005).

2.4.3 Streichfarbenkomponenten

Das Streichen von Papieren und Karton dient als Veredelungsverfahren dazu, die Oberflächeneigenschaften zu verbessern. Der Strich füllt dabei Hohlräume aus und bedeckt die raue Oberfläche des Streichrohspapiers⁴⁰ (Engström 2009; Paltakari et al. 2009b; Sangl 2021). Daraus resultieren Eigenschaftsänderungen bei den optischen Eigenschaften wie Weißgrad, Glanz und Opazität, bei den taktilen Eigenschaften wie Glätte und Rauheit sowie bei der Bedruckbarkeit und der Qualität des Druckergebnisses (Keller 2020; Lee 1997; Paltakari et al. 2009b; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021; Schmidt-Thümmes et al. 2002). Insbesondere Karton dient nicht nur als Druckträger, sondern auch als Verpackungsmaterial und muss daher noch andere Anforderungen erfüllen, wie Verklebbarkeit, gute Weiterverarbeitbarkeit (Runnability) und geringe Keimzahlen bei Lebensmittelverpackungen (Engström 2009). Über das Streichen kann auch eine Funktionalisierung für Spezialpapiere erzielt werden, wie bei Selbstdurchschreibe- und Trennpapieren oder bei der Erzeugung der Barriere-Eigenschaften von Verpackungspapieren (Lipponen et al. 2009a; Pelzer 2013; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021; Tietz 2009).

Die Entwicklung des Streichens beginnt in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts mit dem Aufbringen einer Streichfarbe aus Kaolin und einem natürlichen Bindemittel wie Casein (Auhorn 2009; Husband et al. 2009a; Lehtinen 2000b; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021). Auch die modernen Streichfarben sind wässrige Dispersionen aus Pigmenten und Bindemittel, enthalten aber zusätzlich Strichadditive. Die dabei eingesetzten Pigmente (Kap. 2.3.1) sind hauptsächlich Calciumcarbonat (GCC) und Kaolin, wobei die weltweiten Einsatzmengen von GCC deutlich über Kaolin liegen (Auhorn 2009; Sangl 2021). Nach Engström (2009) und Gane et al. (2009) kommt in Nordamerika mehr Kaolin als GCC, in Asien und Europa mehr GCC als Kaolin zum Einsatz. Bezogen auf die Trockensubstanz liegt der Anteil der Pigmente in den Streichfarben bei 80–95 %, der Bindemittelanteil liegt bei 5–20 % des Pigmentanteils⁴¹ (Lehtinen und Paltakari 2009; Paltakari et al. 2009b; Sangl et al. 2013a; Schmidt-Thümmes et al. 2002). Häufig werden unterschiedliche Pigmente (z. B. GCC, Kaolin) sowie Pigmente unterschiedlicher Größenverteilung in verschiedenen Produkten und in den verschiedenen Strichschichten bei mehrfach gestrichenen Papieren eingesetzt (Engström 2009; Gane et al. 2009; Husband et al. 2009a; Lehtinen und Paltakari 2009; Paltakari et al. 2009b; Sangl et al. 2013b; Sangl et al. 2013a). Bei mehrfach gestrichenen Offsetpapieren (glossy) können im Vorstrich beispielsweise 100 % gröbere GCC-Pigmente mit einem Massenanteil von 60–75 % unter 2 µm eingesetzt werden. Im Deckstrich werden dagegen 80–100 % GCC mit 90–99 % unter 2 µm sowie gegebenenfalls sehr feine Kaolinanteile eingesetzt, um den Glanz zu erzielen (Gane et al. 2009; Sangl et al. 2013a).

Die Abgrenzung von Strich und Oberflächenleimung kann wie in Kap. 2.4.2.2.5 beschrieben auch über den Feststoffgehalt der aufgetragenen Formulierung erfolgen. Streichfarben haben Trockengehalte über 30 %, liegen aber meist deutlich darüber. Trockengehalte über 70 % sind mit entsprechenden GCC-Pigmenten möglich (Gane et al. 2009; Paltakari et al. 2009b; Sangl 2021). Streichfarben sind, wie bereits beschrieben, pigmentbasiert, während Formulierungen für die Oberflächenleimung meist keine Pigmente enthalten. Die Besonderheiten pigmentierter Leimflotten werden im Folgenden noch beschrieben. Auch die Menge der applizierten Mengen pro Seite und Auftrag liegen mit 6–20 g/m² deutlich über denen der Leimung (Engström 2009; Sangl et al. 2013a). Ein Strich mit 10 g/m² entspricht in etwa einer Dicke von 7 µm (Engström 2009).

⁴⁰ Im Folgenden auch Rohpapier genannt.

⁴¹ Sangl (2021), Paltakari et al. (2009b): Angaben in Streichfarben beziehen sich in der Regel auf den Pigmentanteil mit 100 Teilen Strichpigment. Beispiel: 100 Teile Pigment (80 Teile GCC, 20 Teile Kaolin), 10 Teile Bindemittel etc.

Die Eigenschaften des Strichs beziehungsweise des gestrichenen Papiers hängen von der Zusammensetzung und den Eigenschaften der applizierten Streichfarbe (Viskosität, Wasser-rückhaltevermögen) ab. Die Strichschicht entspricht prinzipiell einem Filterkuchen, der sich auf einem Filtermaterial, dem Streichroh papier, bildet. Dabei bewegt sich das Roh papier je nach Produkt und Streichanlage mit 400–2000 m/min (Engström 2009; Linnonmaa et al. 2009; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021). Der Prozess von der flüssigen Streichfarbe zur immobilisierten Strichschicht auf dem Papier findet in sehr kurzer Zeit statt (Grön et al. 2009; Sangl 2021). Streichfarbe, Streichroh papier und Auftragssystem stehen dabei in Wechselwirkung (Sangl 2021). Sie müssen optimal aufeinander abgestimmt sein, um einerseits die angestrebten Produkteigenschaften, aber auch eine hohe Produktivität zu erzielen (Engström 2009; Forsström 2009; Grön et al. 2009; Sangl et al. 2013a). Die Papierbahn darf nicht reißen, obwohl sie durch verschiedene Belastungen, auch unter Einfluss von Feuchtigkeit aus der Streichfarbe, beansprucht wird (Engström 2005, 2009; Forsström 2009; Linnonmaa und Trefz 2009b, 2009a; Lipponen et al. 2009a; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021). Da die Streichfarbe auf ein poröses und hygroscopisches Material aus Fasern und Pigmenten aufgetragen wird, beeinflussen neben Auftragssystem und Streichfarbe auch die Eigenschaften des Roh papiers das Strichgewicht und die Eigenschaften des Strichs bei Ausbildung der Strichschicht (Forsström 2009; Sangl et al. 2013a). Die Eigenschaften des gestrichenen Papiers hängen damit zu einem maßgeblich Anteil vom Roh papier ab (Forsström 2009; Paltakari et al. 2009b; Sangl et al. 2013a).

Für eine gute Abdeckung sollte die Streichfarbe möglichst wenig in das Roh papier penetrieren, sondern an der Oberfläche immobilisiert werden (Grön et al. 2009). Wie stark die Streichfarbe in die Poren des Roh papiers eindringen kann, hängt auch von der Immobilisierungsgeschwindigkeit ab (Engström 2005; Forsström 2009; Grön et al. 2009). Sie wird unter anderem beeinflusst vom Feststoffgehalt der Streichfarbe und dem Feststoffgehalt, bei dem sie immobilisiert wird, der Wasserhaltefähigkeit der Streichfarbe, der Größe aggregierter Pigmente, sowie der Saugfähigkeit des Papiers und der Größe der Poren (Engström 2005, 2009; Forsström 2009; Grön et al. 2009). Ist die Wasserhaltefähigkeit der Streichfarbe zu gering, kann die wässrige Phase zu schnell ins Papier penetrieren (Grön et al. 2009). Die Saugfähigkeit des Roh papiers ist allerdings nur bis zu einer bestimmten Filterkuchendicke für die Entwässerung der Streichfarbe Richtung Roh papier entscheidend (Forsström 2009; Heikkila und Rajala 2009). Auch die Bedingungen beim Streichen (Zug/Druck/Kompression) spielen bei der Aufnahme der Streichfarbe eine Rolle, da sie beispielsweise die Dimensionen der Aggregate und die Poren-dimensionen beeinflussen (Engström 2005; Forsström 2009; Grön et al. 2009). Ungleichmäßigkeiten im Roh papier, wie Variationen der Faser- und Füllstoffverteilungen, des Flächengewichts, der Saugfähigkeit oder der Porosität, führen zu einer ungleichmäßigen Ausbildung der Strichschicht (Grön et al. 2009; Sangl et al. 2013a; Weigl et al. 1995). Fehler im Roh papier werden daher im Strich eher verstärkt als verdeckt (Paltakari et al. 2009b; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021). Denn die Variationen im Roh papier beeinflussen neben der Abdeckung des Roh papiers auch die Penetration der Streichfarbe und Konsolidierung der Strichschicht (Grön et al. 2009; Weigl et al. 1995).

Ist der Füllstoffgehalt im Papier höher, hat das Papier eine höhere Dichte. Das bedeutet, dass sich das Porenvolumen und die Dimensionen der Poren durch die eingelagerten Füllstoffe reduzieren, wodurch die Penetration der Dispersion sinkt (Grön et al. 2009; Salminen 1988). Ein höherer Füllstoffgehalt wird gleichzeitig mit einer stärkeren Penetration des Wassers ins Roh papier in Verbindung gebracht (Grön et al. 2009). Penetriert die wässrige Phase der Streichfarbe zu schnell ins Papier, kann dies zu einer bindemittelarmen Schicht zwischen Strich und Roh papier führen (Grön et al. 2009). Denn mit dem Wasser können sich gelöste Stoffe und auch kleine Latex-Partikel bewegen (Grön et al. 2009; Heikkila und Rajala 2009; Purington 2018; Sangl et al. 2013a). Die Größe der Latexpartikel liegt im Bereich von etwa 0,1–0,2 μm (Engström 2009; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Die Migration der Latex-Partikel erfolgt bis zu einem bestimmten Punkt auch während der Trocknung. Vor

dem ersten kritischen Punkt (FCC⁴²), an dem sich die Pigmente und Latex-Partikel berühren, ist die Beweglichkeit frei, wird nach dem FCC eingeschränkt und ab dem zweiten kritischen Punkt (SCC⁴³), an dem die Latex-Partikel ihre Form verlieren und der Strich sich formiert hat, nicht mehr möglich (Heikkila und Rajala 2009; Sangl et al. 2013a; Watanabe und Lepoutre 1982). Die Migration und Binder-Verteilung kann auch durch Leimung des Papiers, Füllstoffgehalt, Dichte, Feststoffgehalt und Zusammensetzung der Streichfarbe, Größe und Art der Streichpigmente oder die Trocknungsgeschwindigkeit beeinflusst werden (Du und Zang 2011; Heiser und Cullen 1965; Krishnagopalan und Simard 1976; Kuang et al. 1984; Purington 2018; Zhen und Wang 2013).

Die Oberflächenleimung ist häufig eine Vorbehandlung der Streichrohapiere, um eine ungewünschte Penetration der Streichfarbe in das Rohpapier zu vermeiden, da diese sich negativ auf die Abdeckung auswirkt (Engström 2009; Gane 2001; Wilson 2005). Neben einer Stärkeleimung mit oder ohne hydrophobierende Leimungsmittel kommen auch pigmentierte Leimflotten zum Einsatz (Paltakari und Lehtinen 2009; Wilson 2005). Bei den in dieser Arbeit untersuchten Papieren sind Surface-Filling und Pigmentierung als Varianten zur Herstellung der Streichrohapiere mit Stärkeleimung eingesetzt worden (Kap. 4.2.1). Diese Oberflächenbehandlung mit pigmentierten Leimflotten soll wegen der enthaltenen Pigmente an dieser Stelle aufgegriffen werden. Die eingesetzten Formulierungen liegen in Bezug auf die Feststoffanteile zwischen Leimung und Streichen, was auch für die applizierten Stoffmengen gilt (Attrup und Hansen 1997). Diese Formulierungen werden im Folgenden pigmentierte/pigmenthaltige Leimflotte/Flotte genannt.

Das Surface-Filling beschreibt den Auftrag einer pigmenthaltigen Flotte, die tief in das behandelte Papier eindringen soll und für eine Erhöhung des Füllstoffgehalts um 1–2 Prozentpunkte sorgen kann (Altemeier et al. 2004; Laufmann 2013; Laufmann und Gisella 2011). Durch die Applikation einer Formulierung aus Stärke und GCC bleibt die Steifigkeit der Papiere im Vergleich zu einer Leimung mit gleicher Stärkemenge trotz eines höheren Füllstoffgehalts erhalten (Laufmann und Gisella 2011). Bei Papieren mit Surface-Filling kann der Stärkeanteil nahe der Oberfläche höher sein, durch einen höheren Feststoffgehalt und höherer einer Viskosität, als bei einer Leimung nur mit Stärke sein; in der Blattmitte ist er dagegen geringer als bei der Stärkeleimung (Laufmann und Gisella 2011). Der Füllstoffgehalt kann auf diese Weise zusätzlich erhöht werden. Alternativ kann der Füllstoffeinsatz in der Masse reduziert werden, was sich positiv auf die Formation des Papiers und die Festigkeiten auswirkt (Altemeier et al. 2004; Laufmann 2013). Bei gleichem Flächengewicht des Papiers ist eine Substitution von Fasermaterial durch günstigere Füllstoffe möglich (Shen und Qian 2012). Durch die Behandlung wird die Füllstoffverteilung gleichmäßiger und die Porosität nimmt ab (Altemeier et al. 2004; Laufmann 2013; Laufmann und Gisella 2011). Die Formulierungen zum Surface-Filling mit niedrigen Feststoffgehalten (12–25 %), wie auch bei dem untersuchten Papier in Kap. 4.2.1, enthalten Stärke und Pigment (GCC, 60–90 % kleiner 2,0 µm) im Verhältnis 1:1–2:1 (Altemeier et al. 2004; Bruun 2009; Laufmann und Gisella 2011).

Die Pigmentierung ist nach Rantanen (1997) ein bereits seit vielen Jahrzehnten angewendetes Verfahren, bei dem wie beim Surface-Filling eine pigmenthaltige Leimflotte meist mit Filmpressen aufgetragen wird, da mit Leimpressen die erreichbaren Bahngeschwindigkeiten deutlich niedriger sind. Der Begriff Pigmentierung drückt nach Kustermann (1989) aus, dass „in der Regel ein geringerer Auftrag als beim Streichen erfolgt“. Bei pigmentierten Flotten liegt der Auftrag bei 2–6 g/m² „Strichgewicht“ je Seite, die Feststoffanteile der Leimflotten liegen je nach Auftragsmenge allgemein im Bereich von 10–50 % (Attrup und Hansen 1997; Bailey und Bown 1990; Engström 2009; Kohl 1998; Paltakari und Lehtinen 2009; Rantanen 1992, 1997; Sangl et al. 2013a; Turunen 1996). Mit der

⁴² First critical concentration

⁴³ Second critical concentration

Pigmentierung sollen Verbesserungen in puncto Weißgrad, Opazität, Glätte, Porosität oder Bedruckbarkeit erzielt werden. Sie dient aber auch als Vorbehandlung des Streichrohspapiers, um eine Verbesserung der Strichstruktur zu erreichen (Attrup und Hansen 1997; Bailey und Bown 1990; Turunen 1996; Weigl et al. 1995; Zhang et al. 2018). Hier kann die Pigmentierung eine Ausbildung einer Barriere und eine Vergleichmäßigung der Oberfläche bewirken, wie beispielsweise bei Karton aus Sekundärfasern (Weigl et al. 1995). Denn hydrophobe Bestandteile an der Oberfläche des Rohkartons können trotz Mehrfachstrichs durch eine ungleichmäßige Entwässerung der Strichschichten zu einer ungleichmäßigen Saugfähigkeit und Benetzbarkeit führen, so das Druckbild durch eine unterschiedliche Druckfarbenannahme negativ beeinflussen und Druckfehler hervorrufen (z. B. Mottling oder „Missing Dots“) (Weigl et al. 1995). Für die genannten Eigenschaften ist es zielführender, wenn die applizierten Komponenten eher nahe der Oberfläche bleiben. Die Penetration liegt bei der Pigmentierung zwischen Stärkeauftrag mit maximaler und Streichen mit minimaler Penetration (Kohl 1998). Bei Leimpresen limitierten höhere Auftragsmengen und Pigmentanteile die Geschwindigkeiten. Denn soll die Geschwindigkeit erhöht werden, muss der Feststoffanteil der Flotte reduziert werden. Soll also die gleiche Feststoffmenge bei höherer Geschwindigkeit appliziert werden, bedeutet das mehr eingebrachtes Wasser (Bailey und Bown 1990; Bergh et al. 1988; Gane 2001). Eine feuchtere Papierbahn gefährdet durch die erhöhte Bruchgefahr die Runnability und führt aber zu einer raueren Faser Oberfläche (Turunen 1996; Watson 1997). Für höhere Auftragsmengen und Feststoffanteile der Flotten müssen Bindemittelsystem und Auftragssystem geändert werden, was beispielsweise mit dem zusätzlichen Einsatz von Latex und Filmpresen möglich wird (Bailey und Bown 1990; Bruun 2009; Grön und Rantanen 2000). Viele der Beschreibungen zur Pigmentierung beziehen sich auf neuere Filmpresen ohne Leimsumpf und beschäftigen sich auch mit dem Streichen mittels Filmpresse unter Verwendung von Streichfarben mit hohen Feststoffanteilen bis 60 % (Bailey und Bown 1990; Bergh et al. 1988; Kustermann 1989, 1993; Kustermann und Hoericke 1995; Rantanen 1992; Turunen 1996; Watson 1997; Weigl et al. 1995). Pigmentierte Flotten penetrieren bei geringen Feststoffanteilen deutlich tiefer in das Papier ein und sorgen dann nur bedingt für bessere Oberflächeneigenschaften wie Glätte und Glanz. Sie sorgen aber dafür, dass Poren gefüllt werden und Streichfarben bei einem folgenden Strich nicht ins Rohpapier penetrieren (Bailey und Bown 1990). Wie bereits beschrieben, variieren die Feststoffgehalte deutlich, was auch für die Zusammensetzung der Pigmentierungsflotten gilt. Das Verhältnis von Pigment zu Bindemittel liegt abhängig vom Ziel des Auftrags bei rund 1:2 bis 3:1 bei Verwendung von Stärke als Bindemittel (Bailey und Bown 1990; Kustermann 1993). Die Opazität wird bei einem Pigment-Bindemittel-Verhältnis von 2:1–1:1 kaum beeinflusst, sinkt jedoch bei niedrigem Pigment-Bindemittel-Verhältnis (1:1–1:2), während die Opazität bei einem hohen Pigment-Bindemittel-Verhältnis von etwa 2:1 und mehr steigt (Kustermann 1993). Bei schwereren holzfreien Streichrohspapieren kann der Bindemittelanteil zur Verbesserung der inneren Festigkeit höher liegen, bei holzhaltigen Rohspapieren zur Verbesserung der optischen Eigenschaften und der Bedruckbarkeit des Fertigpapiers niedriger (Kustermann 1993). Für Streichrohspapier kommen Flotten mit größerem GCC (60 % unter 2 µm) mit 100 Teilen Pigment, 15 Teilen Stärke und 7 Teilen Latex oder, wie im untersuchten Papier, mit 100 Teilen Pigment, 25 Teilen Stärke und 3 Teilen Latex zum Einsatz (Rantanen 1997). Bei niedrigen Feststoffanteilen ist oft nur Stärke als Bindemittel enthalten, mit höherem Feststoffanteil sinkt der Anteil der Stärke und der Latexanteil steigt (Attrup und Hansen 1997; Bruun 2009; Lehtinen und Paltakari 2009). Der Einsatz von Silikatpigmenten, wie beispielsweise Bentonit, oder einem Pigment mit hoher spezifischer Oberfläche sowie ein höherer Stärkeanteil führen zu einer geringeren Porosität (Attrup und Hansen 1997; Weigl et al. 1995; Zhang et al. 2018).

Mit der Leimpresse sind Feststoffanteile von 20–30 % und Strichgewichte bis 5 g/m² pro Seite möglich, was als pigmentierte Leimung und weniger als Strich zu bezeichnen ist (Sangl et al. 2013a). Der Anwendungsbereich von Filmpresen ist in Bezug auf die Feststoffgehalte der Streichfarben, der

Strichgewichte und des zu streichenden Materials sehr variabel. Die Feststoffgehalte der Streichfarben liegen bei 35–68 %, die Strichgewichte bei 6–12 g/m² pro Seite und es können sowohl dünne, leichte Druckpapiere (ab 28 g/m²) als auch verschiedene Kartonqualitäten gestrichen werden (Engström 2009; Lipponen et al. 2009a; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021). Mit dem Überschussauftrag und anschließender Egalisierung können beim Blade-Streichen Strichgewichte bis 15 g/m² pro Seite aufgebracht werden, bei niedrigeren Geschwindigkeiten auch bis 20 g/m² (Linnonmaa und Trefz 2009a; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021). Der Filmpressenauftrag hat teilweise das Blade-Streichen ersetzt, weil die Belastung der Papierbahn gering ist, wodurch die Gefahr des Abrisses der Papierbahn deutlich sinkt und so eine Integration in die Produktionslinie ermöglicht wird (Linnonmaa und Trefz 2009b; Sangl 2021). Mit den verschiedenen Streichverfahren kann eine unterschiedlich gute Abdeckung und Glätte erzielt werden. So folgt die Oberfläche des Strichs beim kontaktlosen Vorhangstreichen (Curtain-Coating) und beim Sprühauftrag (Spray-Coating) der Kontur des Papiers, dafür kann aber eine gute Abdeckung mit Strichgewichten von bis zu 20 g/m² beim Curtain-Coating erzielt werden (Kettunen 2009; Sangl 2010; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021; Tietz 2009). Beim Blade-Coating kann durch das Abziehen mit Klingen (bent blade, stiff blade) eine hohe Glätte erzielt werden, was andererseits zu einer weniger gleichmäßigen Schichtdicke führt (Engström 2009; Linnonmaa und Trefz 2009a; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021). Die Egalisierung mittels Rollschaber (meetering rod, roll blade) führt zu einem Strich mit besserer Abdeckung und geringerer Glätte, da er mehr der Kontur folgt (Engström 2009; Sangl 2021). Daher eignet sich der Rollschaber beispielsweise für füllende Vorstriche von Karton (Engström 2009). Beim Luftmesser (air knife) ist Abdeckung noch besser, denn der Strich folgt noch stärker der Kontur des Rohpapiers/-kartons, kann aber wegen der gleichmäßigeren Strichdicke Flecken des gestrichenen Materials noch besser kaschieren (Engström 2009; Sangl 2021). Die Abdeckung und Glätte beim Filmauftrag liegt zwischen Blade-Egalisierung und Curtain-Coating, da aufgrund der Vordosierung der Streichfarbe beim Filmauftrag nach dem Auftrag keine anschließende Egalisierung und kein Abtrag des Überschusses erfolgen muss (Sangl 2021).

Die Anforderungen an das jeweilige gestrichene Produkt sind abhängig vom Einsatz des Produktes. Dabei kommt es nicht nur auf die Eigenschaften des Strichs an, sondern auch auf Festigkeitseigenschaften des Streichrohspapiers. So beanspruchen im Flachdruck hochviskose, eher zähe Offset-Druckfarben bei der Farbspaltung das Papier in z-Richtung, sodass das Papier bei nicht ausreichender Festigkeit delaminiert wird (Böhringer et al. 2014; Hietanen 2000; Kipphan 2000a; Pytkö 2000). Bei dem Einsatz von Heatset-Druckfarben kann es ebenfalls zu Delaminierung oder Blistering kommen (Hietanen 2000; Kipphan 2000b; Paltakari et al. 2009a; Pytkö 2000). Die Bindemittel spielen dabei ebenfalls eine Rolle.

2.4.3.1 Bindemittel

Bindemittel, auch Binder genannt, haben in Streichfarbenrezepturen mit 5–20 %, bezogen auf den Pigmentanteil, den zweitgrößten Anteil an den eingesetzten Komponenten (Lehtinen und Paltakari 2009; Paltakari et al. 2009b; Schmidt-Thümmes et al. 2002). Sie haben die Aufgabe, die Pigmente im Strich untereinander zu verbinden und den Strich auf dem Streichrohspapier zu verankern (Lehtinen und Paltakari 2009; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Dies gilt sowohl für das fertige Produkt als auch bereits beim Herstellungsprozess, damit beispielsweise Beanspruchungen durch Zugkräfte an der Oberfläche nicht zum Herausrupfen von Strichbestandteilen führen (Engström 2009; Paltakari et al. 2009b; Paltakari et al. 2009a; Sangl et al. 2013b; Sangl 2021; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009).

Die Ansprüche an Bindemittel sind vielfältig und umfassen neben einer hohen Bindekraft unter anderem ein gutes Wasserrückhaltevermögen, eine gute Dispergierbar- oder Löslichkeit in Wasser, eine gute Verträglichkeit mit anderen Streichfarbenkomponenten, einen geringen oder definierten Einfluss auf

das Fließverhalten, eine gute mechanische, chemische und biologische Beständigkeit, gute optische und mechanische Eigenschaften wie auch geringer Geruch und gesundheitliche Unbedenklichkeit (Lehtinen und Paltakari 2009; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021). In der Regel wird ein Bindemittelsystem aus zwei unterschiedlichen Bindemitteln eingesetzt, wobei das Basis- oder Hauptbindemittel für die Binfunktion verantwortlich ist und das geringer dosierte Co-Bindemittel die Fließigenschaften und die Wasserrückhalteeigenschaften bestimmt (Engström 2009; Lehtinen und Paltakari 2009; Sangl et al. 2013b; Sangl 2021).

Die heute verwendeten Bindemittel lassen sich nach Ursprung und Wasserlöslichkeit in Gruppen einteilen (Lehtinen und Paltakari 2009; Sangl et al. 2013b). Die nicht wasserlöslichen Hauptbindemittel sind synthetische Polymerlatices (Polymerdispersionen) auf Basis unterschiedlicher Monomere wie die Copolymere Styrol-Butadien (SB), Styrol-Acrylsäureester, Vinylacetat und Vinylacetat-Copolymere (Lehtinen und Paltakari 2009; Sangl et al. 2013b; Sangl 2021; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Der Einsatz dieser Latices wird von den carboxylierten Styrol-Butadien-Latices (XSB) dominiert, gefolgt von Styrol-Acrylat- und Polyvinylacetat-Latices (Sangl et al. 2013b; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Wasserlösliche Polymere fungieren mit meist deutlich geringeren Einsatzmengen als Co-Bindemittel und Verdicker und sind natürliche Polymere und deren Derivate wie Stärken, Casein, Proteine, Alginate, Cellulosederivate, Carboxymethylcellulose (CMC) sowie das vollsynthetische Polymer Polyvinylalkohol (PVA) und Polyacrylate (Engström 2009; Hanciogullari 2000; Kloow 2009; Lehtinen und Paltakari 2009; Sangl et al. 2013b; Sangl 2021). Unter den wasserlöslichen Polymeren machen Stärken mit Abstand den größten Anteil in Streichfarben aus (Sangl et al. 2013b). Insgesamt entfielen 2010 mehr als die Hälfte der im Strich von Papier und Karton eingesetzten Bindemittel auf SB-Latices, etwa ein Drittel auf Stärken, 9 % auf Styrol-Acrylate und 4 % auf andere Polymere (Sangl et al. 2013b). Der Stärkeanteil in Streichfarben entspricht dabei 15 % der bei der Papierherstellung eingesetzten Stärken (Schrijver 2013).

2.4.3.1.1 Latices

Die Bedeutung der nicht wasserlöslichen Bindemittel lässt sich auch anhand der Einsatzmengen erkennen (Kap. 2.4.3.1). Der Begriff Latex oder Polymerlatex bezeichnet meist wässrige Dispersionen von synthetischen oder natürlichen Polymeren, wie beispielsweise der Latex des „Kautschukbaums“ (*Hevea brasiliensis*), der den Naturkautschuk enthält (Elias 2003; Hanselmann 2009; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Die dispergierten Polymere besitzen nach Elias (2003) „definierte Oberflächen mit speziellen Oberflächeneigenschaften, was z. B. bei dispergierten Kugeln Durchmesser von mindestens 5 nm beinhaltet.“ Latices für den Einsatz in Streichfarben sind meist monodispers mit Latexpartikeln in der Größe von 80–200 nm (Bacquet und Isoard 1997; Brown et al. 1998; Engström 2009; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021; Sawyer et al. 2008; Schmidt-Thümmes et al. 2009; van Gilder et al. 1983). Nach Sangl (2021) liegt die Partikelgröße aber meist im mittleren Bereich von 100–150 nm und bewegt sich im Größenbereich der kleinsten Streichpigmente. In der Regel haben Latex-Dispersionen einen Feststoffanteil von etwa 50 % mit einer wasserähnlichen Viskosität (Bacquet und Isoard 1997; Branston und Hobbs 1998; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021). Bei einem Feststoffgehalt von 50 % sind dies 10^{14} – 10^{15} Teilchen in einem Milliliter Dispersion mit einer Partikeloberfläche von insgesamt 30 m^2 (Branston und Hobbs 1998; Sangl 2021).

Das Verhalten von Streichfarben unter Scherbeanspruchungen hängt auch von der Partikelgröße von Latices ab (Lee 1997; Roper, III 2009; Schmidt-Thümmes et al. 2002). Allgemein wirken die kleineren Latexpartikel in Streichfarben nach Roper, III (2009) „wie ‚Kugellagerkugeln‘, die den Fluss der größeren Teilchen schmieren.“ und so die Viskosität reduzieren. Dieser Effekt ist bei hohen Scherraten besonders bei Streichfarben mit hohen Anteilen von Kaolin als Streichpigment relevant, denn kleinere Latexpartikel, wie auch steigende Anteile von feinem GCC, reduzieren die Viskosität und ermöglichen

höhere Scherraten und Feststoffgehalte der Streichfarben (Branston und Hobbs 1998; Lee 1997, 2000; Roper, III 2009; van Gilder et al. 1983). Bei niedrigen Scherraten steigt jedoch die Viskosität mit sinkenden Latex-Partikelgrößen (Lee 1997, 2000; Roper, III 2009; Schmidt-Thümmes et al. 2002). Bei der Verwendung monodisperser Calciumcarbonate mit Latices kann der Feststoffgehalt der Streichfarbe begrenzt sein, ein modifizierter oder polydisperser Latex kann höhere Feststoffgehalte ermöglichen (Knappich et al. 2000; Sangl 2021). Kleinere Latex-Partikel haben eine größere Bindekraft und führen zu höherer Rupffestigkeit. Wegen der größeren Partikelanzahl gibt es mehr Bindungspunkte „spot welds“ mit den Pigmenten, da sich die Latexpartikel wegen geringer Wechselwirkungen mit den Pigmenten an deren Berührungspunkten konzentrieren (Branston und Hobbs 1998; Brown et al. 1998; Grön et al. 2009; Lee 1997; Sangl 2021; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Taber und Stein 1957). Mit abnehmender Partikelgröße nimmt die Mobilität der Partikel zu, was bei besonders starker Penetration ins Rohpapier zu einer Bindemittelverarmung im Strich führen kann. Dies kann dann durch Ungleichmäßigkeiten im Strich zu Druckproblemen wie Mottling führen (Grön et al. 2009; Sangl 2021).

Die Glasübergangstemperatur (T_g) ist ein wichtiger Kennwert der Polymere und beeinflusst maßgeblich die Polymereigenschaften, aber auch die Porosität, die Nass- und Trockenrupffestigkeit, den Glanz von Papier und die Steifigkeit beziehungsweise die Flexibilität des Strichs (Engström 2009; Sangl 2021; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Die T_g der eingesetzten Copolymere⁴⁴ liegt meist im Bereich von etwa -30 °C bis $+30\text{ °C}$ (Bacquet und Isoard 1997; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Mit ihr hängt auch die minimale Filmbildungstemperatur zusammen, die bei Latices wie XSB geringfügig über der Glasübergangstemperatur des Copolymers liegt. Bei hydrophileren Polymeren wie PVAc liegt die Filmbildungstemperatur aber unter der Glasübergangstemperatur, da Wasser dann als Hilfsmittel für die Filmformation wirkt (Branston und Hobbs 1998; Engström 2009; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Die Glasübergangstemperatur wird maßgeblich von den eingesetzten Monomeren und bei den Copolymeren auch vom Verhältnis der Comonomere beeinflusst (Branston und Hobbs 1998; Brown et al. 1998; Engström 2009; Sangl 2021; Silano 1998; Taber und Stein 1957). Anteile von Styrol (Polymer- T_g : $+100\text{ °C}$) erhöhen die Glasübergangstemperatur der Copolymere und machen das Produkt härter, Monomere wie 1,3-Butadien (Polymer- T_g : -108 °C) und Butylacrylat (Polymer- T_g : -54 °C) reduzieren die T_g und machen das Produkt weicher (Branston und Hobbs 1998; Brown et al. 1998; Engström 2009; Sangl 2021). Die unterschiedlichen Druckverfahren, wie Offsetdruck oder Tiefdruck, erfordern unterschiedliche Stricheigenschaften, die durch die Glasübergangstemperatur der Latices beeinflusst wird (Engström 2009). Beim Offsetdruck sind wegen der klebrigen Druckfarbe gute Bindungskraft und Rupffestigkeit erforderlich, beim Heatset-Offsetdruck ist eine gute Blisterresistenz wichtig, während der Tiefdruck für einen guten Transfer der Druckfarbe eine glatte Oberfläche und ein komprimierbares Papier erfordert (Engström 2009; Kipphan 2000a, 2000b; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Eine niedrige T_g macht den Strich elastischer, führt zu guter Trockenrupffestigkeit, höherem Druck-Glanz und besserer Bedruckbarkeit (Bacquet und Isoard 1997; Branston und Hobbs 1998; Engström 2009; Lee 1997; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Durch eine hohe T_g wird der Strich steifer und poröser, was die Lichtstreuung verbessert; auch der Glanz und die Nass-Rupffestigkeit werden verbessert (Branston und Hobbs 1998; Engström 2009; Lee 1997; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Beim Offset liegt die T_g bei $0\text{--}40\text{ °C}$ und beim Tiefdruck mit $-40\text{--}(+)10\text{ °C}$ (z. B. T_g Acrylat-basiert: -40 °C ; T_g XSB-basiert: 0 °C) deutlich darunter (Sangl 2021; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Der Gelgehalt ist ein weiterer Parameter, der die Polymereigenschaften und die T_g beeinflusst (Branston und Hobbs 1998; Brown et al. 1998; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009).

⁴⁴ Copolymere: „Bezeichnung für Polymere, die aus mehr verschiedenartigen Monomeren (Comonomeren) entstanden sind“ (Hanselmann 2007).

Höhere Gelgehalte entstehen durch höhere Molekulargewichte und Vernetzungsgrade, was auf der einen Seite zu höheren Rupffestigkeiten und Bindekräften führt, auf der anderen Seite aber die Blisterresistenz/-temperatur senkt, die insbesondere beim Heatset-Druck (Heat-Offset) hoch sein muss (Lee 1997; Sangl 2021; Schmidt-Thümmes et al. 2002). Die benötigten Eigenschaften für eine gute Blisterresistenz sind bei SB- und Acrylat-Latices gegensätzlich und müssen entsprechend abgestimmt werden; sie können aber durch Kombination der Latices verbessert werden, da auch Styrol-Acrylate porösere Striche bilden (Branston und Hobbs 1998; Lee 1997; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009; Silano 1998). PVAc-Latices dagegen erfüllen mit ausreichender Bindekraft und porösen Strich diese Anforderungen und haben eine hohe Blistertemperatur von 240 °C (Lee 1997; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009; Silano 1998). Acrylatanteile im PVAc reduzieren die Glasübergangstemperatur (30 °C) und verbessern die Bedruckbarkeit und die Glätte des Strichs (Silano 1998). Wegen des porösen Strichs bewirken PVAc-Latices neben einer guten abdeckenden Wirkung auch eine gute Verklebbarkeit, was bei Karton von besonderem Interesse ist (Schmidt-Thümmes et al. 2009; Silano 1998). PVAc-Latices sind wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit eher hydrophil und die Wechselwirkungen mit Kaolin sind höher als bei carboxylierten SB-Latices, was zu einer höheren Viskosität führt (Lee 1997; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Nachteile von PVAc-Latices sind eine geringere Bindekraft, die zu höheren Einsatzmengen als beim Einsatz von XSB führt, und eine geringe Wasserbeständigkeit (Schmidt-Thümmes et al. 2009).

Carboxylierte Styrol-Butadien-Latices haben unter den Strichbindemitteln den größten Anteil und dominieren unter den synthetischen Latices (Kap. 2.4.3.1). Styrol-Butadien-Copolymere sind hydrophobe Polymere, bei denen eine Carboxylierung des Polymers durch geringe Anteile von Acryl-/Methacryl- oder Maleinsäure-Monomeren die Kompatibilität mit den anderen Streichfarbkomponenten und auch die kolloidale Stabilität der Streichfarben erhöht (Branston und Hobbs 1998; Lee 1997; Sangl et al. 2013b). Ein höherer Carboxylierungsgrad verbessert die Rheologie bei hohen Scherraten durch eine reduzierte Viskosität, was besonders beim Blade-Streichen die Runnability verbessert (Lee 1997; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Zudem steigt mit dem Carboxylierungsgrad die Rupffestigkeit (Lee 1997). Wie bereits beschrieben, erhöht Styrol die Glasübergangstemperatur, während 1,3-Butadien sie senkt. Typische Styrol/Butadien-Verhältnisse liegen im Bereich von 40/60–80/20, was zu einem weiten T_g -Bereich mit einer entsprechend großen Bandbreite an Eigenschaften führt (Branston und Hobbs 1998; Engström 2009; Lee 1997). Höhere Butadienanteile von 65–70 % senken den T_g und erhöhen durch die verbesserte Glätte und Elastizität die Bedruckbarkeit beim Tiefdruck deutlich (Branston und Hobbs 1998; Lee 1997).

Latices mit höherer T_g erhöhen die Gefahr des Strichbruchs beim Falzen, Knicken und Umformen von Papier und Karton (Oh et al. 2015; Oh et al. 2016; Panek und Hart 2022; Retulainen 2020). Dabei zeigt sich, dass Latices mit gleicher Glasübergangstemperatur unterschiedliche Eigenschaften haben. So ist die Bruchfläche beim Styrol-Acrylat-Latex mit einer T_g von 10 °C kleiner als bei einem SB-Latex mit gleicher T_g (Oh et al. 2016).

Styrol-Butylacrylat-Latices sind in Bezug auf die Einsatzmengen (Kap. 2.4.3.1) der zweitwichtigste Latex-Typ. Die Styrol/Butylacrylat-Verhältnisse variieren zwischen 40/60–60/40, was Glasübergangstemperaturen von –10°C bis 40 °C bedeutet (Engström 2009). Aufgrund der Doppelbindungen in SB-Copolymeren ist die Vergilbungsneigung bei UV- und Wärmeeinwirkung deutlich höher als bei Styrol-Acrylaten (Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Für Druckerzeugnisse mit langer Lebensdauer sind wegen ihrer Alterungsbeständigkeit Styrol-Acrylate zu bevorzugen (Sangl et al. 2013a; Schmidt-Thümmes et al. 2002). Die Farbbeständigkeit kann bei Styrol-Butadien jedoch durch Acrylatanteile verbessert werden (Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009). In Bezug auf den Geruch durch flüchtige Bestandteile sind Styrol-Acrylate und PVAc bei

Lebensmittelverpackungen gegenüber dem Styrol-Butadien zu bevorzugen, da letzteres durch das eingesetzte Monomer 4-Phenylcyclohexen einen typischen Gummi-Geruch besitzt (Sangl et al. 2013a; Schmidt-Thümmes et al. 2002; Schmidt-Thümmes et al. 2009). Dieser Geruch kann zwar durch eine entsprechende Synthese des XSB reduziert, aber nicht vollständig verhindert werden (Schmidt-Thümmes et al. 2009).

2.4.3.1.2 Wasserlösliche Bindemittel

Schon in den 1950ern waren die Vorteile von synthetischen Bindemitteln wie Styrol-Butadien-Latex und Polyvinylalkohol bekannt; sie wurden jedoch wegen der hohen Kosten nur als Co-Bindemittel neben den Hauptbindern Stärke oder Casein eingesetzt (Casey 1952; Georgevits 1964). Heute werden dagegen die löslichen Bindemittel wie Stärken in Streichfarben überwiegend als Co-Binder eingesetzt (Bruun 2009; Sangl 2021). Für Streichfarbe mit hohen Feststoffanteilen würden hohe Stärkeanteile benötigt, was die Viskosität durch die hohen Molekulargewichte der Stärke zu stark erhöhen würde (Bruun 2009; Sangl 2021). Native Stärken werden daher abgebaut, um in Streichfarben eingesetzt werden zu können (Bruun 2009; Engström 2009). Durch die Modifikation der Stärke kann einerseits die Retrogradation verhindert, aber auch die Viskositätsschwankungen durch Temperaturunterschiede reduziert werden (Bruun 2009; Engström 2009). Neben den Bindeeigenschaften gehören das Wasserrückhaltevermögen und die Fähigkeit die Pigmente unter den Scherbeanspruchungen auseinanderzuhalten zu den vielfältigen Eigenschaften der Stärke (Bruun 2009). Zudem kann Stärke aufgrund der hydrophilen Gruppen als Carrier für optische Aufheller (Kap. 2.4.3.2.1) fungieren (Bruun 2009; Gliese und Kleemann 2021; Hansen et al. 2009; Sangl 2021).

Natrium-Carboxymethylcellulose ist neben Stärke das zweite wichtige wasserlösliche Bindemittel; es wird meist nur als CMC bezeichnet (Engström 2009). Ähnlich wie bei Stärken, wird Natrium-Carboxymethylcellulose in Streichfarben mit niedrigerer Viskosität als bei der Oberflächenleimung eingesetzt (Bruun 2009; Kloow 2009). Die Molekulargewichte niedrigviskoser CMC-Produkte liegen meist zwischen 30–83 kDa (Kloow 2009). Die Einsatzmengen liegen bei 0,3–1,5 % bezogen auf den Pigmentanteil (Sangl et al. 2013b). CMC ist ein vielseitiger Co-Binder und bewirkt durch seinen stark hydrophilen Charakter in Streichfarben ein gutes Wasserrückhaltevermögen, das mit höheren Viskositäten und Molekulargewichten steigt (Kloow 2009; Sangl et al. 2013b). Bei höherem Molekulargewicht sorgt CMC auch bei Streichfarben mit größerem GCC für eine gute Wasserretention (Kloow 2009; Sangl et al. 2013b). Bei niedrigem Molekulargewicht zeigt CMC nahezu eher Newtonsches Fließverhalten, mit höherem Molekulargewicht steigt das pseudoplastische Verhalten, (Kloow 2009; Sangl et al. 2013b). Ein moderat pseudoplastisches, scherverdünnendes Verhalten wird für Streichfarben angestrebt (Sangl et al. 2013b). Ist dieses pseudoplastische Verhalten zu stark, besteht die Gefahr von zu starker Entwässerung ins Rohpapier und zu einem Verlust von Bindemittel im Strich (Kloow 2009). CMC verbessert die Effektivität von optischen Aufhellern (Gliese und Kleemann 2021; Sangl et al. 2013b).

Polyvinylalkohol (PVA) besitzt von allen Bindemitteln die höchste Bindekraft, hat ein gutes Wasserhaltevermögen und ist ein guter Carrier für Aufheller (Barnard 1992; Gliese und Kleemann 2021; Hentzschel et al. 1998; Lehtinen und Paltakari 2009; Miller et al. 1998; Müller et al. 1991; Sangl et al. 2013b; Sangl et al. 2013a; Weigl und Baumeister 2013). PVA lässt sich über den Hydrolysegrad und das Molekulargewicht charakterisieren. Der Hydrolysegrad von PVA liegt bei Streichfarben bei 88–99 %, die Viskosität liegt bei 3–6 mPas, was einem sehr niedrigen bis niedrigen Molekulargewicht entspricht (Hentzschel et al. 1998; Hentzschel 2009; Sangl et al. 2013b). Sowohl Molekulargewicht als auch Hydrolysegrad beeinflussen die Viskosität: Die Viskosität steigt bei gleichem Hydrolysegrad mit fallender Temperatur, steigender Konzentration sowie mit dem Molekulargewicht (Miller et al. 1998; Sangl et al. 2013b). PVA wird aufgrund hoher Maschinengeschwindigkeiten in Massenanteilen bis 1 %

bezogen auf den Pigmentanteil eingesetzt ([Hentzschel 2009](#); [Sangl 2021](#)). Der Einsatz höherer Mengen führt bei PVA mit höherem Molekulargewicht bei hohen Maschinengeschwindigkeiten durch hohe Scherkräfte zum Anstieg der Viskosität ([Hentzschel et al. 1998](#); [Hentzschel 2009](#); [Sangl et al. 2013b](#); [Weigl und Baumeister 2013](#)). Dies kann in Verbindung mit höheren Anteilen von Kaolin in der Streichfarbe auch zu einem sprunghaften Anstieg der Viskosität einem sogenannten „Pigment-Schock“ oder „PVA-Schock“ führen ([Hentzschel 2009](#); [Weigl und Baumeister 2013](#)). Dieses Phänomen wird durch die Bildung von Agglomeraten, die nicht vollständig redispergiert werden können, hervorgerufen und führt beispielsweise zu Raketstreifen ([Hentzschel 2009](#); [Weigl und Baumeister 2013](#)). Dieses Verhalten ist auch von Casein in Bezug auf Kaoline bekannt ([Sangl et al. 2013b](#)). Eine Modifizierung des PVA hat bei Untersuchungen von [Weigl und Baumeister \(2013\)](#) die Viskositäten im Vergleich zum nicht modifizierten PVA reduziert. Dies führte bei gleichem Feststoffgehalt der Streichfarbe zu einer stärkeren Penetration der wässrigen Phase in das Papier. Die stärkere Penetration in das Rohpapier durch eine geringere Viskosität der Streichfarbe oder eine größere Säugfähigkeit des Rohpapiers führt dann zu einem Weißgradabfall, da PVA auch als Carrier von Aufhellern eingesetzt wird ([Weigl und Baumeister 2013](#)).

2.4.3.2 Weitere Additive und Bestandteile in Streichfarben

In diesem Kapitel werden optische Aufheller (Kap. 2.4.3.2.1) und Komponenten in Selbstdurchschreibepapieren (Kap. 2.4.3.2.2), bei denen eine Farbbildung durch eine chemische Reaktion erfolgt, behandelt. Auf Farbpigmente oder Direktfarbstoffe, die zum Beispiel zum Färben von Verpackungspapieren und Tissue eingesetzt werden, soll hier nicht eingegangen werden, da sie in dieser Arbeit nicht untersucht werden. Zu derartigen Produkten finden sich in der Literatur weitere Angaben, wie zum Beispiel bei: [Auhorn 2008c](#); [Eklund und Lindström 1991a](#); [Gliese und Kleemann 2021](#); [Holmberg 1999](#); [Kreutzer 2013](#); [Mclow 2009](#); [Roick 2008a](#). Auch für weitere Bestandteile wie Dispergiermittel, Schaumverhüter/-zerstörer, Härter und Vernetzer, Fließ- und Satinage-Hilfsmittel oder Biozide sind weitere Informationen beispielsweise hier zu finden: [Gliese 2008a](#); [Hansen et al. 2009](#); [Sangl et al. 2013b](#); [Sangl 2021](#); [Scholz et al. 2008](#).

2.4.3.2.1 Optische Aufheller

Optische Aufheller (OBA – optical brightening agents) werden im Papier in der Masse oder bei gestrichenen Papieren im Deckstrich eingesetzt ([Barbosa et al. 2013](#); [Eklund und Lindström 1991a](#); [Engström 2009](#); [Hansen et al. 2009](#); [Hunke und Klug 2013](#); [Müller et al. 1991](#); [Murray 1996](#); [Sangl et al. 2013b](#); [Sangl 2021](#); [Shi et al. 2012](#)). Die chemischen Verbindungen, die als OBA eingesetzt werden, absorbieren die ultraviolette Strahlung des Tageslichts mit Wellenlängen von 300–400 nm und emittieren es als blaues, sichtbares Fluoreszenz-Licht im Bereich von 400–500 nm ([Gliese und Kleemann 2021](#); [Hansen et al. 2009](#); [Hunke und Klug 2013](#); [Müller et al. 1991](#); [Murray 1996](#); [Sangl et al. 2013b](#); [Weaver 1997](#); [Weigl und Baumeister 2013](#)). Damit besitzen sie die Fähigkeit, den Weißgrad von gestrichenem und ungestrichenem Papier zu steigern und den Gelbstich durch einen höheren Blauanteil auszugleichen ([Hansen et al. 2009](#); [Müller et al. 1991](#); [Sangl et al. 2013b](#); [Weigl und Baumeister 2013](#)).

Die optischen Aufheller können zu unterschiedlichen Substanzklassen gehören. Es werden beispielsweise sulfonierte Distyrylbiphenyl-Verbindungen eingesetzt ([Barnard 1992](#); [Fringeli 1980a, 1980b](#); [Reinehr et al. 1999](#); [Rohringer et al. 1994](#); [Weber et al. 1972](#); [Zelger und Schroeder 1997](#)). Der überwiegende Teil der im Papier eingesetzten OBA sind aber 1,3,5-Triazinyl-Derivate der Diamino-Stilben-Disulfonsäure, die im Folgenden eingehender betrachtet werden ([Barnard 1992](#); [Behler und Schneider 2007](#); [Bock et al. 2002](#); [Gliese und Kleemann 2021](#); [Hunke und Klug 2013](#); [Kleemann 2001](#); [Kumar S. et al. 2013](#); [Murray 1996](#); [Roick 2008b](#); [Sangl et al. 2013b](#); [Sangl 2021](#); [Weaver 1997](#); [Zelger und Schroeder 1997](#)). Die Derivate der Diamino-Stilben-Disulfonsäure-OBA finden sich in unzähligen

Modifikationen. Sie werden mit Polyether-Derivaten als Substituenten und auch in Kombination mit verschiedenen Carriern, wie mit niedrigviskosen, nichtionischen, wasserlöslichen Derivaten von Polysacchariden eingesetzt (Bock et al. 2002; Fringeli 1974, 1976, 1980a, 1980b; Guo et al. 2017; Klein et al. 2012; Vogt et al. 2002; Zelger und Schroeder 1997). In der Regel werden die Stilben-Derivate als Natriumsalze der Sulfonsäuregruppen verwendet (Fringeli 1974, 1976; Gliese und Kleemann 2021; Robert et al. 1969; Roick 2008b). Je nach Grad der Sulfonierung werden sie in der Masse oder im Strich eingesetzt. Die aufhellende Wirkung, die Säurestabilität, die Stabilität gegen Kationen, die Löslichkeit und die Vergrauungsgrenze steigen mit der Anzahl der Sulfonsäuregruppen (Holmberg 1999; Hunke und Klug 2013; Müller et al. 1991; Weigl und Baumeister 2013). Auf der anderen Seite sinkt gleichzeitig die Affinität zur Cellulose oder zu Additiven (Carrier), die Lichtechtheit und die Ausblutsicherheit (Holmberg 1999; Hunke und Klug 2013; Müller et al. 1991; Weigl und Baumeister 2013; Wirth et al. 2000). Neben Disulfon-Derivaten mit guter Faseraffinität besitzen Tetrasulfon-Derivate eine ausreichende Affinität und können daher in der Masse eingesetzt werden (Gliese und Kleemann 2021; Holmberg 1999; Sangl et al. 2013b; Shi et al. 2012; Zhang et al. 2007; Zhang et al. 2009).

Aufheller in Streichfarben sind meist Tetra- und Hexasulfon-Derivate, die keine Affinität zu den Pigmenten oder Polymerlatices besitzen; daher benötigen sie, um wirksam sein zu können, einen (polymeren) Carrier mit vielen polaren Gruppen wie Hydroxygruppen oder anderen hydrophilen Gruppen (Bock et al. 2002; Hansen et al. 2009; Holmberg 1999; Müller et al. 1991; Sangl et al. 2013b; Sangl 2021; Shi et al. 2012; Weigl und Baumeister 2013). Die Effektivität des OBA steigt mit der Linearität der Carrier-Polymere, da sie die OBA in der trans-Form stabilisieren, in der sie ausschließlich wirken (Hansen et al. 2009; Hunke und Klug 2013; Perng et al. 2015; Sangl et al. 2013b; Sangl 2021; Weaver 1997). Wie bereits in Kapitel 2.4.3.1 beschrieben, können Stärke, PVA, CMC und Soja Protein aufgrund der hydrophilen Gruppen als Carrier für optische Aufheller fungieren, wobei CMC und insbesondere PVA einen besonders positiven Effekt auf die Wirkung der OBA haben (Barnard 1992; Bruun 2009; Gliese und Kleemann 2021; Hansen et al. 2009; Hentzschel et al. 1998; Hentzschel 2009; Kloow et al. 2009; Müller et al. 1991; Perng et al. 2015; Sangl et al. 2013b; Sangl 2021). Bei höheren Einsatzmengen dieser Carrier sinkt jedoch der Glanz des Papiers (Hentzschel et al. 1998; Weigl und Baumeister 2013). Die OBA-Wirksamkeit wird durch verschiedene Effekte reduziert, wie durch zu hohe Dosierung oder auch stark kationische Produkte wie PEI (Gliese und Kleemann 2021; Weaver 1997; Weigl und Baumeister 2013; Wirth et al. 2000). Umgekehrt reduzieren die anionischen Ladungen der OBA die Wirksamkeit von Retentionsmitteln wie PAM, wobei dieser Effekt mit dem Sulfonierungsgrad steigt (Hunke und Klug 2013; Weaver 1997; Weigl und Baumeister 2013; Wirth et al. 2000). So kann Streichausschuss, der OBA enthält, negativ auf die Füllstoffretention wirken (Wirth et al. 2000).

2.4.3.2.2 Additive in Selbstdurchschreibepapieren

Selbstdurchschreibepapiere (SD-Papiere) sind Papiere, die „Durchschriften ohne dazwischengelegtes, farbabgebendes Papier“ ermöglichen (Baumann und Herberg-Liedtke 1993). Erste Patente stammen aus den 1950ern (Green 1955; Sandberg 1955). Sie kommen beispielsweise bei Formularsätzen zum Einsatz und ersetzen seit langem die farbabgebenden „Kohlepapiere“, die zwischen Original und Kopie gelegt werden mussten (Baumann und Herberg-Liedtke 1993; Gabriel 1990; Hatano 2002). SD-Papiere sind Farbreaktionspapiere bei denen die Farbe durch die Farbreaktion eines Leuko-Farbstoffs mit einer Entwicklerschicht entsteht (Baumann und Herberg-Liedtke 1993; Gabriel 1990; Hatano 2002; Pelzer 2013). Die Leuko-Farbstoffe sind durch Mikroverkapselung vom Entwickler getrennt (Baumann und Herberg-Liedtke 1993; Gabriel 1990; Hatano 2002; Pelzer 2013; Sliwka 1975). Ein dreilagiges SD-Papier besteht aus 1. einem Oberblatt (CB – coated back) mit einer Geberschicht auf der Unterseite, 2. einem Mittelblatt (CFB – coated front and back) mit einer Nehmer-/Entwicklerschicht auf der Oberseite und einer Geberschicht auf der Unterseite und 3. einem unteren Blatt mit einer Nehmerschicht auf der Oberseite (CF – coated front) (Baumann und Herberg-Liedtke 1993; Gabriel 1990; Hatano 2002; NIOSH

2000; Pelzer 2013; Sliwka 1975) (s. a. Abb. 115, Kap. 4.2.5). Bei einem zweilagigem SD-Papier fehlt die CFB-Lage. Durch Druck auf das Papier, werden die Mikrokapseln der Farbgeberschicht des CB-Papiers zerstört und setzen einen gelösten farblosen Farbbildner (Leuko-Farbstoff) frei, der mit der Farbnehmerschicht des CFB- oder CF-Papiers reagiert (Baumann und Herberg-Liedtke 1993; Gabriel 1990; Hatano 2002; Pelzer 2013; Sliwka 1975).

Es können Leuko-Farbstoffe verschiedener Substanzklassen wie Phthalide, Triäylmethane und Fluorane eingesetzt werden (Fletcher und Zink 2002; Hatano 2002; Muthyala und Lan 2002; NIOSH 2000; Shirasaki et al. 2016; Tsukahara und Torii 1983; van Thien 2002). Als Lösungsmittel für die Leuco-Farbstoffe kommen verschiedene hochsiedende Lösungsmittel wie beispielsweise Diisopropyl-naphthaline zum Einsatz (Hatano 2002; Heyer 2013; NIOSH 2000; Pelzer 2013; Schmidt et al. 2000; Tsukahara und Torii 1983). Die Kapseln haben Durchmesser im Bereich von 3–10 µm mit einem Wandmaterial aus beispielsweise Melamin-Formaldehyd-Harz (Fuchigami 1980; Gabriel 1990; Hatano 2002; Heyer 2013; NIOSH 2000; Schmidt et al. 2000; Sliwka 1975; Tanabe et al. 1992). Für den Auftrag der CB-Schicht aus Mikrokapseln und Bindemittel auf die Papierbahn muss wegen der Mikrokapseln eine schonendere Auftragsmethode verwendet werden, damit die Kapseln nicht zerstört und die Leuko-Farbstoffe nicht freigesetzt werden (Baumann und Herberg-Liedtke 1993; Gabriel 1990; Hatano 2002; Heyer 2013; Schmidt et al. 2000; Tanabe et al. 1992; Tietz 2009). Heute verwendet man dafür unter anderem das Vorhangstreichen (curtain coating) als berührungslose Auftragsmethode (Heyer 2013; Sangl 2010; Sangl et al. 2013a; Tietz 2009).

Als Entwickler kommen sowohl anorganische Entwickler wie saure Tonminerale, wie zum Beispiel säureaktiviertes Bentonit, Palygorskit (Attapulgit), synthetisches Natrium-Aluminiumsilikat oder auch organische Entwickler wie Phenole, Phenol-Formaldehydharze, Benzoate, sowie Zink-Benzoate und Zink-Salicylate in Frage. Dabei liefern nicht alle Leuko-Farbstoff- und Entwickler-Kombinationen gleich gute Ergebnisse. (Chen et al. 2002; Fletcher und Zink 2002; Gabriel 1990; Green 1955; Heyer 2013; Jurisch und Kühne 2017; Muthyala und Lan 2002; Tanabe et al. 1992; Torii und Senoo 1983; Tsukahara und Torii 1983)

Die Entwicklerkomponenten sind in einen Strich aus den zuvor beschriebenen Streichfarbkomponenten fixiert. Dabei müssen die Strichkomponenten einerseits ausreichend gebunden sein und der Strich muss andererseits eine ausreichende Porosität und Aufnahmefähigkeit für die Leuko-Farbstoff-Lösung aufweisen (Bosenick und Spangenberg 1995; Gabriel 1990; Jurisch und Kühne 2017). Bei anorganischen Entwicklern ersetzen diese entsprechende Streichpigmentanteile (Gabriel 1990). Streichpigmente sind neben GCC oder Kaolin auch PCC, kalziniertes Kaolin, Talkum, Aluminiumhydroxid oder Titandioxid (Heyer 2013; Jurisch und Kühne 2017). Die Formulierungen dieser Streichfarben sind meist Bestandteil von zahlreichen Patenten (Bosenick und Spangenberg 1995; Chen et al. 2002; Tanabe et al. 1992; Torii und Senoo 1983).

Vom Grundprinzip sind SD-Papiere noch wie in den 1950ern aufgebaut. Doch verschiedene Komponenten sind im Laufe der Zeit auch aus toxikologischen Gründen nicht mehr verwendet worden, wie zum Beispiel Polychlorierte Biphenyle als Lösungsmittel, oder ihr Einsatz wurde minimiert (BfR 2023a; Lugert 2004; NIOSH 2000; Schmidt et al. 2000; Shehade et al. 1987; RAL DE-UZ 14a).

2.5 Verteilung der Papierkomponenten und deren Analytik

Papier besitzt, auch wenn es noch so dünn erscheint, eine dreidimensionale Struktur. Bei der Papierherstellung und -veredelung sollen dem Produkt die angestrebten Eigenschaften durch entsprechende Maschinen- und Herstellungsparameter sowie durch die eingesetzten Rohstoffe und Additive gezielt eingestellt werden. Verschiedene Eigenschaften von Faserausrichtung, Formation und Basisgewicht über optische Eigenschaften bis hin zu Festigkeitseigenschaften können online zur Überwachung des Herstellungsprozesses ermittelt werden (Münch 2013; Pollex et al. 2021; Waller 2001). Eine der wichtigsten Papiereigenschaften ist die Gleichmäßigkeit der Papierbahn. Sie beeinflusst die Qualität eines Produktes maßgeblich, da Ungleichmäßigkeiten an der Oberfläche eines gestrichenen Papiers zu einer geminderten Druckqualität führt (Kap. 2.4.3). Dies betrifft sowohl die Verteilung der Papierkomponenten in der Blattebene (x-y-Ebene), als auch senkrecht zur Blattebene (z-Richtung).

2.5.1 Analyse der Papieroberfläche

Für die Untersuchung der Papieroberfläche werden sehr unterschiedliche Methoden verwendet, wie zur Ermittlung der Rauheit/Glätte, der Verteilung von organischen und anorganischen Papierkomponenten, der Oberflächentopographie und der Beurteilung der Bedruckbarkeit (Al-Turaif und Bousfield 2005; Arai et al. 1988; Chinga-Carrasco 2009; Danby 2002; Danby und Zhou 2004; Fordsmand et al. 2006; Häkkänen und Korppi-Tommola 1995; Kenttä et al. 2014; Lozo et al. 2006; Ozaki et al. 2006; Ozaki 2011; Sitholé und Ambayec 2000; Vyörykkä et al. 2004a; Yamazaki et al. 1993). Zum Einsatz kommen unter anderem Scanner, Kameras und Lichtmikroskope, Methoden der Mikroskopie und Spektroskopie (Chinga-Carrasco 2009; Hofer 2015; Niemi et al. 2002; Sitholé 1995). Dabei werden beispielsweise Infrarot-Methoden (Ferreira et al. 2009; Friese et al. 1995; Halttunen et al. 2001a; Kenttä et al. 2006), Raman-Methoden (Agarwal und Atalla 1995; Bitla et al. 2003; Chiriu et al. 2018; Pigorsch 2021; Samyn et al. 2019) oder (elektronen)mikroskopische und spektroskopische Methoden wie SEM, XPS/ESCA, AFM, EDXA oder SIMS⁴⁵ eingesetzt (Allem 1998; Al-Turaif und Bousfield 2005; Andersson und Järnström 2006; Arai et al. 1988; Brinen 1993; Carceller und Juppo 2005; Detter-Hoskin und Busch 1995; Du und Zang 2011; Fardim und Holmbom 2005; Hanley und Gray 1995; Istone 1995; Kenttä et al. 2014; Kugge et al. 2004; Kugge 2004; Silveira et al. 1995; Silveira und Conners 1995; Ström et al. 1993; Teixeira Moutinho et al. 2009; Vesterinen et al. 2011; Wang et al. 2000; Yamazaki et al. 1993; Zang et al. 2010).

2.5.2 Oberflächenparallele Probenpräparation und Analyse von Papiersichten

Bei der Papierherstellung mit Fourdrinier-Langsiebmaschinen kommt es unter anderem durch die einseitige Entwässerungsrichtung der Papierbahn von der Ober- zur Siebseite zur Anisotropie und zu einer Zweiseitigkeit, was bereits seit den 1930er Jahren Gegenstand von Untersuchungen ist (Finger und Majewski 1954; Groen 1961; Holik et al. 2013; Holik und Moser 2013; Schilde 1930a, 1930b, 1930c; Schütz 1937). Daraus resultieren unterschiedliche Oberflächeneigenschaften der Ober- und Siebseite, weshalb die füllstoffreichere Oberseite, wie Mack und Kleu (1956) schreiben, von Druckern teilweise auch als „Schöndruckseite“ bezeichnet wurde. Für viele Anwendungen ist eine Zweiseitigkeit unerwünscht, dennoch werden Spezialpapiere auf Fourdrinier-Maschinen hergestellt (Bristow 2009; Holik et al. 2013). Die gleichmäßige oder vielmehr symmetrische z-Verteilung der eingesetzten

⁴⁵ REM/SEM: Rasterelektronenmikroskopie/scanning electron microscopy; XPS/ESCA: X-ray photoelectron spectroscopy/electron spectroscopy for chemical analysis; AFM: atomic force microscopy; EDX/EDXA: energy dispersive X-ray analysis; SIMS: secondary ion mass spectroscopy

Faserstoffe, der Füllstoffe und der verschiedenen organischen und anorganischen Additive wird angestrebt, um beispielsweise ungleiche Druckergebnisse auf den beiden Papierseiten oder um Deformationen (curl und cockling) bei der Weiterverarbeitung oder beim Gebrauch zu vermeiden (Erkkilä et al. 1998; Fordsmann et al. 2006; Häggblom-Ahnger et al. 1998; Holik 2021; Holik und Moser 2013; Lipponen 2005; Lipponen et al. 2009a; Lipponen et al. 2009b; Odell 2000). Die z-Verteilungen der Komponenten in Papier und Karton oder auch in der Strichschicht beeinflussen die Festigkeitseigenschaften, weswegen es entscheidend ist zu wissen, wie Prozessparameter diese Verteilungen beeinflussen und welche Auswirkungen diese auf die Produkteigenschaften haben (Aschan et al. 1980; Häggblom-Ahnger et al. 1998; Häggblom-Ahnger 1999; Hattula und Aschan 1978, 1981; Odell 2000; Olkkonen und Lipponen 2007; Sakaemura und Yamauchi 2001; Seo et al. 2020; Shirazi et al. 2004). Mit anderen Former-Typen wie Gap-Formern lassen sich die z-Verteilungen der Komponenten auch durch sogenanntes Multi-Layering leichter beeinflussen und die Anisotropie und Zweiseitigkeit reduzieren (Erkkilä et al. 1998; Häggblom-Ahnger et al. 1998; Kinnunen et al. 1998; Odell 2000; Partanen et al. 2007; Puurtinen 2003, 2004; Söderberg und Lucisano 2005).

Grund früher Untersuchungen waren fehlende Erkenntnisse in Bezug auf das Verhalten der Füllstoffe im Papier (Schilde 1930a; Schütz 1937). Füllstoffe beeinflussen die Papiereigenschaften auf vielfältige Weise (Krogerus 1999; Laufmann 2013). Die z-Verteilungen der Füllstoffe, die Einflussfaktoren der Herstellung auf die Verteilungen und die Effekte auf die Papiereigenschaften werden seit vielen Jahrzehnten untersucht, bei denen mittels unterschiedlicher Methoden Papierschichten parallel zur Blattebene über Abschaben, Abschleifen, Fräsen, über Blattspaltungsmethoden (sheet splitting) oder Mikrotomschnitte präpariert werden (Browning und Isenberg 1955; Burkhard et al. 2009; Groen 1961; Hansen 1951; Mack 1959; Parker und Mih 1964; Pritchard 1957; Schilde 1930b; Schütz 1937).

Bei Blattspaltungsmethoden wird über eine Zugkraft in z-Richtung das Papier in zwei Schichten gespalten. Die „Klebebandmethode“ wird aktuell als einfache Methode für die Ermittlung von Füllstoffverteilungen aber auch für Untersuchungen der Faserstoff- und Feinstoffverteilungen sowie der Anisotropie des Papiers verwendet (Burkhard et al. 2009; Erdely 1981; Erkkilä et al. 1998; Finger und Majewski 1954; Forsström 2003; Groen 1961; Kinnunen et al. 1998; Marton 1974; Odell 2000; Pritchard 1957). Für nachfolgende chemische Analysen kann der Kleber des Klebebands sehr störend wirken. Zusätzlich gibt es auch Einschränkungen bei der genauen Zuordnung der z-Position, da das Papier nicht in der Mitte spaltet, sondern an der schwächsten Stelle (Burkhard et al. 2009; Lundh und Fellers 2001, 2004; Nicholas et al. 2023). Weitere Spaltmethoden sind das Gefrierspalten nasser Papiere (Beloit Sheet Splitter) (Brecht und Heyn 1966; Forsström 2003; Mays et al. 1966; Odell 2000; Parker und Mih 1964; Sitholé et al. 2004; TAPPI UM 576; Weigl und Kästner Manfred 1980) oder auch das Spalten kalt- oder heiß-laminierter Papiere (Danby 2002; Danby und Zhou 2004; Ferreira et al. 2009; Hirn und Bauer 2007; Knotzer et al. 2003; Lipponen et al. 2009b; Lucisano und Pikulik 2010; Söderberg und Lucisano 2005) zur Untersuchung von z-Verteilungen und Faserformation.

Ein schichtweiser Abtrag von Material kann über manuelles Abschleifen mit Schleifpapier (Hansen 1951; Schütz 1937), mit zum Beispiel Abriebprüfgeräten (Dappen 1951; Heiser und Cullen 1965), oder über das Abschaben mittels mechanisch geführter Rasierklinge erfolgen (Schilde 1930b). Über die Analyse mittels XPS und einen sukzessiven Abtrag dünner Strichschichten mittels Rasierklinge können auch z-Verteilungen des Bindemittels im Strich über das Verhältnis der Signale von Strichpigment zum Bindemittel ermittelt werden (Arai et al. 1988; Tomimasu et al. 1986). Fräsmethoden könnten aufgrund einer mechanischen Einstellung des Fräskopfabstandes zum Papier als Weiterentwicklung dieser Methoden gesehen werden. Mit dem sogenannten Surface-Grinder⁴⁶ können Schichten von einem Papierstreifen abgefräst werden, dessen Oberfläche anschließend mit Infrarot- oder Raman-

⁴⁶ Surface-Grinder: Entwicklung des Finnish Pulp and Paper Research Institute (FPPRI)

Spektroskopie oder anderen Methoden auf Bindemittel oder Druckfarbkomponenten untersucht werden kann (Aschan et al. 1980; Hattula und Aschan 1978, 1981; Kenttä und Juvonen 2000; Mattila et al. 2003). Im Rahmen dieser Arbeit wird dagegen anhand des abgefrästen Materials die z-Verteilung des Strichbindemittels bestimmt (Kap. 3.3.2, 4.2.1.2.2).

Mikrotomschnitte parallel zur Papieroberfläche werden neben der Ermittlung von z-Verteilungen von Füllstoffen auch für die Analyse der Additive verwendet (Browning und Isenberg 1955; Forgacs und Atack 1961; Mack 1959; Mack und Kleu 1956; Nicholas et al. 2023; Odermatt et al. 2005a; Odermatt et al. 2007; Wood 1959). Durch den mechanischen Mikrotom-Vorschub haben die Schnitte im Gegensatz zu den Spaltmethoden definierte Dicken.

Mithilfe dieser Methoden zur Präparation von Papierschichten können z-Verteilungen von Holz- und Zellstoff, Faserformation, Füllstoffen, Druckfarben, Leimungsmittel, Bindemitteln und Harzen untersucht werden (Brecht und Heyn 1966; Finger und Majewski 1954; Forgacs und Atack 1961; Kinnunen et al. 1998; Knotzer et al. 2003; Lucisano und Pikulik 2010; Marton 1974; Mays et al. 1966; Odell 2000; Odermatt et al. 2005a; Odermatt et al. 2007; Parker und Mih 1964; Wood 1959).

2.5.3 Analyse an Querschnitten und konfokale Methoden

Für die Analyse von z-Verteilungen können auch Querschnitte von Papier mittels mikroskopischer oder spektroskopischer Methoden untersucht werden. Dabei werden, wie bei den Untersuchungsmethoden für die Papieroberflächen, verschiedene mikroskopische Methoden, SEM-Methoden, Raman- und Infrarot-Methoden, sowie auch konfokale Methoden wie Confocal Raman Spectroscopy und Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) eingesetzt.

Lichtmikroskope können beispielsweise zur Beurteilung der Blattstruktur in einzelnen Querschnitten genutzt werden (Graff und Schlosser 1942; Harders-Steinhäuser 1964; Jayme et al. 1970; Jayme und Harders-Steinhäuser 1953; Page et al. 1965). Bildanalytische Auswertungen der Aufnahmen lassen eine Ermittlung der Strichdicken zu, die bei Serien-Querschnitten zur Ermittlung dreidimensionaler Strukturen dient (Wiltsche et al. 2005; Wiltsche et al. 2011; Wiltsche und Donoser 2004). Die Beurteilung der Stärkeverteilung in Querschnitten von Papier kann nach Färbung der Stärke mit Iod-Kaliumiodid über lichtmikroskopische Untersuchung erfolgen (Bergh et al. 1988; Lipponen et al. 2003; Lipponen et al. 2004a). Mittels Bildanalyse können damit z-Verteilungen, beziehungsweise die Penetrationstiefe der Stärke, ermittelt werden, um beispielsweise die Einflussfaktoren auf die Stärkepenetration zu bestimmen (Andersson und Järnström 2006; Lappalainen et al. 2005; Lipponen et al. 2004b; Lipponen 2005; Lipponen und Grön 2005; Olkkonen und Lipponen 2007; Shirazi et al. 2004). Die von Wiltsche et al. vorgestellte bildanalytische Methode findet in der Weiterentwicklung mit Fluoreszenz auch Anwendung für die Ermittlung von Bindemittel-Verteilungen (Hofer 2015; Schöffner 2012). So beschreibt Schöffner (2012) die Problematik dieser Messmethoden: Sie müssen einerseits eine ausreichende Auflösung besitzen, um auch die kleinen Komponenten im Papier erfassen zu können, andererseits müssen sie eine ausreichend große Fläche erfassen, um repräsentativ für ein inhomogenes Produkt wie Papier zu sein. Dabei muss man auch unterscheiden, ob Verteilungen von Komponenten im Papier oder die Lage einzelner Partikel zueinander zu ermitteln sind (Golebiowska et al. 2017).

Über die CLSM kann das Objekt, ohne es zu zerstören, punktwise in x-y- und z-Richtung gescannt werden, um daraus ein dreidimensionales Bild, virtuelle Querschnitte oder z-Verteilungen zu berechnen (Béland und Mangin 1995; Chinga-Carrasco 2009; Dickson 2000a; Goel et al. 2000; Jang et al. 1991; Moss 1993; Ozaki 2011; Schäfer et al. 2021; Xu et al. 1997). Die Datenaufnahme kann in x-y-Ebene (Blattebene) in unterschiedlichen Tiefen erfolgen oder es erfolgt eine Erfassung in einer x-z-Ebene (Blattquerschnitt) in Intervallen in y-Richtung (Ozaki et al. 2008). Bei CLSM kann eine

Auflösung von 1 μm und weniger erreicht werden. Dabei ist eine Ermittlung von z-Verteilungen über die Veränderung der Fokusebene möglich. Die Querschnitte können aus der Kombination der gescannten x-y-Ebenen berechnet werden, wobei die Auflösung etwas abnimmt (Chinga-Carrasco 2009; Golebiowska et al. 2017). Die Scantiefe wird zudem durch Lichtbrechung an Strichpigmenten und Füllstoffen reduziert, sodass ein Scan über die gesamte Blattdicke nicht möglich ist (Chinga-Carrasco 2009; Dickson 2000a; Wiltsche et al. 2005; Wiltsche und Donoser 2004; Xu et al. 1997). Die Penetration von unterschiedlichen Inkjet-Tinten kann zum Beispiel bis zu einer Tiefe von 50 μm ermittelt werden, bei einer Tiefenauflösung von 2,7 μm und einer virtuellen Schichtdicke von 0,8 μm (ohne Immersion) (Lozo et al. 2006; Ozaki 2011). Hofer (2015) fasst zusammen, dass die z-Position bei Strichschichten wegen der begrenzten Eindringtiefe des Lichts nicht ausreichend genau ist. Die Scanfläche liegt zwischen 100 μm x 100 μm bei hoher und bis zu 1280 μm x 1280 μm bei geringerer Auflösung (Chinga-Carrasco 2009; Dickson 2000b; Goel et al. 2000; Li und Gu 2015; Lozo et al. 2006; Xu et al. 1997). CLSM wird aber auch für die Untersuchung an physischen Querschnitten wie zur Ermittlung von Penetrationsverhalten und z-Verteilungen von Stärke verwendet (Golebiowska et al. 2017; Lee et al. 2002; Moss 1993; Purington 2018; Seo et al. 2020). Weisen die zu untersuchenden Papierkomponenten keine Fluoreszenz auf, werden diese Komponenten bei der CLSM häufig auch mittels unterschiedlicher fluoreszierender Farbstoffe wie Rhodamine B, Acridinorange oder Fluoresceinen angefärbt oder zusammen mit ihnen eingesetzt (Golebiowska et al. 2017; Li und He 2011; Moss 1993; Ozaki et al. 2006; Ozaki et al. 2008; Ozaki 2011; Schäfer et al. 2021). So kann beispielsweise die Bindemittelmigration direkt über ein angefärbtes Bindemittel oder indirekt über das Penetrationsverhalten fluoreszierender Tinten untersucht werden (Li und Gu 2015; Li und He 2011).

Für die Herstellung von Querschnitten wird Papier in der Regel eingebettet, um Schnitte hoher Qualität für Analysen herstellen zu können (Dahlström und Uesaka 2009; Franke 1993; Graff und Schlosser 1942; Jayme et al. 1970). Die Einbettung stellt einerseits einen zeitlichen Aufwand dar, andererseits besteht die Möglichkeit von Artefaktbildung durch mobilisierte Papierkomponenten und Dickenzunahme (Allem 1998; Dickson 2000a; Graff und Schlosser 1942; Jayme et al. 1970; Krishnagopalan und Simard 1976; Kuang et al. 1984). Daher verzichten Kuang et al. (1984) bei der Ermittlung von Latex-Verteilungen mittels EDX auf die Einbettung, da die Schnittfläche des Papiers und nicht die Schnitte untersucht werden. Mit dieser Technik können auch die Verteilungen verschiedener Füllstoffe oder Stärke in z-Richtung ermittelt werden (Modgi et al. 2006; Roux et al. 2008; Shirazi et al. 2004; Silveira und Conners 1995; Treiber 1985; Voillot et al. 1990).

Elektronenmikroskopische Methoden zur Untersuchung an Querschnitten von Papier führen zu detaillierten, hochaufgelösten Informationen bis hin zur Mikrostruktur von Oberflächen (Chinga-Carrasco 2009; Silveira et al. 1995). Über SEM und Bildanalyse können die Strichdicken und die variierende Strichabdeckung bestimmt werden (Allem 1998; Peterson und Williams 1992). Die Einbettung in Epoxidharz kann bei SEM-Untersuchungen die Unterscheidung von Einbettmedium und Latex erschweren und eine Markierung des Latex mit beispielsweise Osmiumtetroxid oder Brom nötig machen (Chinga und Helle 2003a; Chinga-Carrasco 2009; Kenttä et al. 2006; Krishnagopalan und Simard 1976; Tomimasu et al. 1986). Aber auch die Markierungsprozeduren können, je nach Methode, zu Artefakten wie einer Dickenzunahme durch Quellung führen (Chinga und Helle 2003a).

In Kombination mit Serienaufnahmen können über SEM Streichpigmente und Porenanteile im Strich bestimmt und zu dreidimensionalen Strukturen zusammengesetzt werden (Chinga et al. 2002; Chinga et al. 2004; Chinga und Helle 2003b; Chinga-Carrasco 2009). Alternativ zur Einbettung kann eine Probenvorbereitung ohne Einbettung über das Herstellen einer Querschnittfläche mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB: focused ion beam) erfolgen. Dies kann zur Ermittlung der Porendurchmesser, der Porosität und der Latexverteilung in Verbindung mit verschiedenen

Strichpigmenten genutzt werden (Dahlström et al. 2011; Dahlström und Uesaka 2012; Erdman et al. 2006a, 2006b; Ström et al. 2010). Auf diese Weise ermitteln Dahlström und Uesaka (2012) eine Anreicherung des Strichbindemittels in den äußersten 500 nm. Für den Abtrag definierter Schichten von einer Strichoberfläche für die Ermittlung der z-Verteilung des Bindemittels ist der Argon-Ionenstrahl nach Tomimasu et al. (1986) wegen der selektiven Entfernung des Bindemittels nicht geeignet.

SIMS und XPS werden für die Untersuchung von Strich- und Druckfarbschichten, der Penetration von Druckfarben oder der Ermittlung von Stärkeverteilungen eingesetzt (Dalton et al. 2002; Heard et al. 2004; Lipponen et al. 2004b; Lipponen 2005).

2.5.4 Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Wie bereits in Kapitel 2.5.1 erwähnt, werden Infrarot- (IR) und Raman-Spektroskopie für die Analyse von Papieroberflächen eingesetzt.

IR-Methoden liefern dabei Informationen zur Zusammensetzung der Oberflächen zur Untersuchung der Latexgehalte und ihrer x-y-Verteilung, sowie zum Verhältnis von Druckfarbenkomponenten (Halttunen et al. 2001a; Kenttä et al. 2006; Reif et al. 1991). Techniken wie ATR⁴⁷-IR haben eine Eindringtiefe von 1–3 µm in das Material (Konttä et al. 2014). Dadurch ist die Oberflächensensitivität herabgesetzt, weshalb bei sehr dünnen Beschichtungen auch die Matrix unter der Beschichtung die Spektren beeinflusst (Konttä et al. 2014; Konttä und Juvonen 2000). In diesem Rahmen lässt sich auch die Dicke von dünnen Filmen wie Offset-Druckfarben ermitteln (Kivioja et al. 2012; Kivioja et al. 2013). Die Licht- und Wasserbeständigkeit von Drucken kann über die Veränderung der Spektren beurteilt werden, was eine Untersuchung von Einflussfaktoren ermöglicht (Vikman 2003a; Vikman 2003b; Vikman 2004; Vikman und Sipi 2003; Vikman und Vuorinen 2004b). Größere Analysetiefen lassen sich in Abhängigkeit von der Frequenz über photoakustische (PAS) IR-Spektroskopie erzielen, wobei die Analysetiefe mit Abnahme der Frequenz steigt (Halttunen et al. 1999; Konttä und Juvonen 2000; Kugge et al. 2008; Lozo et al. 2006; Vikman und Sipi 2003; Wahls et al. 2000; Workman 2001).

Durch eine in z-Richtung aufgelöste Probenvorbereitung, wie mittels Surface-Grinder oder Sheet-Splitting, kann über die Analyse der neu generierten Oberflächen das Penetrationsverhalten von Oberflächenleimen untersucht oder z-Verteilungen von Strichbindemitteln ermittelt werden (Aschan et al. 1980; Ferreira et al. 2009; Hattula und Aschan 1978, 1981; Kivioja et al. 2013). Für eine quantitative Ermittlung von Latices ist dabei allerdings eine Kalibrierung erforderlich, die dieselbe (Streich-)Pigment-Zusammensetzung wie die Probe hat, und über das Verhältnis der Banden von Latex und Pigment erfolgt (Hattula und Aschan 1978; Konttä et al. 2006; Reif et al. 1991). Eine veränderte Zusammensetzung der Streichpigmente im Strich, der Übergang vom Strich zum Rohpapier oder auch unbekannte Matrices erschweren dabei die Quantifizierung. Um repräsentative Ergebnisse zu erzielen, muss eine Vielzahl an Messpunkten auf einer ausreichend großen Fläche ermittelt werden, um den Zusammenhang von Latexgehalt an der Oberfläche und Mottling beurteilen zu können (Konttä et al. 2006; Reif et al. 1991).

Die Raman-Spektroskopie wird, wie die IR-Spektroskopie, für die Analyse von Oberflächen eingesetzt (Hofer 2015; Vyörykkä et al. 2006). Beide Techniken liefern Informationen über Anregungszustände von Molekülen, die bei IR- und Raman-Spektroskopie teilweise ähnlich sind und teilweise nur in den Spektren einer der beiden Techniken sichtbar werden. Dadurch können sich diese Methoden gegenseitig ergänzen (Fox 2016; Smith und Dent 2019a; Vyörykkä et al. 2006). Raman-Spektroskopie kann bei weniger polaren Molekülen und Polymeren eingesetzt werden, da beispielsweise C–C-

⁴⁷ ATR: Attenuated Total Reflexion, abgeschwächten Totalreflexion

Doppelbindungen und aromatische Ringe starke Signale liefern, polare Gruppen wie Hydroxygruppen liefern dagegen nur schwache Signale (Fox 2016; Smith und Dent 2019b; Vyörykkä et al. 2006). Im Vergleich zur IR-Spektroskopie stellt dies einen Vorteil der Raman-Spektroskopie dar, da Signale der Hydroxygruppen und des Wassers bei Raman nicht die Spektren überlagern (Fox 2016; Smith und Dent 2019b). Die Anregung mit kurzwelligerem Licht führt zu stärkeren Signalen, aber auch zur Fluoreszenz, die durch Überlagerung von Signalen einen limitierenden Faktor darstellt (Bowie et al. 2000; Fox 2016; Pigorsch et al. 2015; Smith und Dent 2019c; Trouillet et al. 2000; Vyörykkä et al. 2006). Daher werden meist Wellenlängen im Nah-Infrarot-Bereich wie 785 nm und 1064 nm eingesetzt, um die Fluoreszenz zu reduzieren (Bersani et al. 2016; Bowie et al. 2000; Pigorsch et al. 2015; Smith und Dent 2019f; Vyörykkä et al. 2006). Strichkomponenten wie beispielsweise Kaolin bereiten dennoch durch starke Fluoreszenz Probleme (Kenttä und Juvonen 2000; Kivioja et al. 2013; Kugge et al. 2008; Vikman und Vuorinen 2004a). Mit Hilfe spezieller, zeitaufgelöster Detektionstechniken (Kerr-gating) kann das unerwünschte Fluoreszenz-Signal von Kaolin, Lignin oder optischen Aufhellern bei Papierproben ausgeschlossen werden, was auch für Resonanz Raman-Spektroskopie gilt (Barsberg et al. 2005; Jääskeläinen et al. 2006; Matousek et al. 1999; Matousek et al. 2001; Smith und Dent 2019c; Vikman 2004; Vikman et al. 2005; Vyörykkä et al. 2006).

Raman-Methoden und IR-Spektroskopie werden zur Analyse der Papieroberflächen verwendet (Bitla et al. 2003; Chiriu et al. 2018; Pigorsch et al. 2015; Pigorsch 2021; Rodger et al. 2000; Samyn et al. 2019; Samyn et al. 2020; Vyörykkä et al. 2004a). Bei Untersuchung an historischen Papieren muss dabei darauf geachtet werden, dass diese durch den Laser des Spektroskops bei Untersuchung keinen Schaden durch Photolyse erleiden. Dies könnte auch die Ergebnisse der Analysen verfälschen (Chiriu et al. 2018; Fox 2016; Trouillet et al. 2000). Die Gefahr, die Probe zu schwärzen (verbrennen), besteht bei zu hoher Laserenergie, was insbesondere für die Resonanz-Raman-Spektroskopie mit UV-Lasern gilt (Lozo et al. 2006; Trouillet et al. 2000; Vikman und Vuorinen 2004a; Vyörykkä et al. 2006). Während die Eindringtiefe durch Absorption bei der Resonanz-Raman-Spektroskopie geringer ist, kann die Signalstärke aber in Abhängigkeit von der gewählten Wellenlänge des Lasers zum Teil bis zu 10^6 gesteigert werden (Halttunen et al. 2001b; Jääskeläinen et al. 2006; Lozo et al. 2006; Saariaho et al. 2003; Smith und Dent 2019d; Vyörykkä et al. 2006). Bei Styrol-Butadien-Latex im Strich führt dies bei Anregung mit 244 nm statt mit 785 nm zu einer Vervielfachung der Butadien-Signalintensitäten durch Resonanz-verstärkte Spektren konjugierter Doppelbindungen (Halttunen et al. 2001b; Vikman und Sipi 2003; Vyörykkä et al. 2006). Die Signalstärke kann durch das Aufbringen von beispielsweise Silberpartikeln bei den Techniken der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS⁴⁸ und SERRS⁴⁹) zusätzlich verbessert werden (Benedetti et al. 2014; Bersani et al. 2016; Rodger et al. 2000; Smith und Dent 2019e; Vyörykkä et al. 2006). Latexanteile im Strich können bei der Raman-Spektroskopie durch das Verhältnis der Signale (Peakflächen) von Calciumcarbonat und Latex bestimmt werden (Bitla et al. 2003; Guyot et al. 1995; He et al. 2002; Rao et al. 2022; Vyörykkä et al. 2001). Calciumcarbonate werden im Papier in Form von GCC und PCC eingesetzt, wobei Calcit- und Aragonit-Pigmente durch die Morphologie unterschiedliche Raman-Signale hervorrufen, was eine Bestimmung der jeweiligen Anteile ermöglicht (Bitla et al. 2003; He et al. 2002; Kugge et al. 2008; Vyörykkä et al. 2004b). Auch verschiedene Kaoline zeigen unterschiedliche Signale, ebenso wie Anastas und Rutil, die Kristallmodifikationen des Titandioxids (He et al. 2002; Kugge et al. 2008; Smith und Dent 2019a). Über spezifische Signale lassen sich so unterschiedliche Pigmente in Querschnitten von Papier identifizieren (Pigorsch 2021). Auch Farbpigmente aus Drucktinten/-farben können über Raman-Spektroskopie identifiziert werden, wobei auch die eingesetzte Wellenlänge des Laserlichts einen deutlichen Einfluss auf die Signale hat (Johnson et al. 2018). Über TIR (total internal reflection) Raman-

⁴⁸ SERS: surface-enhanced Raman scattering

⁴⁹ SERRS: surface-enhanced resonance Raman spectroscopy

Spektroskopie können dünne Schichtdicken beispielsweise von Druckfarben ermittelt und analysiert werden (Kivioja et al. 2012; Kivioja et al. 2013). Die Eindringtiefe des monochromatischen Lichts ist konstant, was ein Vorteil gegenüber der IR-Spektroskopie ist (Kivioja et al. 2012).

Über konfokale Raman-Spektroskopie lassen sich anhand der Intensitäten der Signale von Farbstoffen, Farb- und Strichpigmenten und Bindemitteln z-Verteilungen ermitteln (Kugge et al. 2008; Lozo et al. 2006; Vikman 2003a, 2004; Vikman und Sipi 2003; Vikman und Vuorinen 2004b; Vyörykkä 2004; Vyörykkä et al. 2004b). Zwar ist die Auflösung bei mikroskopischen Methoden für die Ermittlung von z-Verteilungen gut, jedoch ist der erfasste Bereich für z-Verteilungskurven insgesamt klein und müsste wegen der Heterogenität von Papier für eine repräsentative Aussage durch eine hohe Anzahl an Messungen über einen größeren Bereich ausgeglichen werden (He et al. 2002; Kugge et al. 2008; Samyn et al. 2020; Vyörykkä et al. 2004b; Vyörykkä et al. 2004a). So ist auch die erreichbare z-Position begrenzt, denn für eine hohe Scantiefe wird eine transparente Probe mit wenig Absorption benötigt (Böhm et al. 2020; Kugge et al. 2008). Durch Immersion kann die erreichbare z-Position bei Proben mit starker Streuung an der Oberfläche verbessert werden, dies kann aber die Zuordnung der z-Position beeinträchtigen (Everall 2000; He et al. 2002; Lozo et al. 2006; Vyörykkä et al. 2001; Vyörykkä et al. 2002; Vyörykkä et al. 2004b). Eine genauere Zuordnung der z-Position ist über die Untersuchung von Querschnitten möglich (He et al. 2002; Vyörykkä 2004). Die über einen Tiefenscan mittels konfokalem Raman beziehungsweise an Mikrotom-Querschnitten ermittelten z-Verteilungen von Bindemittel zeigen im Vergleich deutliche Unterschiede (He et al. 2002). An Querschnitten können über die Signalintensitäten z-Verteilungen von Stärke beispielsweise nach Anfärben mittels Iod-Kaliumiodid ermittelt werden. Die Anfärbung ist erforderlich, da die Signale von nicht modifizierter Stärke und Cellulose zu ähnlich sind (Kugge et al. 2008; Pigorsch et al. 2013, 2015). Aufgrund der vergleichsweise hohen Auflösung an Querschnitten können anhand spezifischer Signale einzelne Partikel unterschiedlicher Art identifiziert werden (Pigorsch 2021; Pigorsch und Obenaus 2023).

Der Vorteil der konfokalen Raman-Spektroskopie für die Untersuchung von Papier in z-Richtung ist, dass sie als nicht-zerstörende Analysemethode eingesetzt werden kann (Vyörykkä et al. 2004b). Eine weitere Tiefenscan-Methodik ist SORS (spatially offset Raman spectroscopy), mit der Signale aus größeren Tiefen und durch dickere Pigmentschichten hindurch erfasst werden können (Conti et al. 2015a; Conti et al. 2015b; Matousek et al. 2005; Matousek et al. 2016; Mosca et al. 2021; Smith und Dent 2019c, 2019f). Die Kombination von Serienschritten und Tiefenscans dieser Schritte mittels konfokal Raman-Spektroskopie liefert eine sehr hohe Auflösung in x-y-z-Richtung bei Polymerproben und stellt eine Alternative zur Mikrotomographie von Papierproben dar (Böhm et al. 2020; Böhm et al. 2023; Goel et al. 2006; Lavrykov et al. 2016).

2.5.5 Gaschromatographie/Massenspektrometrie-basierte Methoden

Wie auch die zuvor genannten Analysemethoden eignen sich Methoden der Massenspektrometrie (MS) für die Charakterisierung von Papierkomponenten. Der Fokus liegt dabei auf der Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC/MS), wobei insbesondere frühere GC-basierte Methoden häufig Flammenionisationsdetektoren (FID) nutzen und deswegen hier mit einbezogen werden. Der Vorteil MS-basierter Methoden ist, dass die chromatographisch getrennten Substanzen über ihre Massenspektren identifiziert werden können. Es können verschiedene Probenaufgabensysteme für feste, flüssige und gasförmige Proben mit GC/MS-Systemen eingesetzt werden. Auf gasförmige Proben soll hier nicht eingegangen werden. Die Analyse von gelösten Proben oder Probenanteilen mittels GC/MS und Methoden der Flüssigchromatographie (LC und HPLC)⁵⁰ soll nur kurz am Beispiel der Leimungsmittel AKD und ASA beschrieben werden.

⁵⁰ LC: liquid chromatography; HPLC: high performance liquid chromatography

Flüssige und feste Proben können direkt thermisch desorbiert (Thermodesorption, TD) und gaschromatographisch untersucht werden. Dies kann mit einer vorgeschalteten Thermoextraktion und der TD des Adsorbens geschehen. Dies erfolgt bei Analysen von Recycling-Kopierpapieren für die Vergabe des Blauen Engels, bei denen unter anderem die Anteile von Diisopropyl-naphthalinen bestimmt werden, die in Selbstdurchschreibepapieren verwendet werden ([RAL DE-UZ 14a](#)). Die im nächsten Kapitel beschriebene Methode ist die Kopplung von analytischer Pyrolyse und Gaschromatographie/Massenspektrometrie: Py-GC/MS. Bei der analytischen Pyrolyse können im Unterschied zu anderen Methoden auch nicht gasflüchtige Proben und Probenanteile über die gasflüchtigen Pyrolyseprodukte analysiert werden ([Meier und Faix 1992](#); [Wampler 2021](#)). Im folgenden Kapitel wird allgemein von Pyrolyse gesprochen, wenn nicht explizit eine bestimmte Geräte-Kopplung wie beispielsweise Py-GC/MS gemeint ist.

Für viele andere chromatographische Methoden gilt gleichermaßen, dass die zu analysierenden Komponenten aus dem zu analysierenden Papier extrahiert werden müssen ([Dart und McCalley 1990](#); [Kumar et al. 2016](#); [Shadkami et al. 2011](#)). Bei der Analyse von AKD und ASA in Papier lassen sich unterschiedliche Anteile bestimmen. Dies ist der gesamte, retendierte Teil des Leimungsmittels, der sich wiederum aufteilt in den kovalent gebundenen und den ungebundenen Anteil (Kap. 2.4.2.2 und 2.4.2.2.3). Über entsprechende Extraktion des Papiers kann der ungebundene Anteil gewonnen werden, für die Gewinnung des gebundenen Anteils ist eine hydrolytische Extraktion erforderlich ([Dart und McCalley 1990](#); [Kumar et al. 2016](#); [Laitinen 1999, 2007](#)). Insbesondere bei quantitativen Analysen ist die Wahl der Lösungsmittel oder -gemische für die Aussagekraft entscheidend, da einige Additive oder ihre Derivate schwer zu extrahieren sind ([Hardell und Woodbury 2002](#); [Lindström und Söderberg 1986](#); [Martorana 2010](#); [Seppänen 2007](#); [Shadkami et al. 2011](#)). Sind Additive kovalent gebunden, ist eine Extraktion zudem erst nach einem weiteren Behandlungsschritt möglich. Zur Bestimmung des gesamten oder gebundenen Anteils von ADK und ASA ist eine Hydrolyse vor der Extraktion notwendig, um die Extrakte mittels GC, LC und HPLC analysieren zu können ([Colasurdo 1992](#); [Dart und McCalley 1990](#); [Karademir 2002](#); [Karademir et al. 2005](#); [Kumar et al. 2016](#); [Seppänen 2007](#); [Seppänen 2009](#)).

2.5.5.1 Analytische Pyrolyse-GC/MS

Bei der analytischen Pyrolyse werden durch thermischen Abbau unter Ausschluss von Sauerstoff chemische Bindungen gespalten und es entstehen gasflüchtige Produkte. In Abhängigkeit von den gewählten GC-Parametern können zum Beispiel bei Polyethylen Pyrolyseprodukte bis ungefähr 900 Da (C₆₄) detektiert werden ([Tsuge und Ohtani 1997](#)). Daher wird diese Technik seit Jahrzehnten genutzt, um natürliche und synthetische Polymere in Reinform oder in Gemischen zu charakterisieren und zu quantifizieren. Diese Polymere können auch Bestandteil von Papier sein:

Bei den synthetischen Polymeren sind dies unter anderem Polymere mit den Monomeren Styrol, Butadien, Derivaten der (Meth)Acryl- oder Maleinsäure, Aminen, Amiden, sowie Harnstoff- und Melaminharzen, Alkydharze und weitere Komponenten, die beispielsweise als Bindemittel, Polyelektrolyte oder Nassfestmittel in Papier zum Einsatz kommen ([Bart 2001](#); [Coralli et al. 2023](#); [Crockett et al. 1987](#); [Czech und Peřech 2009, 2010](#); [del Río et al. 1999](#); [Germinario et al. 2020](#); [Haken 1998, 1999](#); [Haken und McKay 1973](#); [Hummel et al. 1985](#); [Krishen 1972](#); [Krishen und Tucker 1974](#); [Learner 2001](#); [Leidl und Schwarzinger 2005](#); [Rial-Otero et al. 2009](#); [Sharp und Paterson 1980](#); [Smith et al. 1999](#); [Smith und Beaver 1980](#); [Sobeih et al. 2008](#); [Tsuge und Ohtani 1997](#); [Vu 2000](#); [Wang et al. 1995](#); [Wang 1999, 2000](#); [Wang und Smith 1996](#)).

Über die eingesetzten Faserstoffe enthält das Papier Cellulose und, je nach Faserstoff, Lignin in unterschiedlichen Anteilen, die mittels Pyrolyse-Methoden charakterisiert werden können ([Fabbri und](#)

Helleur 1999; Faix et al. 1990b; Faix et al. 1991a; Galletti et al. 1997; Gutiérrez et al. 2004, 2006; Kleen und Gellerstedt 1991, 1995; Moldoveanu 1998a, 1998b; Ohra-aho et al. 2005).

Stärke ist ein weiteres natürliches Polymer, das, wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, in Papier eingesetzt wird. Aufgrund der Monomere (D-Glucose) von Cellulose und Stärke ist die Unterscheidung schwierig. Sie wird zudem durch Matrixeffekte, verursacht durch anorganische Komponenten, erschwert (Becerra et al. 2013; Becerra und Odermatt 2014). Diese Matrixeffekte werden im Papier durch Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Mineralien in Strichpigmenten und Füllstoffen beeinflusst. Sie verändern sowohl bei synthetischen als auch bei natürlichen Polymeren den pyrolytischen Abbau und führen somit zu veränderten Chromatogrammen (Becerra 2013; Fabbri et al. 1998; Ishimura et al. 2021; Kleen und Gellerstedt 1995; Lauschke et al. 2021; Lauschke et al. 2023; van der Kaaden et al. 1983). Bei Analysen sind daher mögliche Matrixeinflüsse, insbesondere bei sich ändernder Matrix, zu prüfen.

Auch die Qualität der verwendeten Pyrolysetiegel (Ofenpyrolyse) hat Einfluss auf die Peakflächen und die relative Standardabweichung. Wiederverwendete Tiegel führen dabei zu niedrigeren Messsignalen als neue Tiegel mit intakter Deaktivierung, bewirken aber auch eine niedrigere relative Standardabweichung (Becerra und Odermatt 2012; Odermatt et al. 2003a).

Die Pyrolyse kann auch in Kombination mit Reagenzien wie TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid), die zur online-Alkylierung eingesetzt werden, erfolgen, um insbesondere bei polaren Pyrolyseprodukten wie Harz- und Fettsäuren zusätzliche (Struktur)Informationen und eine höhere Empfindlichkeit zu erzielen (Challinor 1989, 1993, 1996, 2001; Hardell 1993; Ishida et al. 1994a). Diese Variante wird auch Thermochemolyse oder treffender „thermally assisted hydrolysis and methylation“ (THM) genannt. Sie kann auch bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise 350 °C durchgeführt werden (Huang et al. 2015; Ishida et al. 1999; Ishida et al. 2012). Der Einsatz von TMAH kann allerdings wegen der starken Alkalinität zur Isomerisierung von mehrfach ungesättigten Fettsäuren führen, weswegen Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) bei der Untersuchung von Fettsäuren bevorzugt wird (Challinor 1991, 2001; Ishida et al. 1999; Ishida et al. 2012).

So können Probenmaterial und Probenbestandteile direkt untersucht werden, die nicht extrahierbar oder löslich sind (Silvério et al. 2009). Zudem werden nur geringe Probenmengen von zum Teil wenigen Mikrogramm benötigt, sodass auch kleine Partikel präpariert und analysiert werden können (Meier und Faix 1992; Sitholé und Pimentel 2009).

Ablagerungen bei der Papierherstellung und Flecken im Papier stehen teilweise im Zusammenhang mit den Begriffen „pitch“, „stickies“ oder „spots“. Hier können verschiedene Ursachen genannt werden wie Holzinhaltsstoffe (wood pitch), Streichchemikalien (white pitch, stickies) oder Leimungsmittel (Moormann-Schmitz 2013). Mittels Py-GC/MS können verschiedene Arten von Ablagerungen untersucht werden, die zu Problemen bei der Papierherstellung führen und auch Einfluss auf die Produktqualität haben können (Challinor 2001; del Río et al. 1999; Hardell 1993; Lee et al. 2020; Silvério et al. 2009; Sitholé und Allen 1994; Sitholé und Watanabe 2013; Wenig und Odermatt 2010). Datenbankansätze unterstützen bei der Identifizierung von Ursprungssubstanz in überlagerten Chromatogrammen (Wenig und Odermatt 2010).

2.5.5.1.1 Analyse von Additiven

Bei der Analyse von Ablagerungen werden unter anderem auch Harzsäuren analysiert. Diese werden auch zur internen Leimung der Papiere eingesetzt (Kap. 2.4.2.2.1). Reaktive Pyrolyse mit TMAH kann dabei zur Bestimmung des retendierten Leimungsmittels bei der Harzleimung eingesetzt werden (Ishida et al. 1994a; Kitaoka et al. 2001; Wang et al. 1999; Wang et al. 2000). Das Analyseverfahren kann auch auf harzsäurebasierte Bindemittel (Firniss, Hartharz) von Offset-Druckfarben angewendet

werden, die über den Recyclingkreislauf Bestandteil von Papierprodukten werden können (Challinor 1993; Kipphan 2000b).

Die Analyse mittels Pyrolyse-GC/MS erfordert keine Extraktion. Dennoch können auch gasflüchtige und nicht gasflüchtige Extraktbestandteile untersucht werden (Hardell und Woodbury 2002; Silvério et al. 2009; Sitholé und Pimentel 2009). Dies zeigt sich am Beispiel AKD: Über Py-GC/MS und Extraktion können die unterschiedlichen Anteile der im Papier vorliegenden AKD-Derivate bestimmt werden. Über die Pyrolyse von Papier kann der Gesamtanteil des AKD in Papier bestimmt werden. Bei der Pyrolyse wird aus dem kovalent gebundenem Alkylketendimer (AKD) das korrespondierende Keton⁵¹ gebildet (Isogai 1997; Odermatt et al. 2003b; Yano et al. 1992). Ungebundene AKD-Derivate liegen in Form von hydrolysiertem AKD als Keton (Kap. 2.4.2.2.2) oder in Form von Oligomeren im Papier vor (Hardell und Woodbury 2002; Isogai 1999a; Lindström und Larsson 2008). Ungebundene Anteile können extrahiert und mittels Pyrolyse analysiert werden, wobei sie in Form der korrespondierenden Ketone bestimmt werden (Hardell und Woodbury 2002; Isogai 1999a). Denn bei der Pyrolyse von AKD-Oligomeren entstehen neben den Ketonen zu einem geringen Anteil auch Alkene aus den Alkylketten, über die eine Bestimmung des Anteils der Oligomere möglich ist (Hardell und Woodbury 2002). Diese Alkene werden auch in den eigenen Untersuchungen bei der Pyrolyse von AKD ermittelt (Kap. 4.1.2.2.4), was möglicherweise auf Oligomere in der verwendeten Referenz hindeutet (Hardell und Woodbury 2002; Yano et al. 1992).

Bei der Bestimmung des Gesamtanteils ist über die Peakflächen der Ketone eine Charakterisierung des im Papier eingesetzten AKD möglich. So kann einerseits die AKD-Zusammensetzung, also die Anteile der Fettsäuren bei der Synthese, ermittelt werden, was eine Quantifizierung bei unbekanntem AKD ermöglicht (Odermatt et al. 2003b). Analytische Pyrolyse wird in verschiedenen Untersuchungen von Leimungsversuchen auch in Kombination mit Extraktionen zur Bestimmung der AKD-Anteile verwendet (Hardell und Woodbury 2002; Isogai et al. 1992; Isogai 1997, 1999a, 2000; Martorana 2010; Vrbanac et al. 1999; Yano et al. 1992). Die Bestimmung von AKD in Ablagerungen oder Flecken in Papier ist über Ketone als spezifische Marker möglich (Lee et al. 2020).

Die Analyse der reaktiven Leimungsmittel ASA und AKD ist vom Prinzip ähnlich, denn während die Bestimmung AKD-Anteile über die Ketone erfolgt, können bei ASA mithilfe der ASA-Isomere die Leimungsmittelanteile ermittelt werden (Isogai et al. 1996; Martorana et al. 2009; Martorana 2010; Sato et al. 2000; Sato und Isogai 2003; Vrbanac et al. 1999; Yano et al. 1992). Die Bestimmung von ungebundenem ASA kann mittels Extraktion mit saurem Aceton, um auch die Calcium-Salze von ASA extrahieren zu können, und anschließender Pyrolyse des Extrakts erfolgen (Ntifafa et al. 2023b). Martorana (2010) weist darauf hin, dass bei der Extraktion auch geringe Anteile des gebundenen ASA extrahiert werden, hält aber diese Extraktionsvariante dennoch für die geeignetste Methode. Über die direkte Pyrolyse von gelemtem Papier lassen sich ASA und auch die Anhydride auf Basis von Fettsäuren und Fettsäurederivaten analysieren (Isogai et al. 1996; Isogai und Morimoto 2004). Für eine Quantifizierung von ASA ist es wegen der sehr unterschiedlichen ASA-Produkte wichtig, die Referenz zum analysierten Papier für die Erstellung von Kalibrierproben nutzen zu können (Vrbanac et al. 1999; Vrbanac und Dixon 1997). Die Alkylierung kann dabei online oder offline durchgeführt werden (Lackinger et al. 2011a; Lackinger et al. 2014; Sato und Isogai 2003). Über den Einsatz von Reagenzien wie TMAH oder TBAH (Tetrabutylammoniumhydroxid) kann offenbar gebundenes und hydrolysiertes ASA sowie als Salz vorliegendes ASA unterschieden werden (Sato und Isogai 2003). Mittels online-

⁵¹ Beispiel: Das korrespondierende Keton zum C16-C16-AKD (C₃₂H₆₂O₂) auf Basis von C16-Fettsäuren ist 16-Hentriacontanon (C₃₁H₆₂O), s. a. Kap. 4.1.2.2.4.

Methylierung in Kombination mit Analysemethoden wie NMR und FTIR können die ASA-Isomere eingehend charakterisiert werden (Lackinger et al. 2014).

Für quantitative Analysen von Feststoffen mittels Pyrolyse werden geeignete Kalibrierproben benötigt. Die einfachste Variante ist die direkte Applikation einer definierten Menge eines Additivs oder einer anderen Substanz in den Tiegel. Zur Kalibrierung kann auch eine definierte Additivmenge über Lösungen oder Dispersionen auf Papier, mit der zu analysierende Papiermenge, oder auf einen inerten Träger wie Glasfaserfilter aufgetragen und analysiert werden (Becerra 2013; Becerra und Odermatt 2012, 2013; Hardell und Woodbury 2002; Sitholé et al. 2004; Smith und Beaver 1980; Vrbanac und Dixon 1997). Kalibrierproben für eine externe Kalibrierung können beispielsweise über die Applikation von definierten Additivmengen über Lösungen oder Dispersionen auf Papier hergestellt werden, dass dann über Mahlung homogenisiert wird und für die Analysen direkt eingesetzt werden kann (Ishida et al. 1994a; Odermatt et al. 1999; Odermatt et al. 2003a; Odermatt et al. 2003b; Odermatt et al. 2005b; Yano et al. 1992). Auf diese Weise erhält man eine größere Menge der jeweiligen Kalibrierprobe, die für viele Analysen ausreichend ist. Kalibrierproben auf Basis von Papier, das der Analyseprobe ähnlich ist, dient auch zur Erkennung von Matrixeffekten von Additiv und Papier bei der Pyrolyse und ist der direkten Applikation des Additivs in den Tiegel vorzuziehen (Vrbanac et al. 1999).

Die Quantifizierung des Nassfestmittels PAE zeigt, dass die Wahl des Pyrolyseproduktes, das zur Quantifizierung verwendet werden soll, nicht trivial ist. Die pyrolytischen Vorgänge von Matrix (Papier) und Additiv können sich beeinflussen oder identische Abbauprodukte besitzen (Moldoveanu 1998b; Odermatt et al. 1998; Vrbanac et al. 1999). Im Fall von PAE entsteht Cyclopentanon als Pyrolyseprodukt der Adipinsäure, es kann aber auch als Pyrolyseprodukt von Cellulose und Cellulosederivaten (z. B. CMC) sowie von PEI gebildet werden (Moldoveanu 1998b; Odermatt et al. 1998; Odermatt et al. 1999; Vrbanac et al. 1999; Yano et al. 1991). Allerdings gibt es bei PAE und PEI weitere Übereinstimmungen bei den Pyrolyseprodukten (z. B. 2-Methylpyrazin), weswegen die Spezifität des ausgewählten Pyrolyseproduktes im Einzelfall über weitere Pyrolyseprodukte geprüft werden muss (Odermatt et al. 1999). Da Pyrolyse-Chromatogramme (Pyrogramme) von Papier durch die Pyrolyseprodukte von Cellulose und Additiven in der Regel komplex sind, kann eine zeitgleiche oder überlappende Elution der Pyrolyseprodukte die Quantifizierung erschweren. Eine Selektivität der Detektion kann bei Additiven wie PAE über einen elementspezifischen Detektor wie der Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD⁵²) zur Detektion von 2-Methylpyrazin (C₅H₆N₂) genutzt werden (Hübschmann 2015d; Vrbanac et al. 1999). Auf der anderen Seite kann bei der Massenspektrometrie eine Quantifizierung über spezifische Einzelmassen des ausgewählten Pyrolyseprodukts trotz Überlagerung durchgeführt werden. Dabei wird durch Einzelionen-Detektion (SIM⁵³) auch die Empfindlichkeit erhöht (Becerra und Odermatt 2012, 2013; Hardell und Woodbury 2002; Hübschmann 2015d; Odermatt et al. 1999; Odermatt et al. 2003b). Py-GC/MS und Detektion im SIM-Modus kann auch bei Extrakten eingesetzt werden, um die alkylierte Adipinsäure nach einem hydrolytischen Aufarbeitungsprozess in Papier und Prozesswasserproben zu untersuchen (Ntifafa et al. 2023a). Dieser Empfindlichkeitsgewinn bei SIM-Messungen ist bei der Analyse von Proben mit sehr geringen Analytgehalten, wie beim Nachweis von freien Bisphenolen in Thermopapieren, von Vorteil (Becerra 2013; Becerra und Odermatt 2012, 2013)

Bei der Papierherstellung werden verschiedene Polymere als Bindemittel oder zur Oberflächenleimung eingesetzt, wobei die Einsatzmengen erheblich variieren (Kap. 2.4.2.2.5 und 2.4.3.1.1). Die quantitative Bestimmung styrolhaltiger Leimungsmittel mit unterschiedlichen Copolymeren, die zur Hydrophobierung der Papieroberfläche eingesetzt werden, können über den Styrol-Peak erfolgen, wobei die Steigung der Kalibriergeraden dann vom Styrolanteil im Copolymer abhängt (Ishida et al.

⁵² NPD: nitrogen phosphorus detector

⁵³ SIM: single ion monitoring, selected ion monitoring

1994b; Sitholé und Ambayec 2000). Für die Auswahl eines anderen Pyrolyseprodukts bei Styrol-Copolymeren, wie Styrol-Acrylaten und Styrol-Butadien, kann sprechen, dass Styrol bei der Pyrolyse von allen Styrol-Copolymeren entsteht (Crockett et al. 1987; Nordmark 2000; Odermatt et al. 2005b). Die Quantifizierung anderer Additive wie Acrylonitril, Formaldehydharz oder fluorhaltiger Leimungsmittel kann über Pyrolyseprodukte erfolgen, die nicht durch die Pyrolyseprodukte anderer Papierkomponenten beeinflusst werden (Odermatt et al. 2005b; Odermatt et al. 2005a; Odermatt et al. 2007; Sitholé et al. 2004; Sitholé und Ambayec 2000).

Bei der Probenahme für die Quantifizierung spielt die Fragestellung eine große Rolle. Soll der durchschnittliche Gehalt einer Komponente im Papier ermittelt werden, muss eine ausreichend große Stichprobe untersucht werden. Hierfür gibt es die Möglichkeit der Probenahme aus einer größeren Papierfläche an einer oder mehreren Stellen und der nachfolgenden Homogenisierung mittels Mahlung oder auch Kryomahlung (Ishida et al. 1994a; Yano et al. 1992). Die Ermittlung eines Durchschnittswertes kann auch direkt mit einer ausreichend großen Anzahl an Messpunkten durch die direkte Entnahme von Papierstücken durchgeführt werden und lässt dann auch eine Aussage über die Varianz im Blatt zu (Becerra 2013; Becerra und Odermatt 2012, 2013). Dabei entspricht eine analysierte Probenmenge von rund 100–120 µg abhängig vom Flächengewicht des Papiers rund 0,5–2,5 mm² Fläche, was in Bezug auf die Anisotropie des Papiers eher klein ist. Dennoch liegt diese kleine Probenfläche deutlich über dem Untersuchungsbereich vieler mikroskopischer Methoden, die dafür allerdings eine hohe Auflösung für die Untersuchung der Feinstruktur bieten (Chinga-Carrasco 2009; Di Risio und Yan 2006) (s. Kap. 2.5.1 bis 2.5.4).

2.5.5.1.2 Verteilung in z-Richtung

Zur Ermittlung der z-Gradienten von organischen Papierkomponenten mittels Pyrolyse-GC/MS benötigt man eine Probenvorbereitung, die z-aufgelöste Proben zur Analyse generiert. Dabei kommen grundsätzlich Varianten in Frage, bei denen das Material der abgetrennten/entfernten Schichten analysiert wird oder das Restmaterial nach Abtrag entsprechender Schichtdicken (Kap. 2.5.2). Analysen am Restmaterial sind eher für zerstörungsfreie Analysemethoden geeignet, da dieselbe Probe nach jedem Abtrag einer Schicht analysiert werden kann. Um Material für nicht zerstörungsfreie Analysemethoden wie analytischer Pyrolyse zu generieren, muss die Analyse am abgetragenen Material erfolgen. Die einfachste Variante ist das Abschaben mittels Rasierklinge oder das Abtrennen der obersten Papierschicht unter dem Mikroskop (Sitholé und Ambayec 2000). An dem abgetragenen Oberflächenmaterial eines geleimten Papiers kann dann zum Beispiel der Gehalt eines polymeren Leimungsmittels quantifiziert werden (Sitholé und Ambayec 2000).

Zusätzlich gibt es verschiedene Spaltmethoden für Papier, die aus unterschiedlichen Gründen nur bedingt geeignet sind (Kap. 2.5.2): Bei Laminier- und Klebeband-Methoden ist das zu analysierende Material an das Trägermaterial gebunden, so dass die Klebmasse in das Papier eindringt, wodurch es für chemischen Analysen nicht geeignet ist. Zudem kann mittels Spaltmethoden keine definierte z-Position oder Schichtdicke für die Analysen erzeugt werden. Bei dem Beloit Sheet Splitter muss das Papier oder der Karton für die Prozedur feucht sein, was das Material quellen lässt und die Zuordnung zusätzlich erschwert. Wenn die Fragestellung keine definierte Schichtdicke oder z-Position erfordert, kann die Probenpräparation mit der Gefrierspalt-Methode die Charakterisierung und Quantifizierung von nicht wasserlöslichen Papierkomponenten wie Fluorchemikalien zur Papierleimung mittels Py-GC/MS ermöglichen (Sitholé et al. 2004).

Sollen dagegen definierte Schichten analysiert werden, verbleiben die Methoden des Abfräsens mittels Surface-Grinder und der Mikrotomie. Der in der Literatur beschriebene Surface-Grinder (Kap. 2.5.2) ist jedoch nicht mit einer Einrichtung zum Auffangen des abgefrästen Materials ausgestattet. Eine

Weiterentwicklung eines Surface-Grinders der TU-Dresden mit Auffangeinrichtung soll in dieser Arbeit auf ihre Eignung geprüft werden (Kap. 4.2.1.2.2).

Mikrotome werden, wie ab Kapitel 2.5.1 beschrieben, in der Regel für mikroskopische Untersuchungen der Schnittflächen oder der mit ihr angefertigten dünnen Schnitte verwendet. Es handelt sich bei der Bezeichnung „dünne Schnitte“ um einen allgemeingebäuchlichen/umschreibenden Begriff, der Mikrotomschnitte an sich beschreibt. Für die Lichtmikroskopie werden Schnitte mit Dicken von 0,5–60 µm verwendet (Lang 2013c). Dünnere Schnitte (semi- und ultradünn⁵⁴) kommen in der Elektronenmikroskopie zum Einsatz (Lang 2013c; Reid und Beesley 1991a). Um die Füllstoffverteilungen über den Papierquerschnitt zu ermitteln, werden dicke oberflächenparallele Schnitte (5–25 µm) von Papieren genutzt, wobei die Papierproben auf einen abgerichteten Holzklötzchen aufgeklebt und dann geschnitten werden (Browning und Isenberg 1955; Mack 1959; Mack und Kleu 1956). Untersuchungen zur Ermittlung der z-Verteilung von Additiven an verschiedenen Papiersorten mit einem Mikrotomvorschub von 3–5 µm sind somit dicken Schnitten zuzuordnen (Nicholas et al. 2023; Odermatt et al. 2005a; Odermatt et al. 2007). Für die Ermittlung von PAE-z-Verteilungen nutzen Nicholas et al. (2023) ein Kryomikrotom⁵⁵. Das mittels Kryo-Einbettmedium auf dem Holz fixierte Papier wird nur bis zur Blattmitte geschnitten, vermutlich um den Penetrationsbereich des Einbettmediums auszusparen. Die z-Verteilung des Additiv wird über den Stickstoffgehalt mittels Pyrochemilumineszenz ermittelt (Nicholas et al. 2023).

Mittels Mikrotomie und Pyrolyse-GC/MS werden die z-Verteilungen von Styrol-Butadien-Latex in einem gestrichenen Papier sowie Styrol-Acrylat-Copolymer und UF-Harz in mehreren Vorimprägnat-Papieren ermittelt (Odermatt et al. 2005a; Odermatt et al. 2007). Das untersuchte Papiere wird dabei auf eine Größe von 10 x 10 mm² zugeschnitten, was aufgrund der Anisotropie des Papiers als statistisch relevante Probenfläche angesehen wird (Odermatt et al. 2005a; Schäffner 2012). Um die Papiere auf einem abgerichteten Holzklötzchen zu befestigen, wird PVAc-Holzleim verwendet, der auch in die Probe penetriert. Damit soll der Effekt einer Einbettung erreicht werden (Odermatt et al. 2005a), da bekannt ist, dass für die Anfertigung von „dünnen“ Schnitten von wenigen Mikrometern Proben durch Einbettung verfestigt werden müssen (Franke 1993; Lang 2013a; Wood 1959). Es werden jedoch Probleme beim Schneiden der Probe beschrieben, die auf die Komprimierbarkeit der Probe zurückgeführt werden, aber auch auf eine zu flache Inklination, eine nicht ausreichend scharfe Klinge bzw. auf Einbettungsprobleme (Lang 2013c; Odermatt et al. 2005a; Reid und Beesley 1991b; Welsch et al. 2015). Bei der Quantifizierung werden ebenfalls die PVAc-Anteile (Holzleim) bestimmt, um die Anteile der Imprägnier-Additive Styrol-Acrylat-Latex und UF-Harz ermitteln zu können (Odermatt et al. 2005b; Odermatt et al. 2005a; Odermatt et al. 2007). Die z-Verteilungen des PVAc-Leims weisen auf eine ungleichmäßige Penetration des Leims hin und damit auf eine nicht ausreichende Verfestigung (Odermatt et al. 2005a; Odermatt et al. 2007). Die Vorimprägnate zeigen jedoch trotz aller Probleme systematische Unterschiede bei den ermittelten z-Verteilungen der beiden Additive Styrol-Acrylat-Latex und UF-Harz auf.

Bei einem beidseitig gestrichenen Papier mit Styrol-Butadien-Latex werden die Untersuchungen mit Mikrotomie und Py-GC/MS an zwei Schnittserien verglichen (Abb. 5; Odermatt et al. 2007). Für das beidseitig gestrichene Papier können einerseits detaillierte und reproduzierbare z-Verteilungen (z-Profile) ermittelt werden, was für die Methodik spricht. Andererseits weisen die z-Profile wider Erwarten asymmetrische Verläufe auf (Odermatt et al. 2007).

⁵⁴ Semidünn: 0,1–2,5 µm; ultradünn: 0,01–0,2 µm (Lang 2013; Reid und Beesley 1991)

⁵⁵ Gefriermikrotom

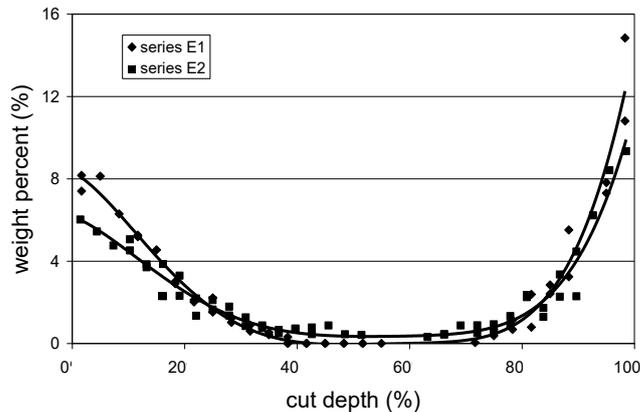


Abbildung 5: Gehalte des Styrol-Butadien-Latex in z-Profilen eines beidseitig gestrichenen Papiers (Odermatt et al. 2007).
 – Verwendet nach freundlicher Genehmigung des Appita Journals. Copyright © 2007 Appita Journal, Volume 60, Issue 3, Pages 200–203. ISSN 1038-6807 –

Die Ursache für dieses schiefe z-Profil wird nicht auf das Streichen des Papiers zurückgeführt, da der Strich auf beiden Seiten identisch ausgeführt wurde (Odermatt et al. 2007). Ob die schiefen Verteilungskurven auf Artefakte der Probenvorbereitung zurückzuführen sind, bleibt unklar. Dies könnte durch Delokalisierung von Komponenten durch die Leim-Dispersion, Dickenänderung durch Quellung oder bei der Mikrotomie oder auf das Streichrohpaper oder den Streichvorgang selbst zurückzuführen sein (Franke 1993). Vermutlich ist das geschnittene Papier nicht ausreichend verfestigt und damit zu instabil, sodass es durch die Komprimierbarkeit des Papiers zu Artefakten beim Schneiden kommt. Dies weist darauf hin, dass eine „echte“ Einbettung notwendig ist, bei der Hohlräume im Papiergefüge gefüllt und die Papierkomponenten vom Einbettmedium beim Schneiden in ihrer Position gehalten werden. Wie bereits in Kapitel 2.5.3 beschrieben, können Einbettmethoden jedoch zur Mobilisierung von Papierkomponenten führen, was folglich zur Ermittlung falscher z-Verteilungen führen kann. Zusätzlich erschweren die Einbettmedien die Analysen, da sie hohe Anteile im Papiergefüge einnehmen und zu Matrixeffekten bei der Pyrolyse führen können. Daher müssten sie vor den Analysen idealerweise wieder entfernt werden, was bei großen Schnittserien neben einem hohen Aufwand auch eine weitere Fehlerquelle beinhaltet.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher Eis als Einbettmedium für die Ermittlung von z-Profilen von hydrophoben Papieradditiven verwendet werden. Für Eis als Einbettmedium spricht, dass Papier grundsätzlich hydrophil ist und sich gut benetzen lässt, sofern es nicht durch entsprechende Additive zu stark hydrophobiert wird. Wasser hat zudem den Vorteil, dass es sich leicht und rückstandslos entfernen lässt (Franke 1993). Der Nachteil ist die Dickenzunahme bei einer Benetzung (s. Kap. 2.5.3), die schon von Harders-Steinhäuser (1964) und Franke (1993) kritisch angemerkt wird. Diese Dickenzunahme muss daher technisch unterbunden werden. Hierfür soll eine massive Vorrichtung eingesetzt werden, die auf die Dicke des zu untersuchenden Papiers einstellbar ist, und die dimensionsstabile Eis-Einbettung ermöglicht. Für das Schneiden gefrorener Proben ist folglich ein Kryomikrotom nötig, damit die Eis-Einbettung beim Anfertigen der Schnitte erhalten bleibt (Franke 1993). Kryomikrotome werden insbesondere bei histologischen Untersuchungen eingesetzt (Lang 2013c). Das Schneiden der gefrorenen Proben findet in sogenannten Kryostaten, bei denen ein Rotationsmikrotom in einer Kühlkammer einbaut ist, bei Temperaturen von 0 °C bis –35 °C statt (Hyam 2010; Lang 2013c). Gefriermikrotome werden schon seit langem für die lichtmikroskopische Untersuchung von Papierquerschnitten eingesetzt (Harders-Steinhäuser 1964; Jayme und Harders-Steinhäuser 1953).

Als Variante und Ergänzung zur Einbettung mit Eis soll eine Vernetzung mit dem reaktiven Gas Glyoxal (Ethandial) zur Verfestigung der Papierstruktur geprüft werden. Dies schließt gegebenenfalls auch die Kombination von Vernetzung zur Immobilisierung von wasserlöslichen Komponenten und der nachfolgenden Eis-Einbettung für die Kryomikrotomie ein.

Daher soll in dieser Arbeit geprüft werden, ob Eis als Einbettmedium für die Ermittlung von artefaktfreien z-Profilen geeignet ist. Dies beinhaltet die Methodenentwicklungen für die Probenpräparation mittels dimensionsstabiler Eis-Einbettung und Kryomikrotomie. Zusätzlich soll die Entwicklung der Quantifizierungsmethoden der Additive in der komplexen Papiermatrix mittels analytischer Pyrolyse-GC/MS weiterentwickelt und für eine größere Zahl von Additiven etabliert werden. Untersucht werden dabei die z-Verteilungen von industriellen Papieren unterschiedlicher Sorten und Papieradditiven mit verschiedenen Einsatzzwecken und -mengen. Die verschiedenen Papiere einer Sorte unterscheiden sich dabei in geänderten Produktionsbedingungen, um so den Einfluss der Produktionsbedingungen auf die z-Profile ermitteln zu können.

3 Experimenteller Teil

3.1 Material

Die untersuchten Papiere und Additive wurden von den Industriepartnern zur Verfügung gestellt. Die genauen (Produkt-) Bezeichnungen und einige Daten dieser Materialien sind vertraulich und können daher nicht genannt werden. Sofern spezifische Daten für die Untersuchungen und Interpretationen relevant sind, werden sie anonymisiert dargestellt.

3.1.1 Papier

Untersucht werden verschiedene industriell hergestellte Papiere (Tab. 1). Es handelt sich überwiegend um beidseitig gestrichene grafische Papiere, einseitig gestrichene Etikettenpapiere und Durchschreibepapiere. Papiere einer Sorte unterscheiden sich in Modifikationen bei der Produktion wie z. B. beim Strich der Papiere oder im spezifischen Volumen des Basispapiers. Häufig wird ein Rohpapier für verschiedene Produkte einer Sorte eingesetzt.

Die Bezeichnung der Proben setzt sich aus dem untersuchten Additiv und einer fortlaufenden alphabetischen Bezeichnung für unterschiedliche Rohpapiere zusammen. Das Rohpapier erhält den Index Null (z. B. SB1-A0). Zu einem Rohpapier gehörige Produkte sind fortlaufend nummeriert (Tab. 1).

Bei den Papieren SB1-A1, -A2 und -B2 werden die beiden Additive SB-Latex 1 und AKD untersucht. Nur das dazugehörige Papier für die Kalibrierungen trägt die Additivkennung AKD (AKD-N0).

Für die Herstellung von Kalibrierproben werden in der Regel die Rohpapiere verwendet. Bei den Leimungsmitteln sind dies Laborblätter. Bei den ASA-Papieren ist das Laborblatt ASA-M0 aus demselben Zellstoff hergestellt wie die dazugehörigen Papiere. Bei AKD-N0 handelt es sich um ein Laborblatt aus reinem Sulfit-Zellstoff (Fichte). Die hergestellten Kalibrierproben sind in Kapitel 4.1.2.1 aufgeführt.

Tabelle 1: Untersuchte Papiere – wichtige Papiermerkmale und Bezeichnungen

| Bezeichnung | Aufbau/Art/ Sorte | Untersuchtes Additiv | Flächengewicht ¹⁾ [g/m ²] | Mittlere Dicke je Blatt [µm] | Ausführung, Modifikationen |
|-------------------------|-------------------|----------------------|---|---------------------------------|--------------------------------------|
| SB-Latex und AKD | | | | | |
| SB1-A0 | Rohpapier | AKD | – | – | Surface-Filling |
| SB1-A1 | Grafisches Papier | SB-Latex 1, AKD | 170 | 143,0; 141,5 142,7 | Beidseitiger Strich, Surface-Filling |
| SB1-A2 | Grafisches Papier | SB-Latex 1, AKD | 170 | 145,5 145,8 | Beidseitiger Strich, Surface-Filling |
| SB1-A3 | Grafisches Papier | SB-Latex 1 | 170 | 141,5 | Beidseitiger Strich, Pigmentierung |
| SB1-B0 | Rohpapier | AKD | – | – | Stärke |
| SB1-B1 | Grafisches Papier | SB-Latex 1 | 170 | 146,1 | Beidseitiger Strich, Stärke |
| SB1-B2 | Grafisches Papier | SB-Latex-1, AKD | 170 | 144,8 | Beidseitiger Strich, unbekannt |

Tabelle 1 (Fortsetzung): Untersuchte Papiere – wichtige Papiermerkmale und Bezeichnungen

| Bezeichnung | Aufbau/Art/Sorte | Untersuchtes Additiv | Flächengewicht¹⁾ [g/m²] | Mittlere Dicke³⁾ [µm] | Ausführung, Modifikationen |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|---|-----------------------------------|
| SB-Latex | | | | | |
| SB2-C0 | Rohpapier | – | 65 | – | Variante C |
| SB2-C1 | Grafisches Papier | SB-Latex 2 | 112 | 90,9 | Beidseitiger Strich |
| SB2-D0 | Rohpapier | – | 71 | | Variante D |
| SB2-D1 | Grafisches Papier | SB-Latex 2 | 115 | 84,0 | Beidseitiger Strich |
| SB2-E0 | Rohpapier | – | 60 | | Variante E |
| SB2-E1 | Grafisches Papier | SB-Latex 2 | 107 | 78,2 | Beidseitiger Strich |
| SB3-F0 | Rohpapier | – | – | – | ungestrichen |
| SB3-F1 | Etikettenpapier | SB-Latex 3 | 58 | 60,6 | Einseitiger Strich |
| SB3-G1 | Etikettenpapier | SB-Latex 3 | 58 | 56,3 | Einseitiger Strich |
| SB3-G2 | Etikettenpapier | SB-Latex 3 | 58 | 57,0 | Einseitiger Strich |
| SB3-H1 | Etikettenpapier | SB-Latex 3 | 47 | 47,2 47,1 | Einseitiger Strich |
| SB3-H2 | Etikettenpapier | SB-Latex 3 | 47 | 46,5 47,3 | Einseitiger Strich |
| SB3-J1 | Etikettenpapier | SB-Latex 3 | 47 | 43,4 | Einseitiger Strich |
| SB3-J2 | Etikettenpapier | SB-Latex 3 | 47 | 43,3 | Einseitiger Strich |
| SB4-K0 | Rohkarton | SB-Latex 4 | 296 | – | Ungestrichen |
| SB4-K1 | Faltschachtelkarton | SB-Latex 4 | 300 | 387,1 386,5 | Einseitiger Strich |
| Zink-Salicylat (ZS) | | | | | |
| ZS-L0 | Rohpapier | – | – | – | Beidseitiger Basisstrich |
| ZS-L1 | SD-Papier, Mittelblatt | ZS | 75 | 69,6 | Standardausführung |
| ZS-L2 | SD-Papier, Mittelblatt | ZS | 75 | 70,2 | Modifizierte Variante |
| Leimungsmittel ASA | | | | | |
| ASA-M0 | Laborblätter ²⁾ | ASA | – | – | ASA-frei |
| ASA-M1 | Muster 1 | ASA | 40 | 68,6 | 0,25% ASA |
| ASA-M2 | Muster 2 | ASA | 35 | 59,3 | 0,34% ASA |

Tabelle 1 (Fortsetzung): Untersuchte Papiere – wichtige Papiermerkmale und Bezeichnungen

| Bezeichnung | Aufbau/Art/ Sorte | Untersuchtes Additiv | Flächen-gewicht¹⁾ [g/m²] | Mittlere Dicke³⁾ [µm] | Ausführung, Modifikationen |
|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------|---|---|---|
| Leimungs- mittel AKD | | | | | |
| AKD-N0 | Laborblätter | – | – | – | Sulfit-Zellstoff |
| SB1-A1 | Grafisches Papier | SB-Latex 1, AKD | 170 | 143,0 141,5 142,7 | Beidseitiger Strich, Surface-Filling |
| SB1-A2 | Grafisches Papier | SB-Latex 1, AKD | 170 | 145,5 145,8 | Beidseitiger Strich, Surface-Filling |
| SB1-B2 | Grafisches Papier | SB-Latex-1, AKD | 170 | 144,8 | Beidseitiger Strich, unbekannt |
| Glyoxal | | | | | |
| GLX-T0 | Kopierpapier | Glyoxal | 80 | 102 | unbekannt |
| GLX-F0 | Rohpapier | SB-Latex 3, Glyoxal | – | – | ungestrichen |
| GLX-F1 | Etikettenpapier | SB-Latex 3, Glyoxal | 60 | 60,6 | einseitiger Strich |

¹⁾ Herstellerangabe; ²⁾ vom Hersteller; ³⁾ Mittlere Dicke je Blatt;

Für die Interpretation der Ergebnisse relevante Informationen zu den Papieren werden bei den Untersuchungsergebnissen ab Kapitel 4.2 beschrieben. Weitere Informationen sind im Anhang 7.1.1 zu finden.

3.1.2 Additive und andere Komponenten

Bei den untersuchten Additiven handelt es sich um industriell genutzte Bindemittel, Leimungsmittel, funktionelle Beschichtungen, die von den Papierherstellern zusammen mit den Papieren bereitgestellt wurden.

3.1.2.1 Bindemittel SB

Die vier Bindemittel werden bei den untersuchten Papieren im Strich der Papiere eingesetzt (Kap. 2.4.3.1.1). Es handelt sich bei den Latices um Copolymerisate aus Styrol und 1,3-Butadien, die als wässrige Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von etwa 50 % zur Verfügung gestellt wurden. SB-Latex 1 (SB1) ist ein carboxyliertes Styrol-Butadien (XSB). Von den anderen Latices (SB2, SB3 und SB4) liegen keine weiteren Informationen vor. Unterschiede zwischen verschiedenen Styrol-Butadien-Latices bestehen unter anderem im Mengenverhältnis von Styrol zu Butadien und der Polymerisierung.

3.1.2.1.1 Streichfarben und -komponenten zu SB1

Streichfarben, in denen Latex SB1 eingesetzt wird, sind wässrige Formulierungen bestehend aus Pigmenten (GCC), Bindemitteln und weiteren Additiven wie einem Verdicker auf Basis eines Acrylat-Copolymers) (s. a. Kap. 2.4.3). Es wurden verschiedene wässrige Pigment-Formulierungen ohne Bindemittelanteile bereitgestellt, um auf Basis dieser Pigment-Formulierungen Kalibrierproben mit definierten Bindemittelanteilen herstellen zu können (Kap. 4.1.2.1.2). Die Zusammensetzung dieser

Pigment-Formulierungen variiert für die unterschiedlichen Strichschichten Vorstrich AV, Deckstrich AD und Pigmentierung AP.

3.1.2.2 Farbentwickler ZS

Der Farbentwickler ist Bestandteil eines funktionellen Additivs (ZS) für die Oberflächenbeschichtung eines Selbstdurchschreibepapiers (Kap. 2.4.3.2.2). Die Komponente des Additivs fungiert als Farbentwickler auf der Farbnehmerseite. Es handelt sich dabei um ein Salicylsäurederivat (Zink-Salicylat, ZS). Kommt diese Komponente mit dem Farbbildner zusammen, erfolgt eine chemische Farbreaktion (s. Kap. 2.4.3.2.2). Das untersuchte Produkt enthält weitere Bestandteile wie ein Styrol- α -Methylstyrol-Copolymer und Polyvinylalkohol und hat einen Feststoffgehalt von circa 42 %.

3.1.2.3 Leimungsmittel ASA und AKD

Die Leimungsmittel Alkylketendimer (AKD) (Kap. 2.4.2.2.2) und Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA – Alkenyl Succinic Anhydride) (Kap. 2.4.2.2.3) werden in der Papiermasse eingesetzt, um das Papier zu hydrophobieren und die Bedruckbarkeit zu verbessern. Sie werden nur in geringen Massenanteilen eingesetzt. ASA wurde in unverdünnter Form (ölige Flüssigkeit) zur Verfügung gestellt. AKD liegt als wässrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von circa 26 % vor. Die Dispersion ist kationisch modifiziert enthält weitere Komponenten wie modifizierte Stärke und Polymere.

3.1.2.4 Glyoxal

Glyoxal (Ethandial) ist ein gasförmiges Agens, das zur Nassverfestigung eingesetzt wird (Kap. 2.4.2.1.4). In dieser Arbeit soll eine Verfestigung des Papiers sowie eine Fixierung der wasserlöslichen Komponenten erzielt werden. Es wird in Form des Glyoxal-Trimer (Dihydrat) eingesetzt, um daraus monomeres Glyoxal in gasförmiger Form selbst herzustellen (Kap. 3.3.1.3).

3.2 Physikalische Eigenschaften

3.2.1 Feststoffbestimmung, Trockengehalt

Die Bestimmung des Trockengehalts von Papier und Additiven erfolgt im Rahmen der Herstellung der Kalibrierproben.

3.2.1.1 Trockengehalt von Papier

Die Ermittlung des Trockengehalts der Papiere wird in Anlehnung an [TAPPI T 412 om-02](#) bzw. [DIN EN ISO 638:2009-01](#) durchgeführt. Die Papiere werden bei 105 °C über Nacht im Trockenschrank getrocknet, dabei liegt die verwendete Probenmenge bei etwa 0,3–0,5 g. Für die Bestimmung werden überwiegend Zuschnittreste bei der Herstellung der Kalibrierproben verwendet.

3.2.1.2 Trockengehalt von Latex und anderen Additiven in wässrigen Medien

Die Bestimmung des Trockengehalts der Additive wird in Anlehnung an [SCAN-P 61-88](#) durchgeführt. Statt exakt 2 Stunden bei 115 °C werden die Additive bei 105 °C über Nacht in kleinen Aluschalen (28 ml) getrocknet. In der Regel liegt die Einwaage bei >1 g (atro).

3.2.2 Verwendete Waagen

Es kommen verschiedene Analysenwaagen der Typen AE160/AE200/AE260 Delta Range (Mettler-Toledo) zum Einsatz. Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch die maximale Traglast. Die Auflösung und Reproduzierbarkeit (Standardabweichung) liegen bei allen Waagen bei 0,1 mg. Bei Analysenwaage AE260 gelten diese Angaben im Wägebereich bis 60 g. Nur in wenigen Ausnahmefällen wird die Waage AG245 (Mettler-Toledo) mit einer Wiederholbarkeit von 0,1 mg bzw. von 0,02 mg im Feinbereich eingesetzt.

Für die Probenvorbereitung der Pyrolyse-Analysenproben (Kapitel 3.4.1.2) wird eine Ultramikrowaage von Mettler Toledo XPU2 eingesetzt. Die Waage hat eine Auflösung von 0,1 µg und eine Wiederholbarkeit bei Höchstlast (2,1 g) von 0,25 µg.

3.2.3 Bestimmung der Papierdicke

Die Bestimmung der Papierdicke wird gemäß Norm durchgeführt mit einem: „Mikrometer mit Belastungsgewicht, versehen mit zwei ebenen parallelen runden Druckflächen, zwischen die das Papier oder die Pappe für die Messung gelegt wird.“ (DIN EN ISO 534:2012-02).

Bei der ermittelten Dicke handelt es sich um die Einzelblattdicke nach DIN EN ISO 534:2012-02. Methodenbedingt findet durch den Anpressdruck bei der Dickenmessung eine Kompression der Probe statt. Abweichend von der aktuellen Norm wird die Dickenmessung im Sinne einer geringeren Kompression der Probe mit einem Anpressdruck von 50 kPa durchgeführt, wie er in DIN EN 20534:1993-10 und TAPPI T 411 om-05 beschrieben ist. Verwendet wird ein Universal Dickenmesser (Frank PTI GmbH, Typ F16502).

Die Anzeigegenauigkeit/Auflösung des Dickenmessgerätes beträgt 1 µm. Die Messgenauigkeit wird mit ±3 µm angegeben. Die Kalibrierung des Gerätes zeigte bei der Inbetriebnahme im Messbereich 0-500 µm eine höhere Wiederholungsgenauigkeit (Tab. 2).

Tabelle 2: FRANK-PTI Universal Dickenmesser, Werte aus Inbetriebnahme-Messprotokoll (FRANK-PTI 2006)

| Soll [µm] | Ist 1 [µm] | Ist 2 [µm] | Ist 3 [µm] | SD [µm] |
|--------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0.00 |
| 100 | 100 | 99 | 99 | 0.47 |
| 200 | 200 | 199 | 200 | 0.47 |
| 300 | 300 | 299 | 300 | 0.47 |
| 400 | 400 | 399 | 400 | 0.47 |
| 500 | 501 | 500 | 500 | 0.50 |

Die Dickenmessungen werden an konditioniertem Probenmaterial durchgeführt. Das Klima weicht mit 23 °C und 55 % Luftfeuchtigkeit vom Normklima nach DIN EN 20187:1993-11 und TAPPI T 402 sp-03 ab.

3.2.4 Papierprüfung

Die Evaluierung der in Kapitel 3.3.1.3 beschriebene Behandlung der Papiere mit Glyoxal erfolgt vergleichend über die Ermittlung der Veränderung der Festigkeiten und der optischen Eigenschaften der Papiere.

3.2.4.1 Festigkeitsmessungen

Die Festigkeitsmessungen für die Ermittlung der Berst- und Zugfestigkeit werden mit einem Berstdruckprüfgerät und einer Zugprüfmaschine (FRANK-PTI, Birkenau) entsprechend der Normen DIN EN ISO 1924-2:2009-05 und DIN EN ISO 2758:2003-11 durchgeführt.

3.2.4.2 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften werden mit dem Spektralphotometer Prüfgerät ELREPHO 450X (Datacolor, Rotkreuz, Schweiz) bestimmt. Die Ermittlung des Weißgrads, der Opazität sowie der Transparenz, der Lichtstreuungs- und Absorptions-Koeffizienten und der Farbveränderung

(Farbenraum (CIE L*a*b*)) orientieren sich an [DIN 53147:1993-01](#); [DIN 53145-1:2000-03](#); [DIN 53145-2:2000-03](#); [DIN 53146:2000-04](#); [DIN 6174:2007-10](#); [DIN 54500:2008-09](#). Die Prüfparameter sind Lichtart D65, Betrachtungswinkel 10°. Die Weißgrad-Bestimmung erfolgt mit der Schwerpunktwellenlänge 457 nm. Die Messungen werden mit und ohne UV-Filter durchgeführt.

3.3 Probenherstellung durch Spalttechniken

Den Schwerpunkt der Untersuchungen bildet neben der Analytik die Probenpräparation mittels Kryomikrotomie. Als alternative Methode wird das schichtweise Abfräsen mit dem Surface-Grinder in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Die Fräsungen wurden an der TU Dresden durchgeführt. Die Entwicklung und Optimierung der Methoden der Probenvorbereitung wird in Kapitel 4.1.1 eingehend erläutert.

3.3.1 Mikrotomie

Mikrotome werden in der Regel zur Anfertigung dünner Schnitte für mikroskopische Untersuchungen verwendet (s. a. Kap. 2.5). Bei der Bezeichnung „dünne Schnitte“ handelt es sich hier um einen allgemeingebäuchlichen/umschreibenden Begriff, der Mikrotomschnitte beschreibt (Kap. 2.5.5.1.2). Beim Schneiden von dünnen Proben hängt die erzielbare Schnittgüte von der Festigkeit/Stabilität des Probenmaterials ab, da die Mikrotomklinge beim Schneiden Druck auf die Probe ausübt. Ist das Probenmaterial zu instabil, wird es dabei deformiert/komprimiert oder im schlimmsten Fall zerstört. Dünne Schnitte benötigen daher ein durch Einbettung verfestigtes Material ([Franke 1993](#); [Lang 2013a, 2013c](#); [Wood 1959](#)). Bei der Kryomikrotomie werden gefrorene Proben geschnitten, als Einbettmedium dient in der Regel das in den Proben enthaltene Wasser.

3.3.1.1 Kryomikrotomie

Das verwendete Kryomikrotom (Kryostat) ist vom Funktionsprinzip ein Rotationsmikrotom, das in eine Kühlkammer eingebaut ist. Das Schneiden wird bei Temperaturen deutlich unter 0 °C durchgeführt. Bei dem verwendeten Kryostaten (Microm HM 550 OP) können das Objekt (+10 °C bis -50 °C) und der Arbeitsraum (-10 °C bis -35 °C) separat temperiert werden.

Im Bereich der Feinschnittdicke (1–100 µm) liegt die Auflösung im gewählten Arbeitsbereich (1-10 µm) bei 1 µm. Das Gerät verfügt u. a. über einen Schnittzähler, der für die Zuordnung der Schnitte genutzt wird.

3.3.1.1.1 Mikrotomeinstellungen

Das Schneiden der Proben erfolgt bei minus 20 °C Kammer- und Objekt-Temperatur. Es werden gehärtete Einwegklingen mit einem Facettenwinkel von 34° (Niedrigprofil-/Schmalbandklingen z. B. Thermo Scientific MX35 ultra) verwendet, der Antrieb erfolgt manuell. Der am Einwegklingenträger eingestellte Freiwinkel beträgt in der Regel 6° bzw. 10°.

Die Fixierung der Schneidunterlage aus Lindenholz (20 x 20 mm²) auf dem Probenteller (Durchmesser 40 mm) erfolgt mittels handelsüblicher wasserlöslicher Kryo-Einbettmedien (Tissue-Tek™ O.C.T. Compound).

Für die Untersuchungen wird ein Vorschub (eingestellte Schnittdicke) von 3 µm eingestellt. Um die Anzahl der Schnitte bei sehr dicken Proben zu reduzieren, wird wie dem untersuchten Karton (Kap. 4.2.4) ein Vorschub von 5 µm gewählt, oder es wird im Bereich der Oberseite mit 3 µm Vorschub gearbeitet und ab etwa 25 % der Kartondicke auf 10 µm Vorschub umgestellt. Bei dem angegebenen Vorschub von 3 µm bzw. 10 µm handelt es sich um die Einstellung über den Feintrieb am Mikrotomvorschub.

3.3.1.2 Einbettung für Kryomikrotomie

Bei den Proben, die mittels Kryomikrotom präpariert werden sollen, handelt es sich um lufttrockenes Papier. Eine Verfestigung nur durch ein Einfrieren tritt daher nicht ein. Eine geeignete Einbettung muss das Papiergefüge soweit verfestigen, dass es nicht zu Artefakten durch die Probenpräparation kommen kann (Franke 1993). Zu diesem Zweck wird die Papierprobe mit Wasser benetzt, um eine Eis-Einbettung zu ermöglichen. Die in Eis eingebettete Probe wird auf einen Holzklötz aufgefroren, der zuvor im Mikrotom abgerichtet wurde. Über das Abrichten des Holzklötzes werden Schneidenebene und Holzoberfläche planparallel aufeinander ausgerichtet (Browning und Isenberg 1955; Mack 1959; Mack und Kleu 1956; Odermatt et al. 2005a; Odermatt et al. 2007; Wood 1959).

Wie in Kapitel 2.5.5.1.2 beschrieben, tritt eine Dickenzunahme bei der Benetzung des Papiers ein. Das dimensionsstabile Einbetten der Probe in Eis geschieht daher mit Hilfe von speziellen Einspannvorrichtungen aus Edelstahl (Kap. 4.1.1.2.1 und 4.1.1.2.2). Diese sollen eine Dickenzunahme bei der Benetzung des Papiers mit Wasser verhindern. Erst nach dem Gefrieren der Probe wird diese aus der Vorrichtung genommen und dann auf den abgerichteten Holzklötz aufgefroren.

Es kommen zwei unterschiedliche Vorrichtungen zum Einsatz. Die erste Vorrichtung zum dimensionsstabilen Einbetten der Probe in Eis wird in Kapitel 4.1.1.2.1 beschrieben. Im Laufe der Arbeiten kommt die neu entwickelte Vorrichtung 2 zum Einsatz (s. Kap. 4.1.1.2.2). Diese kann in 1 µm-Schritten auf Papierdicken von 1 µm bis 499 µm eingestellt werden.

3.3.1.2.1 Einbettungsvorgang

Die Vorrichtung wird entsprechend der Probendicke vorbereitet: Bei Vorrichtung 1 wird eine entsprechende Schablone in Probendicke eingelegt, bei Vorrichtung 2 erfolgt die Einstellung über die einzulegenden Endmaße definierter Dicke als Abstandhalter.

Die ausgewählte Papierprobe wird mit der Schere auf ca. 10 mm x 10 mm zugeschnitten und in die Einbettvorrichtung eingelegt. Seitlich wird deionisiertes Wasser an den Probenspalt, in dem sich die Probe befindet, appliziert. Nach einer probenabhängigen Wartezeit von zum Beispiel 10 min wird überschüssiges Wasser entfernt und die Vorrichtung mit Flüssigstickstoff (ca. 1,5–2 min) gekühlt.

Die gefrorene Probe wird in den Kryostaten überführt und auf den abgerichteten Holzklötz aufgefroren und anschließend mit dem Mikrotom geschnitten.

3.3.1.2.2 Nachbehandlung der Schnitte

Die Mikrotomschnitte werden in tiefgekühlte Probenbehälter überführt und die Behälter geschlossen. Die Schnitte werden im Anschluss in offenen Probenbehältern über Trockenmittel über Nacht getrocknet.

3.3.1.3 Verfestigen der Papierstruktur durch Glyoxal

Papier kann, wie in Kapitel 2.4.2.1.4 beschrieben, mit Aldehyden wie Glyoxal verfestigt werden. Zusätzlich zur Einbettung mit Eis wird eine Vernetzung mit dem reaktiven Gas Glyoxal (Ethandial) zur Immobilisierung von löslichen Papierkomponenten und zu Verfestigung der Papierstruktur untersucht. Hierbei werden Papiere mit Glyoxal begast.

Die Versuche werden über optische und physikalische Kennwerte evaluiert. Die Steigerung der Verfestigung wird über Festigkeitsmessungen untersucht (s. Kap. 3.2.4.1). Zusätzlich werden die Dickenänderung (s. Kap. 3.2.2) sowie die Massenzunahme erfasst und die optischen Eigenschaften bestimmt (s. a. Kap. 3.2.4.2).

Für die Begasung von Papierbögen (Format A6) wird ein Versuchsaufbau genutzt, bei dem eine definierte Imprägnierzeit eingestellt werden kann. Bei den Versuchen werden insbesondere Dauer der Imprägnierung und die eingesetzten Mengen der Chemikalien variiert.

Der entwickelte Versuchsaufbau ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Apparatur besteht aus einem 250 ml Dreihals-Rundkolben, in dem das gasförmige Glyoxal in Anlehnung an [Harries und Temme \(1907\)](#) über Vakuumdestillation erzeugt wird. Der Kolben ist in der Mitte gasdicht mit einem Glas-Flügelrührer mit Rührverschluss ausgestattet. Über ein Ventil kann der Kolben belüftet werden. Über einen Tropfenfänger (nach Stutzer) und einen Schlauch wird das Glyoxal vom Kolben in das Probengefäß geleitet. Das Probengefäß für die Begasung der Probe ist ein Wittschen Topf (2000 ml), ein zylindrisches Glasgefäß mit einem 4-Hals-Schliffdeckel ([Ortanderl 2005](#)). Ein Hals dient als Einlass, ein weiterer als Auslass. Der mittlere Hals ist mit einem halbhohlen Glasstopfen verschlossen, der mit einem Korkstopfen versehen ist. Die Probenblätter (ca. DIN A6) stehen aufrecht in einer Klemmvorrichtung, deutlich kleinere Formate können über den Korken am Deckel aufgehängt werden. Der Auslass ist über zwei Waschflaschen mit einer Vakuumpumpe verbunden, um das System evakuieren zu können. Zwischen dem Probengefäß und den Waschflaschen befinden sich Ventile.



Abbildung 6: Versuchsaufbau Glyoxal-Imprägnierung vor Versuchsbeginn.

Ablauf der Glyoxal-Behandlung von Papier:

Die Papierproben werden je nach Größe (z. B. DIN A6) entweder aufrecht in eine Halterung am Boden des Probengefäßes gestellt oder am Deckel des Gefäßes aufgehängt. Dann wird die gesamte Apparatur auf circa 80 mbar evakuiert und das Ventil am Deckel des Probengefäßes zur Waschflasche geschlossen. Im evakuierten Rundkolben wird unter Rühren ein Gemisch aus Phosphor-(V)-Oxid und Glyoxal-Trimer Dihydrat über einem Gasbrenner erhitzt, bis sich das Reaktionsgemisch dunkel verfärbt. Das Gemisch besteht aus 1 Teil Glyoxal-Trimer und 2 Teilen Phosphor-(V)-Oxid. Das entstehende gasförmige Glyoxal (Ethandial) mit charakteristisch gelb-grüner Farbe strömt in das Probengefäß.

Nach der gewünschten Imprägnierzeit wird der Versuch durch Absaugen des Gases über die mit Wasser gefüllten Waschflaschen beendet.

Nach der Entnahme aus dem Gefäß werden die Probenblätter gewogen, 30 min bei 45 °C „getrocknet“ und nochmals gewogen. Ein zweiter „Trocknungsschritt“ erfolgt für 30 min bei 105 °C. Die Papieruntersuchungen folgen nach diesem Schritt.

3.3.2 Fräsen

3.3.2.1 Surface-Grinder

Der Surface-Grinder fräst schichtweise Material von der Oberfläche eines Papierstreifens ab. Das verwendete Gerät der TU Dresden arbeitet nach dem Prinzip wie die Surface-Grinder, die bei [Hattula und Aschan \(1978\)](#), [Kenttä und Juvonen \(2000\)](#) und [Mattila et al. \(2003\)](#) beschrieben sind. Das Gerät besitzt neben anderen Modifikationen aber zusätzlich die Möglichkeit einer Absaugvorrichtung, um das abgefräste Material für eine spätere Analyse aufzufangen ([Wurdinger 2011](#)). Außerdem können Papierstreifen bis 4 cm Breite und 51 cm Länge eingespannt werden. Die konstruktive Schichtdickenauflösung dieses Surface-Grinders beträgt 1 µm. Für die Untersuchungen des Frässtaubs werden verschiedene Fräsdicken eingestellt: 2 µm und 6 µm (ab 30 µm Frästiefe) sowie 3 µm und 5 µm.

Für die Fräsung wird der Papierstreifen direkt auf die Trägerscheibe des Surface-Grinders gespannt. Da der Reststreifen mit jeder Fräsung dünner wird, nimmt die Festigkeit des Reststreifens ab. Da bei der Fräsung hohe Kräfte auf den Papierstreifen wirken, erfolgen diese daher bis zu einer vom Papier abhängigen Restdicke – idealerweise jedoch mindestens bis zur Mitte. Für vollständige Profile müssen diese mit Fräsbeginn von Ober- und Unterseite zusammengesetzt werden.

3.4 Analytik

Die Analysenproben, die mittels definierter Spalttechniken (Mikrotom und Surface-Grinder) hergestellt werden, bestehen aus der Fasermatrix, den enthaltenen Additiven und teilweise aus anorganischen Füllstoffen bzw. Streichfarbepigmenten. Sie stellen folglich eine komplexe Mischung verschiedener Komponenten dar, die zeitgleich mittels Pyrolyse-GC-MS analysiert werden.

Auf die Kombination der Analysetechnik Py-GC/MS für die Analyse organischer Papierkomponenten mit einer entsprechender Probenvorbereitung zur Ermittlung von z-Verteilungen wird in Kapitel 2.5.5.1.2 eingegangen. Die Entwicklung und Optimierung der analytischen Methoden werden in Kapitel 4.1.2 eingehend erläutert.

3.4.1 Pyrolyse-GC/MS

Die Analytik wird mit einer Gerätekopplung aus einem Pyrolysesystem (Py), einem Gaschromatographen (GC) und einem massenselektiven Detektor (MS) durchgeführt (Kap. 2.5.5.1). Das Pyrolysesystem besteht aus einem automatischen Probengeber AS-1020E für 48 Messtiegel und integriertem Ofenpyrolysatoren PY-2020iD der Firma Frontier Lab Ltd. Der Pyrolysatoren ist mit einem Gaschromatographen des Typs 6890N und einem Quadrupol-Massenspektrometer des Typs 5973N der Firma Agilent Technologies Inc. gekoppelt.

3.4.1.1 Analyseparameter

Die hier beschriebenen Analyseparameter stellen den Ausgangspunkt für die Untersuchungen dar. Die Anpassung der Parameter für unterschiedliche Proben wird im Kapiteln 4.1.2 beschrieben.

3.4.1.1.1 Pyrolyse (Py)

Die Pyrolysen werden standardmäßig bei 500 °C durchgeführt. Abweichende Pyrolysetemperaturen werden an entsprechender Stelle beschrieben. Das Interface der Pyrolyseeinheit ist auf 360 °C eingestellt.

3.4.1.1.2 Gaschromatograph (GC)

Der Hochtemperatur-Injektor (SIM GmbH) des GC (Agilent 6890N) hat bei allen Analysen eine Temperatur von 320 °C. Im Standard-Temperaturprogramm des GC-Ofens werden folgende Einstellungen verwendet: 4 min Haltezeit bei 45 °C, aufheizen mit 5 °C/min bis 320 °C, 15 min Haltezeit bei 320 °C. Die standardmäßige Spliteinstellung ist 30:1. Der Fluss des Trägergasstroms (Helium) in der Trennsäule beträgt bei allen Messungen 1 ml/min (constant flow). Die verwendeten Trennsäulen sind ZB-5 Kapillarsäulen (Phenomenex, Typ 7HG-G002-11: 30 m x 0,25 mm, df: 0,25 µm). Das beschriebene Temperaturprogramm und die Spliteinstellungen werden im Laufe der Arbeiten für die jeweiligen Fragestellungen und Proben angepasst und optimiert. Diese Parameter werden jeweils im Kapitel 4.1.2.2 aufgeführt.

3.4.1.1.3 Massenspektrometer (MS)

Zur Detektion wird ein Agilent 5973N MSD verwendet. Die Temperatur der Transferline zum MS beträgt analog zur Injektortemperatur 320 °C, nur bei den ersten Analysen war eine Temperatur von 280 °C eingestellt. Die Energie der Elektronenstoßionisation beträgt 70 eV, die Temperaturen von Ionenquelle und Quadrupol liegen bei 230 °C und 150 °C. Die Analysen der Referenzen, die Vergleichsmessungen von Additiv und Matrix für die Ermittlung der spezifischen Peaks, werden im TIC-Mode (Total Ion Count) durchgeführt. Die Detektion erfolgt im Scan-Bereich m/z 15-550 und einem Threshold von 150. Die Detektion der Quantifizierungsmessungen erfolgt im SIM-Mode (Selective Ion Monitoring) mit probenspezifisch angepassten Zeitfenstern für die selektierten Massenspuren.

3.4.1.2 Probenvorbereitung

Das zu analysierende Probenmaterial wird mittels Ultramikrowaage (s. a. Kap. 3.2.2) direkt in Pyrolysetiegel (PY1-EC80F, 80 µl, Edelstahl, Frontier Lab) eingewogen.

Die Präparation des Probenmaterials wird auf einer gereinigten Keramikfliese durchgeführt:

- Gemahlenes, pulverförmiges Probenmaterial wird mittels Mikrospatel direkt vom Probengefäß in den Tiegel überführt.
- Festes, nicht pulverförmiges Material wird mit Pinzette und Skalpell präpariert und in den Tiegel überführt.
- Mikrotomschnitte werden mittels Präzisionspinzetten auf einer Keramikfliese präpariert. Partikel, die nicht mit einer Pinzette aufgenommen werden können, werden mittels Haarpinsel (Kunststoffborsten) aufgenommen und in den Tiegel überführt.

Die Einwaagen bei Messungen für die Ermittlung von Analyseparametern liegen je nach Probe und Analyseziel bei bis zu 125 µg. Bei Quantifizierungsproben wird innerhalb einer Analysesequenz eine möglichst einheitliche Einwaage von z. B. 60,0 µg ± 2,0 µg angestrebt.

3.4.1.2.1 Repräsentatives Probenmaterial

Die Probenmenge ist bei der verwendeten Analyseverfahren sehr gering und beträgt bei Papierproben von 60 µg bzw. 100-120 µg und bei Additiven 3-50 µg. Soll die analysierte Teilprobe/Probenmenge wie bei den Kalibrierproben die gesamte Probe repräsentieren, ist aufgrund der geringen Probenmenge der Py-GC/MS insbesondere dann die Homogenisierung der Probe mittels Mahlung erforderlich, wenn

davon ausgegangen werden muss, dass keine gleichmäßige Verteilung der zu analysierenden Komponenten vorliegt (s. a. Kap. 2.5.5.1.1).

3.4.1.2.2 Homogenisierung

Die Mahlung von Papier und Karton/Pappe stellt ein geeignetes Verfahren dar, ein ausreichend homogenes Pulver zu erzeugen, sodass auch eine Probenmenge von 60–120 µg repräsentativ für die gesamte Probe und für die Einwaage in Pyrolysetiegel geeignet ist (s. a. Kap. 2.5.5.1.1). Eine ausreichende Homogenisierung führt auch bei geringen Einwaagen zu reproduzierbaren Chromatogrammen. Bei der Herstellung von Kalibrierproben (Kapitel 3.4.1.3.1) ist die Homogenisierung erforderlich. Sie ist ein entscheidender Faktor bei der Herstellung von Kalibrierproben, indem sie eine nicht gleichmäßige Applikation des Additivs auf die Matrix ausgleicht und so eine gute Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse ermöglicht. Die Homogenisierung oder Zerkleinerung von elastischem Material ist aufgrund der Zufuhr von Mahlenergie mit vielen Mühlen nur bedingt möglich. Weiches oder elastisches Material wie Latices lassen sich während der Mahlung nicht zerkleinern oder erweichen. Bei einer Kryomahlung werden diese Materialien versprödet bzw. die Elastizität wird reduziert, denn die Mahlung findet unter tiefkalten Bedingungen statt. Zusätzlich wird bei der Mahlung entstehende Wärme abgeführt. Diese Art der Mahlung zur Herstellung homogener Papierproben für die analytische Pyrolyse wird auch von [Ishida et al. \(1994b\)](#) und [Yano et al. \(1992\)](#) verwendet.

Zur Homogenisierung/Mahlung der in dieser Arbeit beschriebenen Proben wird die Kryomühle Spex CertiPrep 6750 Freezer/Mill eingesetzt. Dabei wird die Probe über den Mahlbehälter vor und während der Mahlung mit Flüssigstickstoff gekühlt. Es wird eine Mahlgarnitur mit einem Mahlzylinder aus Polycarbonat verwendet. Es wird folgendes Mahlprogramm eingestellt: 10 min Vorkühlen, 2 min Mahlen pro Mahlzyklus, 1 min Kühlen zwischen den Mahlungen und drei Mahlzyklen mit einer Mahlfrequenzeinstellung von 10 (Rate).

3.4.1.3 Quantifizierungsmethode

Für die Entwicklung der Methoden zur Quantifizierung der Papierkomponenten sind mehrere Schritte erforderlich, die prinzipiell für jeden Probentyp angewendet werden (s. Kap. 4.1.2.2):

Zuerst werden die Referenzen, d. h. die Additiv-freie Papiermatrix (Rohpapier, blau) und Additiv (grün), mittels Pyrolyse-GC/MS einzeln analysiert (Abb. 7). Aus diesen Vergleichsmessungen werden die Peaks ermittelt, die spezifisch für den Analyten (Additiv) sind und nicht der Papiermatrix oder anderen Papierkomponenten zugeordnet werden können. Dabei kann ein solches spezifisches Abbauprodukt in der Gaschromatographie zeitgleich mit einem Pyrolyseprodukt der Papiermatrix eluieren ([Odermatt et al. 1998](#)). Auch deswegen werden statt des TIC-Signals der identifizierten spezifischen Peaks aus den Massenspektren nur einzelne Massenspuren (Ionen) verwendet. Für die Auswahl dieser Massenspuren werden die Massenspektren der Peaks mit den Spektren der Matrix abgeglichen und in der Regel mehrere spezifische Schlüsselionen (Massenspuren) ausgewählt ([Odermatt et al. 1998](#); [Odermatt et al. 2003a](#); [Sparkman et al. 2011b](#)). Die selektierten Ionen werden dann zur Quantifizierung verwendet. Die Peakflächen dieser Schlüsselionen repräsentieren den Gehalt der zu quantifizierenden Komponente ([Sparkman et al. 2011b](#)). Diese Peakflächen werden über eine externe Kalibrierung mit den Gehalten dieser Komponente korreliert, da sich mit hoher Wahrscheinlichkeit interne Standards bei der Pyrolyse anders als die zu analysierenden Additive verhalten würden ([Odermatt et al. 2003a](#); [Odermatt et al. 2005b](#)). Für die externe Kalibrierung werden Kalibrierproben aus der Papiermatrix und der zu quantifizierenden Komponente mit definierten Gehalten hergestellt (Kap. 3.4.1.3.1). Die gewählten Gehalte sollten dabei den gesamten zu erwartenden Konzentrationsbereich abdecken.

Die zu quantifizierenden Proben und Kalibrierproben werden mit PY-GC/MS bei 500 °C Pyrolysetemperatur und angepassten GC/MS-Bedingungen analysiert. Diese Quantifizierungs-Messungen werden wegen einer höheren Sensitivität und Selektivität im SIM (Selective Ion Monitoring) durchgeführt (Budzikiewicz und Schäfer 2012; Gross 2013; Hübschmann 2015e; Odermatt et al. 1998; Sparkman et al. 2011a; Sparkman et al. 2011b). Die selektierten Schlüsselionen der ausgewählten Additiv-Peaks werden in an die Elutionszeit angepassten Zeitfenstern detektiert. Da nur selektierte Ionen in den Zeitfenstern detektiert werden, kann dadurch in der Regel der Einfluss zeitgleich eluierender Substanzen ausgeschlossen werden. Ist dies nicht der Fall, müssen andere Massenspuren gewählt werden.

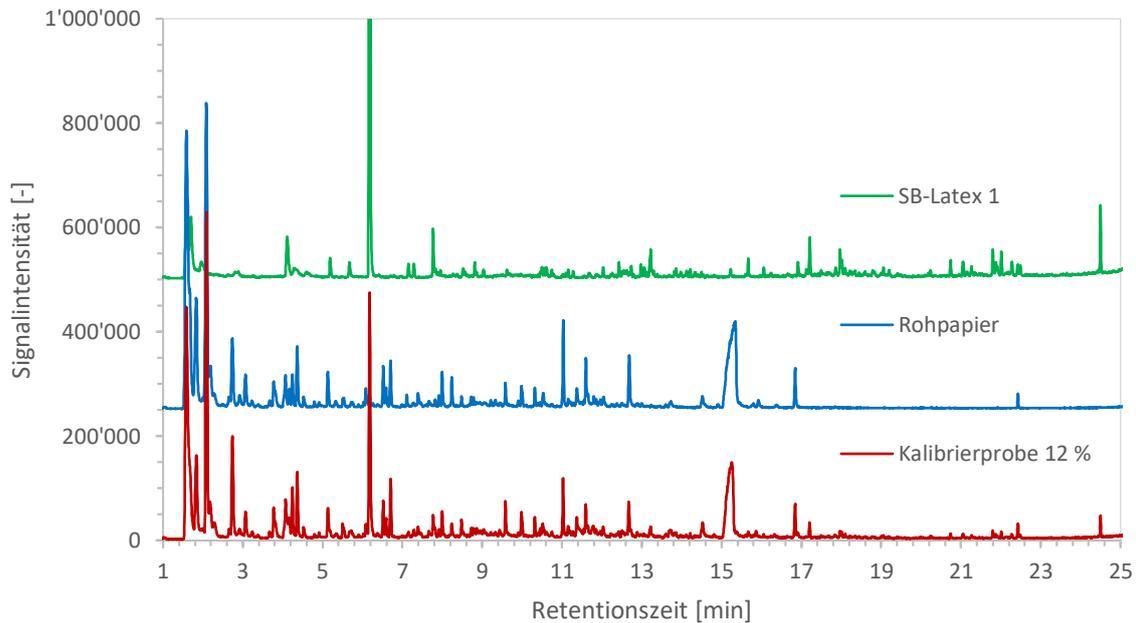


Abbildung 7: Pyrogramme einer Kalibrierprobe (SB1-B0-Kal-6) und der Referenzen Rohpapier (SB-A0) und SB-Latex (SB1). Die Chromatogramme SB-Latex 1 und Rohpapier sind mit einem Offset dargestellt.

3.4.1.3.1 Externe Kalibrierung

Die Quantifizierung erfolgt mittels externer Kalibrierungen (Gross 2013; Hübschmann 2015c; Sparkman et al. 2011b). Hierbei werden zusätzlich zu den Analysenproben die entsprechenden Kalibrierproben (Proben mit bekannten/definierten Additivgehalten) analysiert. Für jede Kombination aus Additiv und Matrix wird eine Quantifizierungsmethode entwickelt. Diese Entwicklungen werden in Kap. 4.1.2 eingehend dargestellt.

Die übliche Vorgehensweise zur Herstellung der Kalibrierproben orientiert sich an einer vielfach beschriebenen Methodik (Ishida et al. 1994a; Ishida et al. 1994b; Odermatt et al. 2003a; Odermatt et al. 2005b). Sie besteht aus der Herstellung definierter Lösungen/Dispersionen (10 ml) unterschiedlicher Additiv-Konzentrationen, dem Auftragen einer definierten Additiv-Menge über ein spezifisches Volumen (150 µl) dieser Lösungen/Dispersionen mittels Mikroliterspritze auf die Papiermatrix (150 mg), dem Trocknen der Proben und der Homogenisierung (Kap. 3.4.1.2.2) der Kalibrierproben. Kalibrierproben, deren Matrix nicht aus Papier besteht, wie die Pigment-Formulierungen (Kap. 3.1.2.1.1), werden im vorgesehenen Mischungsverhältnis in Teflonschalen gemischt, getrocknet und homogenisiert. Ein Set von Kalibrierproben unterschiedlicher Additivgehalte, wird im Folgenden auch Kalibrierreihe genannt.

3.4.1.3.2 Quantifizierungsmessungen

Die Analysesequenzen beginnen und enden jeweils mit den ausgewählten Kalibrierproben einer Kalibriereihe. Diese werden dabei blockweise gemessen. Innerhalb der „Kalibrierblöcke“ werden die Kalibrierproben unsortiert analysiert, d. h. nicht mit auf- oder absteigenden Additivgehalten.

Zwischen den Kalibrierblöcken werden die präparierten Proben gemessen. Anfangs sind die Proben ebenfalls randomisiert gemessen worden. Da Pyrolysetiegel nicht beschriftet werden können, ist dieses Vorgehensweise zur Bestückung des Probengebers (Abb. 8) fehleranfällig. Daher wird diese Vorgehensweise nicht weitergeführt, d. h. die Bestückung und Analyse der Proben erfolgt in der Reihenfolge der Mikrotomschnitte.

In der Regel wird der Probengeber vollständig mit Tiegeln bestückt. Auf Messungen ohne Probe (Leermessungen/Blanks) wird zugunsten der Ausnutzung der verfügbaren Positionen im Teller des Probengebers weitgehend verzichtet. In regelmäßigen Abständen zwischen den Quantifizierungsproben wird zur Qualitätskontrolle eine ausgewählte Kalibrierprobe gemessen.



Abbildung 8: Teilweise bestückter Probenteller (Pos. 2-20) des automatischen Probengebers mit 48 Positionen (hier ohne Abdeckung).

3.5 Daten/Auswertung

3.5.1 Auswertung der GC/MS-Daten

Zur Auswertung der GC/MS-Daten wird die Auswertungssoftware der MSD Chemstation (Agilent) der Versionsreihen D.00 bis E.02 verwendet. Die Identifikation einzelner Peaks wird mittels eines Abgleiches mit einer hauseigenen Massenspektren-Datenbank für holzstämmige Pyrolyseprodukte und kommerziellen Massenspektren-Datenbanken NIST und Wiley sowie Literaturinformationen durchgeführt. Die spezifische Analyse der GC/MS-Daten erfolgt in Kombination der Chemstation mit verschiedenen Modulen der MS-SIM-Tools (Version 1.0.4). Die MS-SIM-Tools werden zur Auswertung von GC/MS-Daten auf Ebene der detektierten Massenspuren (Ionen) genutzt.

3.5.1.1 MS-SIM-Tools: FSI-Modul

Das Modul FSI (Find Significant Ions) wird für den Vergleich von Chromatogrammen verwendet, um die signifikanten bzw. für das Additiv spezifischen Ionen (Massenspuren) zu ermitteln (Abb. 9). Dabei wird von der Software anhand verschiedener Parameter im Ergebnisreport der Chemstation geprüft,

welche Massenspuren des Additivs Peaks aufweisen, die nicht oder nur bis zu einer bestimmten Überlagerungsgrad bei der Matrix zu finden sind. Das Ergebnis dieses Abgleichs ist eine Liste mit Massenspuren (Ionen), die in den anderen Modulen genutzt werden kann.

| ID | Ion | Ret-Zeit | Fläche | Info | Startzeit | Endzeit | Weite | Typ |
|-------------------------------------|-----|----------|--------|-----------|-----------|---------|-------|-----|
| <input checked="" type="checkbox"/> | 14 | 51 | 8.28 | 23256704 | 8.19 | 8.60 | 0.06 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 15 | 62 | 8.28 | 3051225 | 8.20 | 8.46 | 0.05 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 16 | 50 | 8.28 | 11227978 | 8.19 | 8.54 | 0.06 | BB |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 17 | 78 | 8.28 | 47582727 | 8.18 | 8.66 | 0.06 | BB |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 18 | 103 | 8.28 | 57963758 | 8.19 | 8.64 | 0.07 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 19 | 75 | 8.28 | 4589176 | 8.19 | 8.49 | 0.06 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 20 | 52 | 8.28 | 7687703 | 8.19 | 8.51 | 0.06 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 21 | 76 | 8.28 | 5772028 | 8.20 | 8.48 | 0.06 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 22 | 77 | 8.28 | 24823010 | 8.19 | 8.59 | 0.06 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 23 | 98 | 8.28 | 1127730 | 8.20 | 8.41 | 0.05 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 24 | 49 | 8.28 | 1300767 | 8.20 | 8.40 | 0.05 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 25 | 105 | 8.28 | 12254892 | 8.20 | 8.56 | 0.06 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 26 | 39 | 8.28 | 5872849 | 8.19 | 8.50 | 0.06 | BB |
| <input checked="" type="checkbox"/> | 27 | 104 | 8.28 | 103686294 | 8.19 | 8.78 | 0.07 | BB |
| <input type="checkbox"/> | 28 | 74 | 8.28 | 6732261 | 8.20 | 8.51 | 0.06 | BB |

Abbildung 9: MS-SIM-Tools – Modul FSI mit Ergebnis-Ionenliste nach dem Vergleich der Messdaten von Additiv (SB-Latex) und Matrix (Papier) (Bildausschnitt des Programmfensters)

3.5.1.2 MS-SIM-Tools: CSM-Modul

Ionenlisten können nach entsprechender Bearbeitung, die in der Regel im Modul ICQ (Kap. 3.5.1.3) stattfindet, genutzt werden, um damit im Modul CSM (Create SIM Method) automatisiert eine SIM-Methode auf Basis einer bestehenden GC/MS-Methode zu erstellen. Dabei wird bei den Detektionsparametern des Massenspektrometers festgelegt, in welchem Zeitfenster welche Ionen detektiert werden sollen. Überschneiden sich die Zeitfenster (Start- und Endzeit) der einzelnen Ionen, werden diese von der Software in einem gemeinsamen Detektions-Zeitfenster gruppiert. Diese automatisiert erstellte Methode ist nach manueller Bearbeitung der Ausgangspunkt für den Test der Eignung der selektierten Ionen für die Quantifizierung.

3.5.1.3 MS-SIM-Tools: ICQ-Modul

Das Modul ICQ (Ion Calibration & Quantification) wird zur Bearbeitung der Ionenlisten und in Kombination mit der Chemstation auch zur automatisierten Ermittlung von Peakflächen für mehrere Datensätze genutzt. In den Ionenlisten können Ionen mittels Checkbox ausgewählt werden, die genutzt werden sollen. Bei jedem Ion kann die Retentionszeit, die Start- und Endzeit oder die Weite der Integrationsfenster angepasst und eine zusätzliche Information (Info) wie z. B. der Substanzname hinzugefügt werden (Abb. 11). Auch das manuelle Hinzufügen von Ionen, die zum Beispiel der Matrix zugeordnet werden oder in der Literatur beschrieben werden, ist möglich.

In Kombination mit der Chemstation wird das ICQ-Modul eingesetzt, um die Peakflächen aller ausgewählten Ionen einer Ionenliste automatisiert für mehrere Datensätze zu ermitteln (Kap. 3.5.1.3.2). Die Auswertung dieser Peakflächen zum Quantifizieren erfolgt in diesem Modul. Diese Funktionen werden für Datensätze, wie Messdaten aus Analysesequenzen, im Batch-Processing anhand vorher festgelegter Parameter durchgeführt. Entsprechende Ergebnislisten (Integrationsdaten, Quantifizierungsergebnisse) werden für die weitere Bearbeitung in z. B. Microsoft Excel exportiert oder zur Dokumentation gespeichert.

3.5.1.3.1 Auswahl und Kontrolle der Peaks

Über eine Overlay-Funktion können für geladene Datensätze, wie zum Beispiel von Kalibrierproben, nacheinander die Peaks der Ionen in der Überlagerung überprüft werden. Auf Basis der Ionenliste

werden dabei die Chromatogramme eines Ions der Datensätze im Integrations-Zeitfenster in der Chemstation angezeigt (Abb. 10, rechts). Diese Funktion wird einerseits zur Positionierung der Integrations-Zeitfenster genutzt, andererseits kann darüber auch die Qualität der Peaks oder der Integration begutachtet werden. Über diese Funktion kann bei Auffälligkeiten der Kalibrierreihe (Abb. 10, links) im Integrations-Fenster nach der Ursache gesucht werden (Abb. 10, rechts). Im dargestellten Beispiel ist das Integrations-Zeitfenster (RT 11,47–11,87 min) größer als das Detektions-Zeitfenster, das bei RT 11,70 min endet (Abb. 10, rechts). Hierdurch ist die Integration der Peaks fehlerhaft.

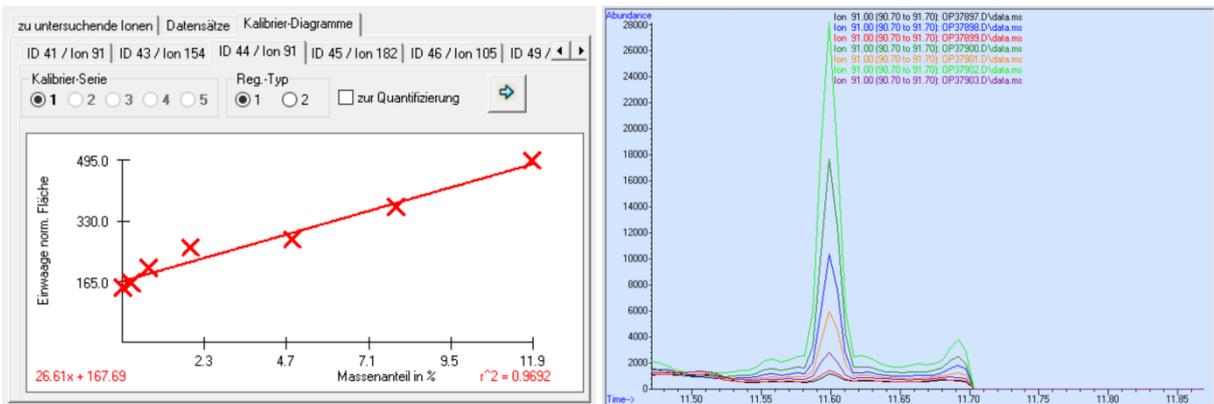


Abbildung 10: Kalibrierfunktion von 1,2-Diphenylethan (Ion m/z 91, Kalibrierreihe SB1-A0_Kal_B) im ICQ-Modul (links) und dazugehöriges Overlay-Fenster der Chemstation (rechts).

3.5.1.3.2 Ermittlung der Peakflächen

Das ICQ-Modul (MS SIM-Tools) wird für die Ermittlung der Peakflächen ausgewählter Ionen und Datensätze genutzt. In der Ionenliste wird für Integration des Peaks jedes Ions das Integrations-Zeitfenster definiert (Abb. 11). Über die geladenen Messdatensätze wird im ICQ-Modul festgelegt, mit welchen Integrationsparametern die Ermittlung der Peakflächen in der Chemstation erfolgen soll. Die gewählten Integrationsparameter sind:

Initial threshold: 6; initial peak area: >0; initial peak width: 0,020 min; shoulder detection: off.

Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt des ICQ-Moduls mit einer Tabelle der Ionenliste. Die Spalten sind ID, Ion, Ret-Zeit, Fläche, Info, Startzeit, Endzeit, Weite und Typ. Die Tabelle enthält folgende Daten:

| ID | Ion | Ret-Zeit | Fläche | Info | Startzeit | Endzeit | Weite | Typ |
|-----|-----|----------|-----------|---------------|-----------|---------|-------|-----|
| 2 | 54 | 1.65 | 7068641 | 1,3-Butadien | 1.50 | 1.90 | 0.40 | BB |
| 1 | 53 | 1.65 | 4929708 | 1,3-Butadien | 1.50 | 1.90 | 0.40 | BV |
| 95 | 60 | 2.01 | 10000 | Papier | 1.86 | 2.26 | 0.40 | |
| 7 | 91 | 4.01 | 14407413 | Toluol | 3.86 | 4.26 | 0.40 | BB |
| 8 | 92 | 4.01 | 8759915 | Toluol | 3.86 | 4.26 | 0.40 | BB |
| 9 | 91 | 5.59 | 3368349 | Ethylbenzen | 5.44 | 5.84 | 0.39 | BB |
| 27 | 104 | 6.08 | 103686294 | Styrene | 5.93 | 6.33 | 0.40 | BB |
| 17 | 78 | 6.08 | 47582727 | Styrene | 5.93 | 6.33 | 0.40 | BB |
| 14 | 51 | 6.08 | 23256704 | Styrene | 5.93 | 6.33 | 0.40 | BB |
| 16 | 50 | 6.08 | 11227978 | Styrene | 5.93 | 6.33 | 0.40 | BB |
| 100 | 84 | 6.51 | 1000 | Papier | 6.36 | 6.76 | 0.39 | |
| 101 | 70 | 6.61 | 1000 | Papier | 6.46 | 6.86 | 0.40 | |
| 104 | 98 | 6.69 | 1000 | Papier | 6.54 | 6.94 | 0.40 | |
| 34 | 117 | 7.02 | 1797742 | | 6.87 | 7.27 | 0.39 | BB |
| 35 | 91 | 7.14 | 2280204 | | 6.99 | 7.39 | 0.39 | BB |
| 27 | 118 | 7.53 | 2852286 | Methylthio... | 7.27 | 7.77 | 0.39 | BB |

Abbildung 11: ICQ-Modul mit Ionenliste (Bildausschnitt des Programmfensters).

Nach dem Ausführen des Makros in der Chemstation, werden die Integrationsdaten der Chemstation im ICQ-Tool ausgewertet. Zum jeweiligen Datensatz (MS-Daten) werden die Integrationsergebnisse Peakfläche (FI) und Retentionszeit (Ret-Zeit) in einer Tabelle im Programm bereitgestellt (Abb. 12,

rechte Tabellenspalten mit roter Schrift). Sofern in einer Textdatei entsprechende Probeninformationen zum Datensatz enthalten sind, werden den Datensätzen die Probeninformationen Einwaage, Massenanteil des Additivs bei Kalibrierproben, Info (z. B. Probenname) zugeordnet. Ist für die Einwaage ein Wert vorhanden, wird die einwaagenormierte Peakfläche nFI (rechte Spalte) berechnet (Abb. 12).

The screenshot shows a software window with a menu bar containing 'zu untersuchende Ionen', 'Datensätze', and 'Kalibrier-Diagramme'. Below the menu is a 'Kalibrier-Serie' section with buttons for 1, 2, 3, 4, 5, and 0, and a 'Kalibrier-Diagramme' button. The main area contains a table with the following data:

| Datensatz | Einwaage | Massena... | Info | 2/1.65 RZ | 2/54 FI | 2/54 nI |
|------------|----------|------------|------------|-----------|---------|---------|
| OP37897... | 59.60 | 0.00 | JB636-27-1 | 1.63 | 84740 | 1421 |
| OP37898... | 58.90 | 4.96 | JB636-27-5 | 1.62 | 295685 | 5020 |
| OP37899... | 59.70 | 0.26 | JB636-27-2 | 1.62 | 95721 | 1603 |
| OP37900... | 59.50 | 7.99 | JB636-27-6 | 1.62 | 431907 | 7258 |
| OP37901... | 60.60 | 1.99 | JB636-27-4 | 1.62 | 187686 | 3097 |
| OP37902... | 61.00 | 11.97 | JB636-27-7 | 1.61 | 630920 | 10342 |
| OP37903... | 60.20 | 0.75 | JB636-27-3 | 1.62 | 114083 | 1895 |
| OP37904.D | 0.00 | | leer | 1.59 | 255 | |
| OP37905.D | 61.80 | | S14-02 | 1.62 | 441816 | 7149 |
| OP37906.D | 61.30 | | S14-03 | 1.62 | 442826 | 7223 |
| OP37907.D | 60.10 | | S14-04 | 1.62 | 450329 | 7492 |
| OP37908.D | 59.50 | | S14-05 | 1.62 | 480133 | 8069 |
| OP37909.D | 59.80 | | S14-06 | 1.62 | 480820 | 8040 |
| OP37910.D | 60.20 | | S14-07 | 1.62 | 424766 | 7055 |
| OP37911.D | 61.70 | 1.99 | JB636-27-1 | 1.62 | 193960 | 3143 |

Abbildung 12: ICQ-Modul mit importierten Integrationsdaten (rechts, rot) und Probeninformationen (Einwaage, Massenanteil und Info) zu den Datensätzen; (Bildausschnitt des Programmfensters).

Auf diese Weise werden die Datensätze von Messreihen für Schnittserien und den dazugehörigen Kalibrierproben integriert. Eine Kontrolle und manuelle Nachintegration einzelner Peaks ist möglich. Eine Abweichung von der Retentionszeit kann dabei ein Hinweis auf eine nicht korrekte Peakerfassung bei der automatisierten Integration sein.

3.5.1.4 Quantifizierungsberechnungen

Die Quantifizierung erfolgt basierend auf den ermittelten Peakflächen der ausgewählten Ionen. Eine identische Probeneinwaage lässt sich nicht oder nur mit sehr hohem (zeitlichen) Aufwand realisieren. Daher werden für die Quantifizierung einwaagenormierte Peakflächen verwendet (Odermatt et al. 1999; Odermatt et al. 2003a; Odermatt et al. 2003b). Aus den normierten Peakflächen der Kalibrierproben und den dazugehörigen Additivgehalten wird eine Kalibrierfunktion (Regression ersten Grades) ermittelt und für die Berechnung der Additivgehalte der Proben genutzt (Abb. 12, 13).

Die Quantifizierungsberechnungen erfolgen im ICQ Modul für die mit „zur Quantifizierung“ markierten Ionen (Abb. 14) auf Basis der markierten Kalibrierungen (Abb. 12). Die Ergebnisse werden anschließend für eine weitere Bearbeitung in Excel exportiert.

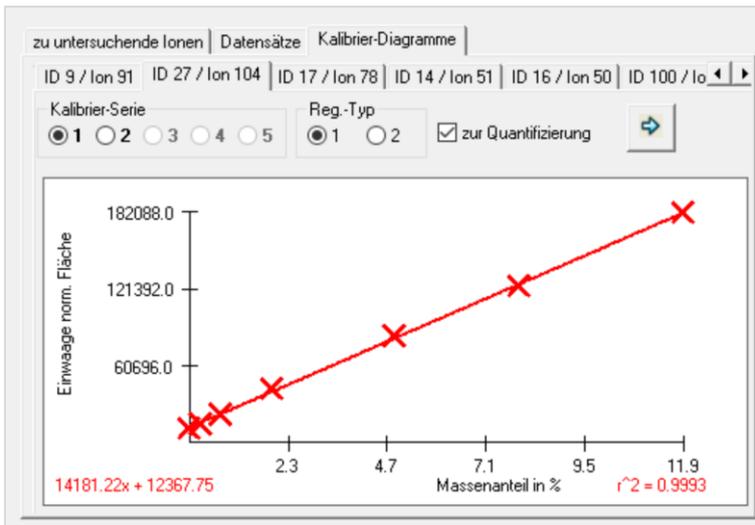


Abbildung 13: Darstellung von Kalibrierfunktionen im ICQ-Modul. Gezeigt wird die Funktion der Regression ersten Grades (Reg.-Typ 1) für das Ion m/z 104 des Styrol-Peaks zur markierten Kalibrierung (SB1-A0_Kal_B/IB636-27) in Abbildung 12.

Die Quantifizierungswerte werden für alle ausgewählten Kalibrierungen des Datensatzes berechnet und ausgegeben. In der Regel wird jeweils eine Kalibrierreihe zu Beginn und am Ende einer Sequenz gemessen (Kap. 3.4.1.3.2), d. h. vor und nach den zu quantifizierenden Proben. Bei zwei markierten Kalibrierreihen werden daher für jede Probe und jedes ausgewählte Ion auch zwei Werte x_1 und x_2 berechnet. Dies ist in Abbildung 14 für Ionen 104, 78 und 51 dargestellt. Für jede der zwei Kalibrierreihen ist eine Spalte mit Quantifizierungswerten für die Datensätze ermittelt worden: Spalten 104.1 und 104.2, 78.1 und 78.2, 51.1 und 51.2.

| Datensatz | 104.1 | 104.2 | 78.1 | 78.2 | 51.1 | 51.2 |
|------------|-------|-------|------|------|------|------|
| OP37905... | 8.03 | 5.91 | 8.07 | 5.81 | 8.03 | 5.64 |
| OP37906... | 7.72 | 5.68 | 7.80 | 5.61 | 7.72 | 5.42 |
| OP37907... | 8.38 | 6.18 | 8.49 | 6.12 | 8.37 | 5.89 |
| OP37908... | 9.27 | 6.85 | 9.42 | 6.81 | 9.27 | 6.54 |
| OP37909... | 9.08 | 6.71 | 9.24 | 6.67 | 9.11 | 6.43 |
| OP37910... | 7.83 | 5.76 | 7.96 | 5.73 | 7.85 | 5.52 |
| OP37911... | 2.21 | 1.53 | 2.26 | 1.54 | 2.32 | 1.50 |
| OP37913... | 6.97 | 5.12 | 7.05 | 5.06 | 7.05 | 4.93 |
| OP37914... | 4.97 | 3.61 | 5.06 | 3.59 | 5.10 | 3.52 |
| OP37915... | 3.58 | 2.56 | 3.63 | 2.55 | 3.65 | 2.46 |
| OP37916... | 2.98 | 2.10 | 3.04 | 2.11 | 3.07 | 2.04 |
| OP37917... | 1.93 | 1.32 | 1.97 | 1.33 | 2.04 | 1.29 |
| OP37918... | 1.39 | 0.91 | 1.43 | 0.92 | 1.49 | 0.90 |
| OP37919... | 1.25 | 0.80 | 1.28 | 0.82 | 1.33 | 0.78 |
| OP37920... | 2.52 | 1.76 | 2.55 | 1.75 | 2.65 | 1.74 |

Abbildung 14: ICQ Modul, Integrationsergebnisse der ausgewählten Ionen (m/z : 104, 78, 51) für zwei Kalibrierungen (Bildausschnitt des Programmfensters).

Über eine Wichtung wird aus diesen Quantifizierungswerten x_1 und x_2 das Quantifizierungsergebnis berechnet. Über den Abstand (= Anzahl der Messungen) der Probe zu den jeweiligen Kalibrierungen werden die Werte x_1 und x_2 gewichtet und ergeben das Quantifizierungsergebnis für diese Probe. Auf diese Weise können allmähliche Veränderungen in der Detektorempfindlichkeit im Verlauf einer Analysesequenz ausgeglichen werden.

Die Tabelle 3 zeigt ein vereinfachtes Beispiel dieser Vorgehensweise: Probe A wurde direkt nach der Kalibrierreihe 1 gemessen. Daher wird bei Probe A der mittels Kalibrierreihe 1 quantifizierte Wert

$x_1=8,1$ mit 100 % gewichtet, der mittels Kalibrierreihe 2 berechnete Wert $x_2=7,3$ wird mit 0 % gewichtet. Wurde die Probe in der Sequenz näher an Kalibrierreihe 2 gemessen, steigt die Wichtung zugunsten von Quantifizierungswert x_2 . Bei Probe E wird der Wert $x_1=5,2$ mit 20 % und der Wert $x_2=4,7$ mit 80 % gewichtet.

Tabelle 3: Berechnung der Quantifizierungsergebnissen durch Wichtung der Werte x_1 und x_2 , die mit den Kalibrierungen an Anfang und Ende der Sequenz ermittelt wurden; vereinfachtes Beispiel.

| Probenart | Nummer | Wert x_1 Kal. 1 | Wichtung Kal. 1 | Wert x_2 Kal. 2 | Wichtung Kal. 2 | Quantifizierungs- ergebnis |
|---------------------------|--------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|
| Kalibrierreihe Block 1 | | | | | | |
| Probe A | 1 | 8,1 | 100 % | 7,3 | 0 % | 8,1 |
| Probe B | 2 | 7,9 | 80 % | 7,1 | 20 % | 7,7 |
| Probe C | 3 | 7,2 | 60 % | 6,5 | 40 % | 6,9 |
| Probe D | 4 | 6,4 | 40 % | 5,8 | 60 % | 6,0 |
| Probe E | 5 | 5,2 | 20 % | 4,7 | 80 % | 4,8 |
| Probe F | 6 | 3,9 | 0 % | 3,5 | 100 % | 3,5 |
| Kalibrierreihe Block 2 | | | | | | |

Werden mehrere Ionen zur Quantifizierung der Proben verwendet, werden von diesen Quantifizierungsergebnissen die Mittelwerte verwendet.

3.5.1.5 Überprüfung der Kalibrierung

Die Überprüfung der Linearität der Kalibrierung wird im ersten Schritt anhand der visuellen Beurteilung der linearen Kalibriergraphen im ICQ-Modul durchgeführt (Abb. 10, links; Abb. 13). Über diesen visuellen Linearitätstest lassen sich schnell Ausreißer, wie durch eine nicht korrekte Integration eines Peaks, ermitteln (Funk et al. 2005b), die sich bei dem berechneten Kennwert (Bestimmtheitsmaß) der linearen Regression entsprechend auswirken. Die Kontrolle der Kalibrierung und der Integration erfolgt über die in 3.5.1.3.1 und 3.5.1.3.2 beschriebenen Funktionen des ICQ-Moduls, wie auch eine eventuelle Nachintegration einzelner Peakflächen.

3.5.1.5.1 Bestimmtheitsmaß

Die Kalibrierfunktionen werden mittels linearer Regression im ICQ-Modul oder in Excel errechnet. Im ICQ-Modul werden Formel und Bestimmtheitsmaß (Korrelationskoeffizient) im Diagramm für das gerade ausgewählte Ion angezeigt. Diese Formel und Bestimmtheitsmaß können nicht abgespeichert werden und müssen zur Dokumentation in Excel neu berechnet werden.

3.5.1.5.2 Linearität – Anpassungstest nach Mandel

Die Linearität wird im Einzelfall mit statistischen Methoden überprüft. Die rechnerische Überprüfung erfolgt nach DIN 38402-51:2017-05 Anpassungstest nach Mandel (Bader et al. 2012; Funk et al. 2005b; Kromidas 2000). Hierbei wird ermittelt, ob die Kalibrierfunktion 2. Grades eine bessere Anpassung an die Messwerte bietet als die lineare Kalibrierfunktion 1. Grades.

„Ist die Reststandardabweichung der vom Rechner errechneten Funktion 1. Grades kleiner oder gleich der Reststandardabweichung der Funktion 2. Grades, so ist die Kalibrierfunktion im untersuchten Arbeitsbereich linear.“ (Kromidas 2000)

Die Kennwerte für die Berechnungen werden über die RGP-Funktion in Excel ermittelt:

- Reststandardabweichungen s_y der linearen Kalibrierfunktion 1. Grades s_{y1} und der Kalibrierfunktion 2. Grades s_{y2} .

Aus den Reststandardabweichungen der Funktionen wird die Differenz der Varianzen ermittelt:

- $DS^2 = (n-2) \cdot (s_{y1})^2 - (n-3) \cdot (s_{y2})^2$

Der Prüfwert PW wird wie folgt berechnet:

- $PW = DS^2 / (s_{y2})^2$

Der Prüfwert wird mit dem Tabellenwert F^{56} ($f_1 = 1, f_2 = n-3; P = 99\%$)⁵⁷ verglichen.

Für $PW > F$ ist keine ausreichende Linearität gegeben, d.h. die quadratische Funktion bietet eine bessere Anpassung an die Werte als die lineare Funktion.

3.5.1.5.3 Konstant-systematische Abweichungen

Die konstant-systematische Abweichung bzw. additive Abweichung wird nicht gesondert ermittelt. Die Basis-/Rohpapiere enthalten in einigen Fällen geringe Mengen der zu untersuchenden Additive durch entsprechende Stoffströme in den Papierfabriken. So enthalten die für die Kalibrierung eingesetzten Rohpapiere geringe Mengen der zu untersuchenden Additive. Daher kommt es zu einer Parallelverschiebung der Kalibrierfunktion durch einen entsprechenden Matrixeinfluss (Abb. 15) (Funk et al. 2005b).

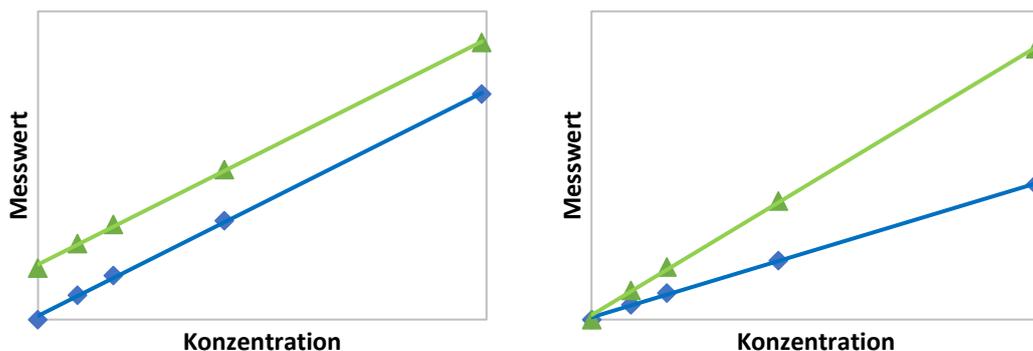


Abbildung 15: Darstellung von konstant-systematischen (links) und proportional-systematischen (rechts) Abweichungen (nach Funk et al. 2005).

Sofern man bei den Kalibrierfunktionen für den Ordinatenabschnitt nicht den Wert 0 erzwingt, wird dieser Effekt bei den Quantifizierungsberechnungen durch den Ordinatenabschnitt berücksichtigt. Bei der analytischen Pyrolyse-GC/MS können matrixbedingte Effekte einen Einfluss auf das Signal der Kalibrierpeaks und damit auf die Steigung der Kalibriergeraden haben (Becerra und Odermatt 2012; Fabbri et al. 1998; Odermatt et al. 2003a) Odermatt 2005, Dierkes 2019). Dabei handelt es sich um einen proportional-systematischen Einfluss. Diese matrixbedingten Effekte sind bei der externen

⁵⁶ Tabellenwert F: Funk et al. (2005a).

⁵⁷ „n“ ist die Anzahl der Kalibrierpunkte; „f₂“ ist der Freiheitsgrad der Funktion 2. Grades; P: Signifikanzniveau von 99%

Kalibrierung durch die Verwendung von Rohpapieren als Kalibriermatrix wegen seiner Ähnlichkeit zum jeweiligen Probenmaterial reduziert.

3.5.1.6 Darstellung der Peakflächen von Kohlenhydrat- und Lignin-Pyrolyseprodukten

Ausgewählte Pyrolyseprodukte der Papiermatrix werden genutzt, um bei den gestrichenen Papieren den Übergang vom Strich zum Rohpapier besser bestimmen zu können. Die Pyrolyseprodukte von Faserstoffen sind einerseits Kohlenhydraten (KH) und auch Lignin (L) zuzuordnen ([Galletti et al. 1997](#); [Kleen und Gellerstedt 1991, 1995](#)).

Die Peakflächen ausgewählter Kohlenhydrat- und Lignin-Pyrolyseprodukte werden als Index in Form von normierten Peakflächen dargestellt. Dabei handelt es sich um die Quotienten aus der KH-/L-Peakfläche der Probe und dem Mittelwert der KH- und L-Flächen der Kalibrierung 1 bzw. Kalibrierung 2. Die beiden ermittelten Quotienten werden analog zu den Quantifizierungs-Werten gewichtet (s. Kap. 3.5.1.4). Die Angabe der Werte erfolgt in Prozent.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entwicklung der Methode zur Ermittlung von z-Profilen

4.1.1 Probenvorbereitung

Die Methode zur Ermittlung von z-Profilen besteht aus der Kombination einer komplexen Probenvorbereitung und einer leistungsfähigen Quantifizierungstechnik.

Die Probenvorbereitung umfasst die Auswahl der repräsentativen Proben, das Einbetten der Probe in Eis und das definierte Aufspalten der eingebetteten Probe mittels Kryomikrotom sowie die Nachbehandlung der Schnitte. Zusätzlich wird aus den Probenblättern eine Schablone gefertigt, um bei der Einbettung als Abstandhalter die Dicke zu definieren.

4.1.1.1 Auswahl des Probenmaterials

Das zu untersuchende Probenmaterial muss vor der Einbettung vermessen werden. Folgende Schritte werden dabei durchgeführt:

- Aufteilung des Papierbogens in ein quadratisches Raster
- Dickenmessungen des Rasters
- Festlegung des Bereichs für die Entnahme einer Schablone für Einbettvorrichtung 1
- Auswahl der Proben anhand ihrer Dicke

4.1.1.1.1 Aufteilung des Papierbogens in quadratisches Raster

Das Papier wird in ein quadratisches Raster aufgeteilt und mittig in den Quadraten die Dicke gemessen. Bei Proben im Format DIN A4 ergeben sich bei einem Raster mit 24 mm 96 (8 x 12) Messpunkte. Beschriftete oder verschmutzte Bereiche, geknickte Stellen und Randbereiche werden nicht berücksichtigt, da von einer bleibenden Störung des Papiergefüges durch mechanische Belastung auszugehen ist.

Im Laufe der Arbeiten zeigte sich ein höherer Probenbedarf für die Gewinnung von Schnittserien. Zur besseren Ausnutzung des Probenmaterials wird das Raster daher auf 20 x 20 mm² verkleinert, sodass sich beim Format DIN A4 insgesamt 140 (10 x 14) Messpunkte ergeben. Die Raster werden genutzt, um zum einen den Bereich zur Entnahme einer Dickenschablone für die Einbettvorrichtung 1 (Kap. 4.1.1.2.1) zu ermitteln. Zum anderen können so auch diejenigen Bereiche zur Entnahme der Messproben definiert werden.

4.1.1.1.2 Dickenschablone für Einbettvorrichtung 1

Bei der späteren Einbettung der Proben sind Abstandhalter in Probendicke erforderlich (Abb. 19). Für Einbettvorrichtung 1 wird eine Papierschablone aus dem Probenblatt erzeugt, die als Abstandhalter bei der Einbettung dient. Auf Basis der ermittelten Dicken wird eine Fläche von 120 x 120 mm², das entspricht 5 x 5 Rastereinheiten bei 24 mm Kantenlänge, für die Entnahme der Dickenschablone ermittelt (Abb. 16): Die ausgewählte Fläche sollte hinsichtlich der Dicke möglichst viel Probenfläche repräsentieren, damit möglichst viel Probenmaterial zur Präparation verfügbar bleibt. Dies entspricht meist in etwa der mittleren Dicke des Papiers. Im gewählten Beispiel ist das maßgebliche Blatt der Probe SB1-A1 das zuerst genutzte Blatt 1 in Abbildung 17 mit einer mittleren Dicke von 143,0 µm. Tabelle 4 listet die Anzahl der Rasterpunkte in den jeweiligen Dicken von Blatt 1 und 2 auf.

Der Bereich für die Entnahme der Schablone wird so ausgewählt, dass sie basierend auf den ermittelten Dicken auch eine möglichst geringe Dickenabweichung hat (Abb. 16), denn dickere Schablonenbereiche werden vermutlich in der Vorrichtung komprimiert, dünnere bleiben unbelastet.

Der mittlere Bereich der 5 x 5 Rastereinheiten bleibt größtenteils unberücksichtigt, da hier eine kreisrunde Fläche für den Arbeitsbereich der Vorrichtung ausgeschnitten wird (Abb. 18).

| | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 142 | 142 | 144 | 143 | 143 |
| 141 | 143 | | 144 | 141 |
| 143 | | | | 142 |
| 142 | 143 | | 141 | 142 |
| 144 | 143 | 142 | 143 | 142 |

Abbildung 16: Auswahl eines Schablonenbereichs mit Ausschnitt für Probenvorbereitung in der Mitte, mittlere Dicke 142,5 μm .

Die genannten Randbedingungen für die Auswahl der Schablonenfläche gleichzeitig zu erfüllen, ist nur bedingt umzusetzen, wie auch Abbildung 17 verdeutlicht.

4.1.1.1.3 Auswahl der Proben

Deutlich abweichende Dicken der zu präparierenden Proben von der Schablonendicke haben in der Vorrichtung eine Dickenänderung der Probe zur Folge. Bei zu dünnen Proben wird eine Dickenzunahme der Probe beim Imprägnieren mit Wasser zugelassen, bei zu dicken Proben erfolgt eine Kompression der Probe. Voruntersuchungen zeigten, dass eine Kompression zu einer schlechteren Imprägnierbarkeit führt. Zudem ist davon auszugehen, dass Quellen bzw. Kompression bei mehrfach gestrichenen Papieren nicht linear (symmetrisch) über den ganzen Blattquerschnitt, sondern ungleichmäßig stattfindet (Franke 1993). Die Dickenänderung wäre vermutlich vorwiegend in der Fasermatrix und nicht in den kompakten Strichschichten zu verorten. Der Vergleich von Probenmaterial ähnlicher Dicke (vorgegeben durch Schablone) hat den Nebeneffekt, dass die untersuchte Probenmatrix weniger heterogen und damit idealerweise vergleichbarer ist.

Es zeigt sich bei den Dickenmessungen, dass die Papierdicke sowohl innerhalb eines DIN-A4-Blatts variiert als auch zwischen zwei Blättern (Abb. 17). Blatt 1 und 2 haben eine mittlere Dicke von 143,0 $\mu\text{m} \pm 1,5 \mu\text{m}$ und 141,5 $\mu\text{m} \pm 1,6 \mu\text{m}$. Für die Verwendung der Vorrichtung 1 mit Schablone aus Blatt 1 (Abb. 16) bedeutet das, dass Proben mit 142 μm und 143 μm ausgewählt werden können. Bei Blatt 1 sind dies 49 Proben von 96 Messpunkten. Abzüglich des Schablonenbereichs stehen damit 34 Proben für die Untersuchungen zur Verfügung (s. a. Tab. 4). Bei Blatt 2 sind es 35 Proben.

Bei Verwendung der Schablone mit 142,5 μm Dicke (Abb. 16) haben die untersuchten Proben mit 142 μm und 143 μm bei Blatt 1 dieselbe oder geringere Dicke als die mittleren Blattdicke (143,0 μm), bei Blatt 2 sind die Proben dicker als die mittlere Blattdicke (141,5 μm).

Die Entnahme des zur Einbettung ausgewählten Probenquadrats und der Zuschnitt der Probe werden in Kap. 4.1.1.2.3 beschrieben.

Tabelle 4: Blattdicken von zwei DIN-A4-Blättern der Probe SB1-A1; Anzahl der Rasterpunkte der Dicke 137 µm bis 147 µm.

| Dicke | [µm] | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 |
|----------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-----------|-----|-----|-----|-----|
| Anzahl Blatt 1 | | 0 | 0 | 1 | 2 | 11 | 25 | 24 | 17 | 10 | 4 | 2 |
| Anzahl Blatt 2 | | 1 | 1 | 7 | 15 | 22 | 22 | 13 | 7 | 1 | 0 | 1 |

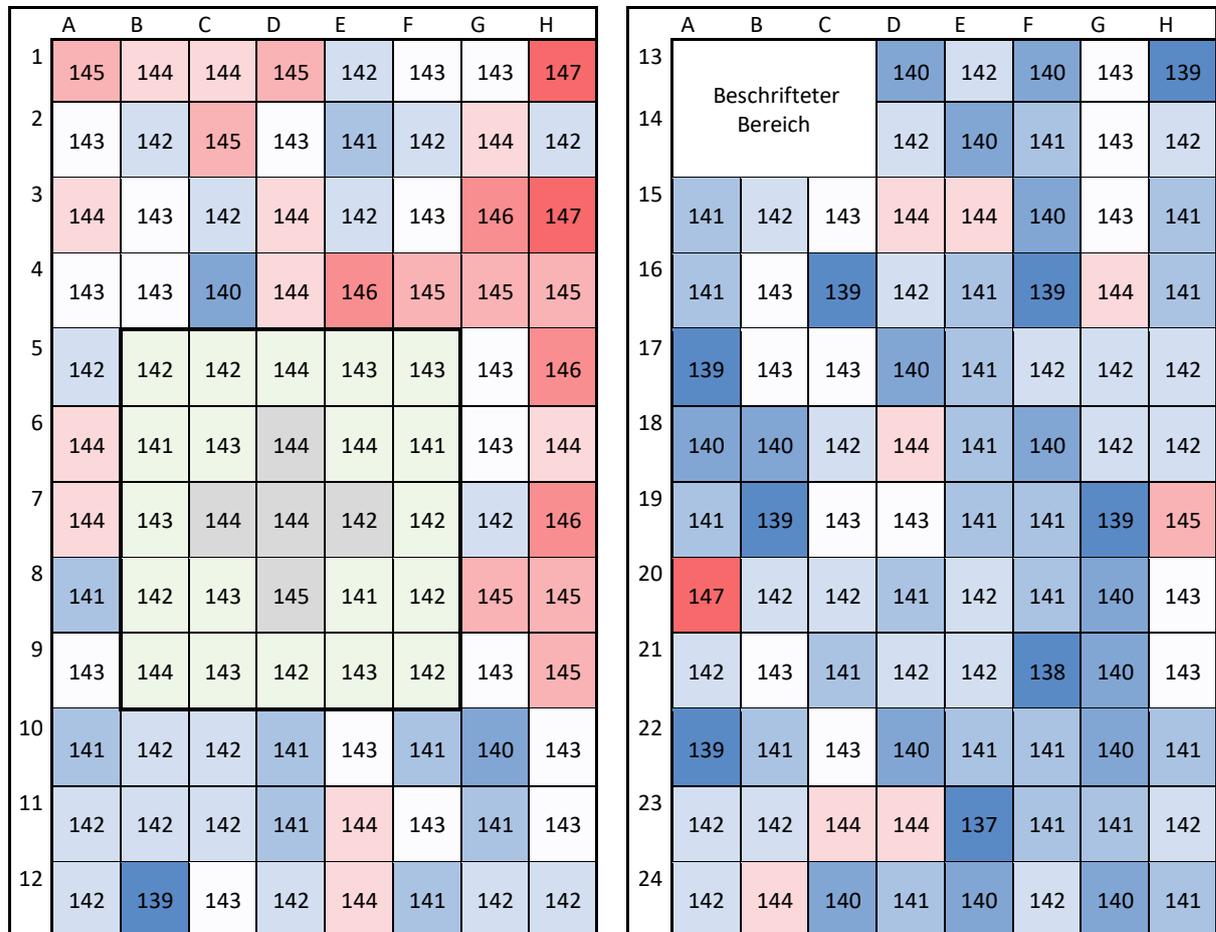


Abbildung 17: Blattdicken von zwei DIN-A4-Blättern der Probe SB1-A1. Blatt 1 (links) mit Markierung des Bereichs für die Entnahme der Dickschablone. Für die Probenentnahme kommen die Bereiche mit 142 µm und 143 µm in Frage.

4.1.1.2 Einbettung der Proben in Eis

Das Einbetten der Papierprobe in Eis geschieht, wie bereits ausgeführt, in Einbettvorrichtungen, die die Dickenzunahme durch „Einspannen“ beim Benetzen der Probe mit Wasser verhindern sollen. Es werden zwei verschiedene Vorrichtungen verwendet, die vom Grundprinzip ähnlich sind. Bei beiden Vorrichtungen liegt die einzubettende Probe in einem planparallelen Probenspalt, bis sie in Eis eingebettet ist und dann im gefrorenen Zustand entnommen werden kann. Im folgenden Abschnitt werden die beiden verwendeten Vorrichtungen beschrieben.

4.1.1.2.1 Einbettvorrichtung 1 für die Einbettung in Eis

Die zuerst entwickelte massive Einbettvorrichtung (Vorrichtung 1) aus Edelstahl (Abb. 18 und 19) nutzt das Probenpapier selbst als Abstandhalter zum Einstellen des Probenspalts, in dem das einzubettende Papier eingelegt wird. Die Schablone wird aus einem Bereich des Papierbogens mit möglichst geringer Varianz (Dicke) ausgewählt (s. a. Kap. 4.1.1.1.2) und zwischen die Platten der Vorrichtung eingelegt.

Der Vorteil dieser ersten Vorrichtung ist, dass der Probenspalt für die einzubettende Papierprobe durch das gleiche Papier vorgegeben wird, das auch für den Abstandhalter (Schablone) verwendet wird. Daher ist eine Dickenmessung des Materials theoretisch nicht notwendig. Eine technisch umzusetzende Dickeneinstellung auf die Probendicke ist ebenfalls nicht erforderlich.

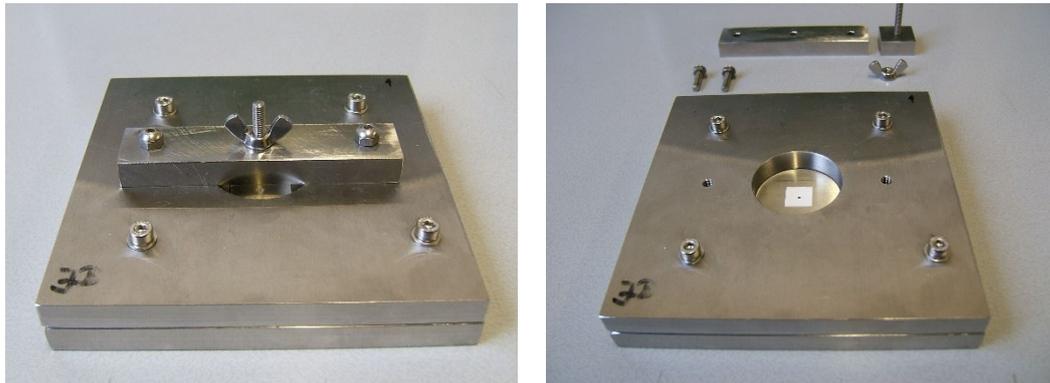


Abbildung 18: Vorrichtung 1 zum Einbetten der Proben in Eis. Links: Vollständig zusammengebaute Vorrichtung. Rechts: offene Vorrichtung mit eingelegter Probe.

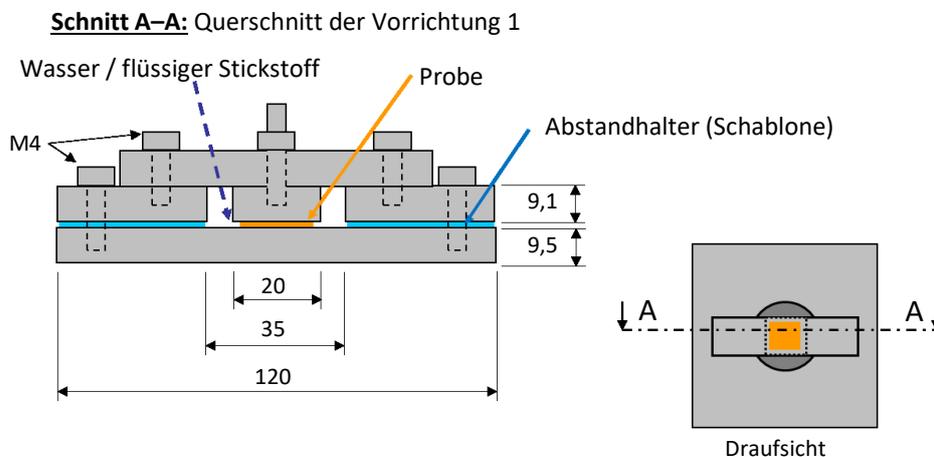


Abbildung 19: Schematische Darstellung der ersten Vorrichtung zum dimensionsstabilen Einbetten von Papier in Eis.

In der Theorie könnte man also einen beliebigen Teil des Probenmaterials für die Schablone verwenden und an einer anderen Stelle die zu untersuchende Probe entnehmen. In der Praxis zeigen untersuchte Papiere auf einem DIN-A4-Blatt jedoch zum Teil deutliche Dickenunterschiede, sodass diese eine Vermessung der Proben und der Schablone nötig machen (s. a. Kap. 4.1.1.1.2). Auf der anderen Seite ist nachteilig, dass das Probenmaterial für die „Abstandhalter-Schablone“ nicht mehr für die Untersuchungen zur Verfügung steht. Das kann dann zum Problem werden, wenn

- nur wenig Probenmaterial vorliegt.
- eine stark schwankende Dickenverteilung über das Probenmaterial die nutzbare Fläche (Rasterpunkte) für die Probenpräparation zusätzlich limitiert.
- eine stark schwankende Dickenverteilung über das Probenmaterial die Entnahme der Schablone erschwert.
- aufgrund von Fehlversuchen mehr Probenmaterial benötigt wird.

Bei einer Ausgangsprobe von einem Blatt im Format DIN A4 wird rund ein Viertel der Papierfläche für die Schablone benötigt. Nachteilig ist ebenfalls, dass eine Kompression der Schablone in der Vorrichtung möglich ist, mit den entsprechenden Folgen für die zu präparierenden Proben. Dies kann dann erfolgen, wenn Feuchtigkeit in das Schablonenpapier eindringt und/oder die Schrauben zur Fixierung der oberen Platte und der Grundplatte zu fest angezogen werden. Aufgrund der Konstruktion der Vorrichtung kann der Probenspalt der zusammengebauten Vorrichtung nicht vermessen werden, da dieser mit Fühlerlehren zu schlecht zugänglich ist.

Bei einer ersten Überarbeitung der Vorrichtung wurde die Grundplatte in der Mitte mit einer durchgehenden 1 mm Bohrung zur Entlüftung bzw. Applikation von Wasser versehen, was zu einer deutlich besseren Imprägnierbarkeit der Proben führte. Ohne Entlüftung blieb auch bei längerer Imprägnierungszeit eine trockene Stelle wie Abbildung 20 (links) zeigt (s. a. Kap. 4.1.1.2.3)

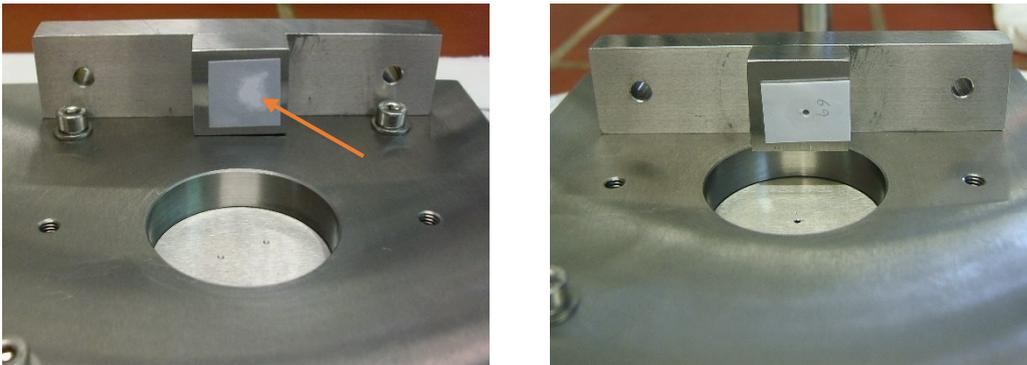


Abbildung 20: Imprägnierungsversuche mit Papierproben ($>1 \text{ cm}^2$) in Vorrichtung 1. Der Pfeil in der linken Abbildung markiert auf den nicht benetzten Bereich. Links: Vorrichtung ohne Bohrung. Rechts: Vorrichtung mit Bohrung in der Grundplatte nach erster Überarbeitung.

Die Erfahrungen beim Schneiden der eingebetteten Probe mit dem Kryomikrotom werfen die Frage auf, warum der Schnittbeginn häufig einseitig ist. Das heißt, beim Anschnitt der Probe schneidet die Mikrotomklinge die Proben nicht vollflächig, sondern die Klinge schneidet die Probe zunächst nur an einer Ecke oder Seite, da Schneidenebene und Probenoberfläche nicht planparallel sind (s. a. Kap. 3.3.1.2).

Die Vermessung der Vorrichtung zeigt Abweichungen, die als mögliche Ursache für dieses Phänomen identifiziert wurden. Diese Abweichungen waren herstellungsbedingt und lagen im zweistelligen μm -Bereich. Die Vorrichtung 1 ist mit dem Ziel einer höheren Genauigkeit überarbeitet worden. Leider führte dies zu keiner Verbesserung bezüglich der Maßabweichungen und der Einseitigkeit beim Schneiden.

4.1.1.2.2 Entwicklung einer neuen Einbettvorrichtung für die Einbettung in Eis

Die Maßungenaugkeiten der Vorrichtung 1, der Probenverbrauch für die Schablone und die fehlende Flexibilität bezüglich der Einstellbarkeit der Probendicke waren Gründe, eine neue Vorrichtung zu entwickeln. Diese sollte eine höhere Genauigkeit und größere Variabilität in Bezug auf die Anwendbarkeit auf verschiedene Papiersorten und Einbettungsmedien ermöglichen.

Folgende Anforderungen soll eine neue Vorrichtung erfüllen:

- Kein Probenmaterial für Abstandhalter erforderlich
- Einstellbar auf „jede“ Papierdicke
- Verhinderung der Quellung des Papiers bei der Imprägnierung
- Anwendbar für verschieden Einbettmedien



Abbildung 21: Neue Vorrichtung zum dimensionsstabilen Einbetten in Eis.

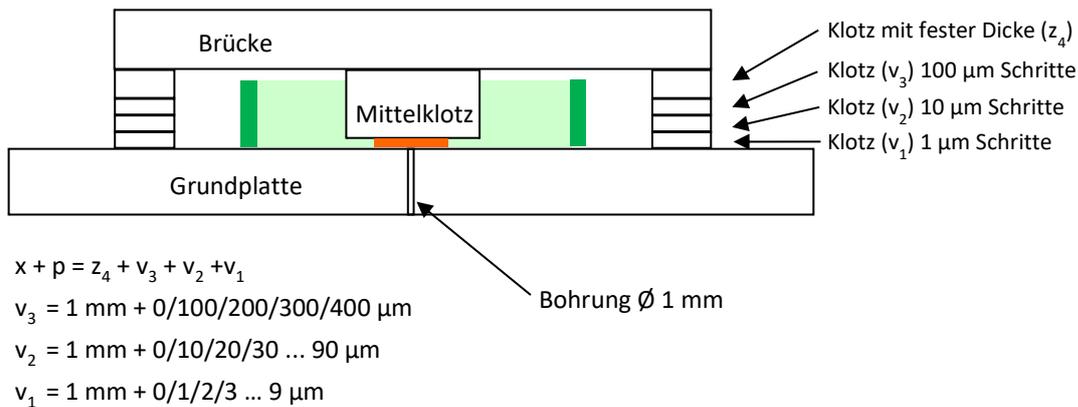


Abbildung 22: Schematische Darstellung der neuen Vorrichtung. Die orange Markierung stellt die einzubettende Probe dar. Ein Ring (grün) umschließt den Mittelklotz.

Die Hauptbestandteile der neuen modularen Vorrichtung 2 sind folgende: Eine Grundplatte, eine Brücke, an die der Metallklotz (Mittelklotz) zur Fixierung der Probe geschraubt ist, und Parallelendmaße aus Keramik als Abstandhalter (Abb. 24), die mit Kunststoffelementen in ihrer Lage gesichert sind (Abb. 21). Ein Ring, der auf der Grundplatte liegt, verhindert beim Einfrieren der Probe mit Flüssigstickstoff, dass dieser ungehindert abfließen kann (Abb. 22).

Der Probenspalt, d. h. der Abstand des Mittelklotzes zur Grundplatte, wird in 1 μm -Schritten über jeweils drei Parallelendmaße $v_{1,2,3}$ mit mindestens 1,000 mm plus zwei Endmaßen mit zusammen 9,000 mm (z_4) auf jeder Seite der Brücke eingestellt, wie die schematische Darstellung der Vorrichtung in Abbildung 22 verdeutlicht. Ist der Probenspalt geschlossen, sind Endmaße mit einer Gesamtdicke von 12,000 mm eingelegt. Die Endmaße haben zur Einstellung des Probenspalts folgende Dicken:

- 1,000 mm bis 1,009 mm in 1 μm Schritten,
- 1,000 mm bis 1,090 mm in 10 μm Schritten,
- 1,000 mm bis 1,400 mm in 100 μm Schritten.

Die Abbildung 23 zeigt die benötigten Endmaße für die Einstellung der Vorrichtung für Probendicke von 147 μm :

Dies sind Endmaße 7,000 mm + 1,100 mm + 1,040 mm + 1,007 mm + 2,000 mm = 12,147 mm.

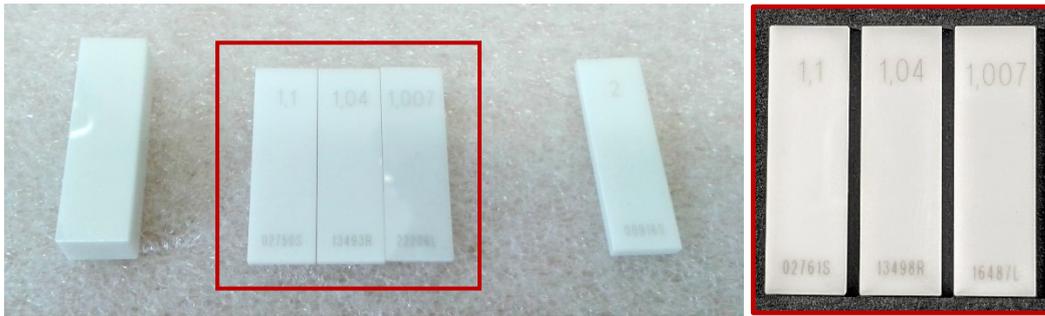


Abbildung 23: Benötigte Endmaße für die Einstellung auf 147 µm Papierdicke mit einer Gesamtdicke von 12,147 mm (links). Die variablen Endmaße mit 1,100 mm, 1,040 mm und 1,007 mm (roter Rahmen).

Die neue Vorrichtung kann mit diesen Endmaßen in 1 µm-Schritten auf Papierdicken von 1 µm bis 499 µm eingestellt werden. Ein Nachrüsten für dickeres Material ist durch die Wahl anderer Endmaße prinzipiell möglich. Die Vorrichtung 2 ist damit sowohl für dünne Papiere als auch für Karton geeignet, wie die bearbeiteten Proben mit Dicken von 40 µm bis 380 µm (Tabelle 1) bestätigen. In Kapitel 4.2 sind die Proben beschrieben, die u. a. mit dieser Vorrichtung eingebettet werden.

Die genutzten Endmaßsätze und Einzelendmaße der Firma Längenmesstechnik GmbH erfüllen die Toleranzklasse I gemäß [DIN EN ISO 3650:1999-02](#) mit einer Toleranz von $\pm 0,2 \mu\text{m}$ (Abb. 24). Einzelne Endmaße erfüllen den Prüfsertifikaten⁵⁸ zufolge auch Toleranzklasse 0 mit zulässigen Abweichungen von $\pm 0,12 \mu\text{m}$ vom Nennmaß. Die Vorrichtung 2 kann in Bezug auf die Genauigkeit der Ermittlung der Papierdicke mit einer mehr als ausreichenden Genauigkeit auf die Dicke der Papierproben eingestellt werden.

Dass weniger Probenmaterial benötigt wird und dass die Papierproben formatunabhängig sind, sofern die Dicke der Probe ermittelt werden kann und die Probenfläche ausreichend ist, kann mit der Vorrichtung ebenfalls realisiert werden. Damit sind auch Untersuchungen an verschiedenen dicken Probenbereichen möglich, was mit der Vorrichtung 1 nahezu ausgeschlossen ist, da man dafür auch mehrere Abstandhalter (Schablonen) in der jeweiligen Dicke benötigt würde.

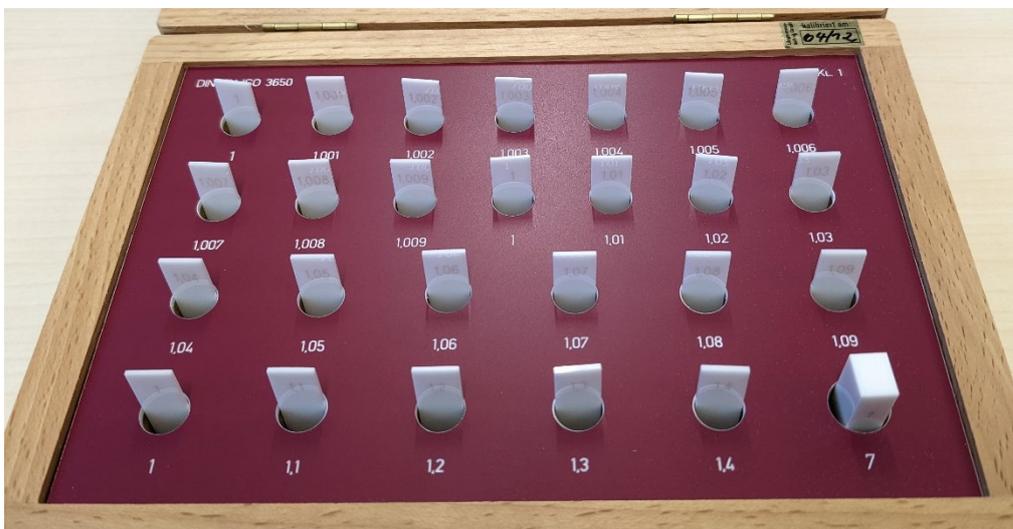


Abbildung 24: Ein Satz Endmaße aus Keramik nach DIN EN ISO 3650 - Toleranzklasse I für die Einstellung der verschiedenen Probenspalte der Vorrichtung 2.

⁵⁸ Längenmesstechnik GmbH (2012).

4.1.1.2.3 Vorbereitung des Probenmaterials für Einbettung

Das zur Einbettung ausgewählte Probenquadrat wird am Rand mit der Rasterposition beschriftet. Die Beschriftung ermöglicht nach der Entnahme des Quadrates mittels Cuttermesser, weiterhin die Ausrichtung der Probe im Blatt zuordnen zu können. Die Orientierung des Papiers (Ober-/Unterseite bzw. Ober-/Siebseite) muss von der Präparation bis zur Herstellung der Schnittserie bekannt sein und zusammen mit dem Schnittbeginn dokumentiert werden, um die Analyseergebnisse sicher zuordnen zu können. Die ausgewählte Papierprobe wird aus dem Raster des aufgeteilten Papierbogens entnommen und auf ca. 10 x 10 mm² zugeschnitten.

Die Entlüftung bei der Benetzung der Probe wird über ein Loch in der Mitte der Probe und eine Bohrung in der Grundplatte der Vorrichtungen 1 und 2 realisiert (Abb. 20, rechts). Dieses Loch wird mit einer scharfen Stanze (Harris Punch, 1,5 mm) mittig in die Probe gestanzt. Beim Einlegen der Probe in die Vorrichtungen muss das gestanzte Loch in der Probe die Bohrung in der Vorrichtung freilassen. Danach wird die Vorrichtung geschlossen und es werden einige Tropfen deionisiertes Wasser an den Probenspalt appliziert. Dieses wird dann über die Kapillarwirkung des Probenspalts zur Probe geleitet.

Eine erzwungene Entlüftung bzw. verbesserte Benetzung mittels Unterdruck über die Bohrung in der Grundplatte führt bei Tests zu einem sternförmigen Muster, was vermutlich auf eine unerwünschte Delokalisation von Probenbestandteilen zurückzuführen ist. Daher wird diese Vorgehensweise nicht angewendet.

Abhängig vom jeweiligen Probenmaterial wird nach einer Benetzungszeit von 5-15 min das überschüssige Wasser mittels Pipette und Filterpapierstreifen entfernt und die Vorrichtung im Bereich des Mittelklotzes 2 min mit Flüssigstickstoff gekühlt. Bei Vorrichtung 1 wird der Flüssigstickstoff in die Aussparung um den Mittelklotz eingefüllt (Abb. 19), bei Vorrichtung 2 verhindert ein Gummi-Ring dabei das Abfließen des Flüssigstickstoffs (Abb. 22). Die gefrorene Probe wird zusammen mit dem tiefkalten Mittelklotz aus der Vorrichtung entnommen und zur weiteren Präparation ins Gefriermikrotom übertragen.

4.1.1.3 Kryomikrotomie

Im Gefriermikrotom (Kryomikrotom, Kryostat) werden von der in Eis eingebetteten Probe 3 µm dicke Schnitte angefertigt. Zuvor wird die Probe auf eine Unterlage aufgefroren, deren Oberfläche parallel zur Schnittebene ist. Diese Unterlage muss ein schneidbares Material sein, um eine Beschädigung der Mikrotomklinge am Ende der Schnittserie zu verhindern. Frühe Beschreibungen von Parallelschnitten von Papier nutzen Nadelhölzer wie beispielsweise Fichte ([Browning und Isenberg 1955](#); [Forgacs und Atack 1961](#); [Mack und Kleu 1956](#); [Wood 1959](#)). Buche wird ebenfalls als Unterlage für die Papiere beschrieben ([Odermatt et al. 2005a](#); [Odermatt et al. 2007](#)). Kriterien sind die Schneidbarkeit mit dem Mikrotom und die Oberfläche nach dem Schneiden, auch nach dem Antauen der Oberfläche, denn das Holz muss für die Methode wassergesättigt sein. Eine geringere Dichte des Holzes bedeutet dabei mehr Wasser. Verschiedene wassergesättigte Hölzer werden daher als Schneidunterlage getestet: Buche, Linde, Limba und Balsa.

Buche erweist sich als zu hart. Die Mikrotomklinge stumpft bereits durch das Abrichten des Klotzes ab. Limba und Balsa verhalten sich beim Schneiden ebenfalls nicht gut. Balsa hat große Gefäße und einen insgesamt hohen Porenanteil von ca. 91 % ([Wagenführ 2000](#)), was beim Antauen jedoch keine glatte Oberfläche erzeugte. Am geeignetsten erweist sich Lindenholz. Das Holz der Linde ist feinporig und bietet durch die Druckfestigkeit, im Gegensatz zu sehr leichten Hölzern wie Balsa, eine gute Dimensionsstabilität ([Grosser und Ehmcke 2016](#); [Grosser und Teetz 1998](#); [Wagenführ 2000](#)). Es lässt sich durch die relativ geringe Härte dennoch gut schneiden ([Grosser und Ehmcke 2016](#); [Wagenführ](#)

2000). Die Ausrichtung des Holzklotzes für tangentielle Schnitte, wie es auch [Browning und Isenberg \(1955\)](#) beschreiben, erweist sich als am besten geeignete Ausrichtung.

4.1.1.3.1 Präparation/Schneiden der Proben

Der Ablauf der Präparation im Kryomikrotom umfasst folgende Schritte:

- Vorbereiten der Schneidunterlage
- Auffrieren der Probe
- Schneiden der Probe
- Sammeln der Schnitte
- Trocknen der Schnitte

Als Unterlage dient ein wassergesättigtes Lindenklötzchen, das mit Schnelleinbettmedium für die Kryomikrotomie auf dem Probenträger befestigt ist. Über das Schneiden des gefrorenen Holzes wird die Oberfläche abgerichtet. Die entstehende Schnittfläche ist damit planparallel zur Schnittebene ausgerichtet.

Die Papierprobe wird nach der Einbettung umgehend auf den abgerichteten Holzklotz aufgefroren. Hierfür wird die abgerichtete Oberfläche des Holzes kurz mit einem (hand)warmen Metallklotz angetaut, was kurzzeitig zu einem Wasserfilm auf der Holzoberfläche führt. Die am Mittelklotz haftende Probe wird danach sofort auf die Oberfläche aufgesetzt, auf der sie umgehend festfriert. Denn die restliche Schneidunterlage, das eingebettete Papier und der Mittelklotz der Vorrichtung sind jeweils tiefgekühlt. Der Mittelklotz wird bei diesem Vorgang an einer eingeschraubten Gewindestange festgehalten. Diese wird nur wenige Umdrehungen in das Gewinde eingedreht, das auch zur Befestigung des Klotzes an der Brücke der Einbettvorrichtung dient (Abb. 21), sodass die Verbindung noch beweglich bleibt.

Schnitttests am Holzklotz zeigten, dass dieses kurze Antauen der Holzoberfläche keinen Einfluss auf die zuvor hergestellte Planparallelität des Holzes hat. Lediglich auf der Oberfläche gefrierendes Wasser weist erwartungsgemäß Unebenheiten auf. Ein zeitverzögertes Aufsetzen der Papierprobe führt nach dem Antauen der Holzoberfläche ebenfalls zu Unebenheiten des auf der Oberfläche gefrierenden Wassers. Ohne das Antauen des Holzklotzes halten die Proben nicht ausreichend und werden durch die einwirkenden Kräfte beim Schneiden von der Unterlage abgerissen. Der Wasserfilm auf der Holzoberfläche ist offensichtlich essentiell.

Das Ablösen des Mittelklotzes von der Probe geschieht mittels eines zusätzlichen angewärmten Metallklotzes. Dieser handwarme plangeschliffene Metallklotz hat eine durchgehende Bohrung, sodass er trotz Gewindestange auf der Oberseite des kalten Klotzes positioniert werden kann. Über die Gewindestange kann einerseits der warme Klotz an den Mittelklotz gedrückt werden, andererseits kann der Mittelklotz über eine leichte Zugkraft in dem Moment von der Probe abgenommen werden, in dem die Grenzschicht zwischen Probe und Klotz taut, ohne dass die Probe als solche auftaut. Dieser Moment lässt sich gut vorhersagen, da der festgefrorene Mittelklotz im Mikrotom bereift. Der Reif schmilzt nach dem Aufsetzen des warmen Klotzes und erzeugt eine deutlich sichtbare, wandernde Grenze zwischen der kalten Zone mit Reif und der „warmen“ Zone.

Nach dem Ablösen des Mittelklotzes von der Probe werden die Schnitte mit einem Vorschub von 3 μm angefertigt. Mit dieser Schnittdicke lässt sich in Bezug auf die Anisotropie des Papiers eine ausreichende Auflösung erzeugen. Sie bewegt sich andererseits im unteren Bereich der Möglichkeiten des verwendeten Mikrotoms, um reproduzierbare Schnittdicken zu erzeugen.

Die Reproduzierbarkeit der Schnittdicke hängt von verschiedenen Faktoren ab, die auch anwenderspezifisch sind. [Hamer et al. \(2006\)](#) zeigen jedoch, dass geübtes Personal die Leistung eines motorisierten Kryostaten einhält oder übertrifft. Auch [Anthony et al. \(1984\)](#) stellen eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Schnittdicken bei der Verwendung von Kryostaten fest. Die hier verwendete Bezeichnung Schnittdicke entspricht der eingestellten Zustellung des Mikrotoms (Vorschub) und nicht zwingend der realen Schnittdicke, die bei diesen Proben nicht zu ermitteln ist.

Bei dieser Schnittdickeneinstellung wird pro Schnitt auch bei einer ungleichen Massenverteilung in z-Richtung des Papiers eine ausreichende Probenmenge für die Analyse präpariert, wie das folgende Beispiel eines Papiers mit einem Flächengewicht von 80 g/m² und Dicke von 80 µm verdeutlicht:

- 80 g/m² \cong 80.000.000 µg/m² \cong 8.000 µg/cm²
- mittleres Flächengewicht je 1 µm-Schicht: 100 µg/cm²
- mittleres Flächengewicht je 3 µm-Schicht: 300 µg/cm²

Die Probenmenge eines 3-µm-Schnitts ermöglicht zumindest theoretisch auch eine Mehrfachbestimmung der nachfolgenden Py-GC/MS. In der Realität kann es jedoch bei den verschiedenen Arbeitsschritten bis zur Präparation der Analysenproben zu Materialverlusten kommen. Geringere Schnittdicken hätten einerseits noch weniger Material pro Schnitt bedeutet und andererseits die Anzahl der Schnitte erhöht.

4.1.1.3.2 Anschneiden der Probe

Der Schnittbeginn stellt bei jeder Präparation eine Besonderheit dar. Zum Auffrieren der Probe wurde der Holzklötz mit der Objektaufnahme um Probendicke plus ca. 30-50 µm nach hinten gefahren. Die Annäherung erfolgt manuell und nicht über das automatische Annäherungssystem des Mikrotoms, da dieses bei den Proben nicht zuverlässig funktionierte. Die Annäherung erfolgt daher schrittweise durch eine entsprechende Zahl an Leerschnitten bei einem Vorschub von 3 µm.

Die Schnittdicke beim Anschnitt der Proben ist unterschiedlich, d. h. der erste Schnitt kann bei der eingestellten Schnittdicke von 3 µm theoretisch eine Dicke von etwas über 0 µm bis 3 µm haben, wie Abbildung 25 verdeutlicht. Sehr dünne Schnittdicken werden in der Realität aber nicht erzielt oder enthalten so wenig Material, dass dies nicht nutzbar ist.

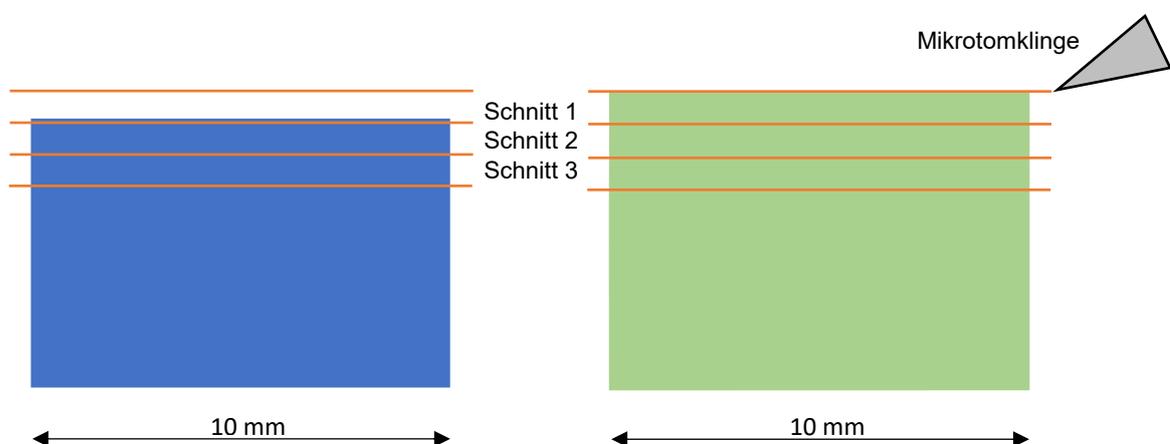


Abbildung 25: Schnittbeginn, mögliche Schnittdicken beim Anschneiden der Probe. Links: minimale Materialabnahme. Rechts: vollständiger Schnitt mit eingestellter Schnittdicke.

Die Idealvorstellung beim Anschneiden der Probe ist, dass die Probenoberfläche – wie in Abbildung 25 dargestellt – planparallel zur Schnittebene ausgerichtet ist. Dies zeigte sich in der Realität nur teilweise.

So war es erforderlich festzulegen, ab wann die Präparation verworfen wird, weil der Anschnitt der Probe zu schief ist: Ist der Schnittbeginn nicht mindestens beim 3. Schnitt vollflächig, bedeutet das sonst, dass der Schnittbeginn auf einer Seite der Probe erst beginnt, wenn auf der anderen Seite bereits 6-9 µm der Probe geschnitten sind. Die Probe ist dann zu schief und wird daher verworfen.

4.1.1.3.3 Handling der Schnitte

Die Schnitte werden je nach Struktur mittels Pinsel oder mit Pinzette aufgenommen und in ein tiefgekühltes Probengefäß übertragen. Pinsel und Pinzette müssen ebenfalls kalt sein, um ein Anhaften einer tauenden und somit feuchten/nassen Probe zu vermeiden. Das Überführen der Schnitte in ein tiefgekühltes Probengefäß im Kryostaten ist ebenfalls wichtig, damit die Probe gefroren ins Probengefäß fallen kann und nicht zuvor auftaut. Die Trocknung der Schnitte erfolgt in geöffneten Behältern über Trockenmittel⁵⁹ für mind. 12 Stunden und entzieht den Proben schonend das enthaltene Wasser.

Die Verwendung von 3-ml-Rollrandgläsern als Probengefäß für die Schnitte erweist sich als ungünstig. Denn bei Schnitten von faserarmen Strichschichten haftet das Material teilweise hartnäckig am Glas und lässt sich dort nur mit großem Verlust für die Analysen zurückgewinnen. Polypropylen Reaktionsgefäße (1,5 ml, Eppendorf) sind diesbezüglich vorteilhaft, da sich das Material nach der Trocknung gut von den Wandungen ablösen lässt.

4.1.1.4 Verfestigung von Papieren durch Imprägnierung mit Glyoxal

Für die Probenvorbereitung mittel Mikrotomie soll eine alternative Einbettungsmethode entwickelt werden. Untersucht wird daher die Imprägnierung mit dem Vernetzungsmittel Glyoxal (Ethandial). Das Glyoxal wird bei den Versuchen als Gas appliziert. Für die Begasung von Papierbögen (Format A6) wird ein Versuchsaufbau entwickelt, bei dem eine definierte Imprägnierzeit eingestellt werden kann. Dieser Aufbau wird in Kapitel 3.3.1.3 beschrieben. Wichtig ist dafür ein schneller Gasaustausch am Ende des Versuchs. Die Abbildung 26 zeigt den Verlauf einer Glyoxal-Behandlung.

Um den Einfluss auf verschiedene Papiereigenschaften zu testen, wird insbesondere die Dauer der Imprägnierung variiert, um darüber die aufgenommene Glyoxalmenge zu beeinflussen. Hierbei wird ein Kopierpapier (GLX-T0) verwendet. Daneben werden auch Papiere mit Glyoxal begast, die parallel mittels Kryomikrotomie für die chemischen Analysen vorbereitet werden (Kap. 4.2.7). An den begasten Proben wird auch der Matrix-Einfluss von Glyoxal auf die Quantifizierung von SB-Latex untersucht (Kap. 4.2.7.3).

Durch die Behandlung mit Glyoxal kann eine Steigerung der Festigkeiten der Papiere erzielt werden (Kap. 4.1.1.4.1). Die Festigkeitssteigerungen korrelierten dabei mit der Imprägnierdauer, aber auch mit der Dickenzunahme, die nicht erwünscht, aber in gewissen Grenzen tolerierbar ist. Die meisten Papiereigenschaften zeigen einen linearen Zusammenhang von Behandlungsdauer und eingebrachter Glyoxalmenge (Kap. 4.1.1.4.1).

Die Verteilung des Glyoxals in z-Richtung wird nur an einem Papier (SB3-F1) ermittelt (Kap. 4.2.7). Darum ist auch noch nicht klar, wie das Eindringverhalten bei mehrfach gestrichenen Papieren tatsächlich ist. Das Schnittverhalten bei Schnittversuchen legt allerdings die Vermutung nahe, dass Strichschichten als Barriere wirken und das gasförmige Glyoxal bei den gewählten Imprägnierzeiten nicht durch diese in die Faserschichten des Papiers vordringen kann. Bei der Quantifizierung von Glyoxal des mit Glyoxal behandelten, einseitig gestrichenen Papiers (SB3-F1) bestätigt sich die Vermutung, dass das Glyoxal vorwiegend an der Oberfläche zu finden ist (s. Kap. 4.2.7, Abb. 127).

⁵⁹ Phosphorpentoxid (P₂O₅)



Abbildung 26: Glyoxal-Behandlung. Vor, während und am Ende der Behandlung (von links nach rechts).

4.1.1.4.1 Glyoxal-behandeltes Kopierpapier GLX-T0

Die Versuche zur Glyoxal-Behandlung erfolgen unter anderem mit dem Standard-Kopierpapier (GLX-T0). Die Behandlungsdauer mit Glyoxal variiert dabei zwischen 10 min und 50 min. Bei jedem Versuch werden zwei Bögen (DIN A6) behandelt. Um den Effekt der Behandlung zu ermitteln, werden neben Masse- und Dickenänderung auch Änderungen der Festigkeitswerte (Tab. 5) und optische Eigenschaften aufgeführt (Tab. 6 und 7).

Tabelle 5: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Behandlungsdauer und Papiereigenschaften (Berstdruck als 3-Fachbestimmung, Reißlänge als Doppelbestimmung)

| Behandlung [min] | Glyoxal/ P ₂ O ₅ | Flächen- gewicht [g/m ²] | Berst- druck [kPa] | Berst- druck SD [kPa] | Reiß- länge [km] | Reiß- länge SD [km] | Dicken- änderung [μm] | Zunahme Flächengewicht [%] |
|---------------------|---|--|--------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 0 | - | 78,4 | 119,7 | 10,7 | 2,48* | 0,09 | - | - |
| 0 | | 78,4 | 118,3 | 8,7 | 2,48* | 0,06 | - | - |
| 10 | 2 : 4 | 83,0 | 137,1 | 22,7 | 2,82 | 0,08 | 0,9 | 5,9 |
| 10 | | 83,2 | 150,1 | 11,6 | 2,96 | | 1,6 | 6,2 |
| 30 | 2 : 4 | 91,6 | 189,8 | 5,6 | 3,24 | 0,07 | 2,7 | 16,9 |
| 30 | | 88,2 | 180,2 | 13,2 | 3,17 | | 1,8 | 12,5 |
| 40 | 2 : 4 | 91,3 | 172,9 | 26,4 | 3,07 | 0,17 | 6,5 | 16,5 |
| 40 | | 90,3 | 177,9 | 19,2 | 2,75 | | 6,4 | 15,2 |
| 50 | 2 : 4 | 99,2 | 236,0 | 23,6 | 3,60 | 0,27 | 8,0 | 26,5 |
| 50 | | 94,5 | 211,4 | 11,1 | 3,15 | | 6,4 | 20,5 |

* 5-Fachbestimmung

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Behandlungsdauer sowohl das Flächengewicht und als auch die Dicke des Papiers steigt (Tab. 5). Dabei ergibt sich ein linearer Trend für die Zunahme des Flächengewichts und der Dicke (Abb. 27). Zusätzlich nehmen mit dem Flächengewicht auch die ermittelten Werte von Zug- und Berstfestigkeit zu (Abb. 28). Das bedeutet, mit zunehmendem Glyoxalgehalt steigen die Festigkeitswerte des Papiers.

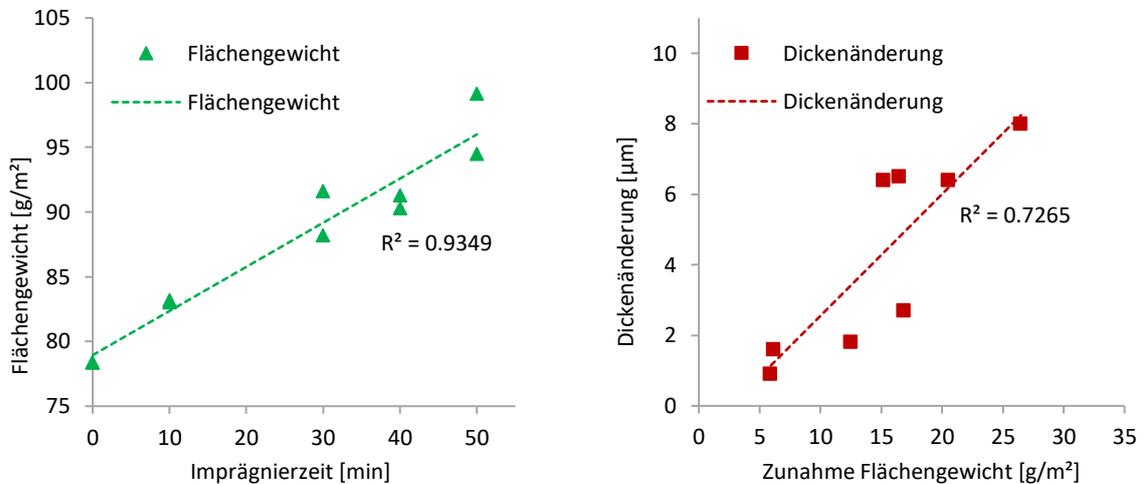


Abbildung 27: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Flächengewicht in Abhängigkeit von der Imprägnierzeit (links), Dickenänderung in Abhängigkeit von der Zunahme des Flächengewichts (rechts)

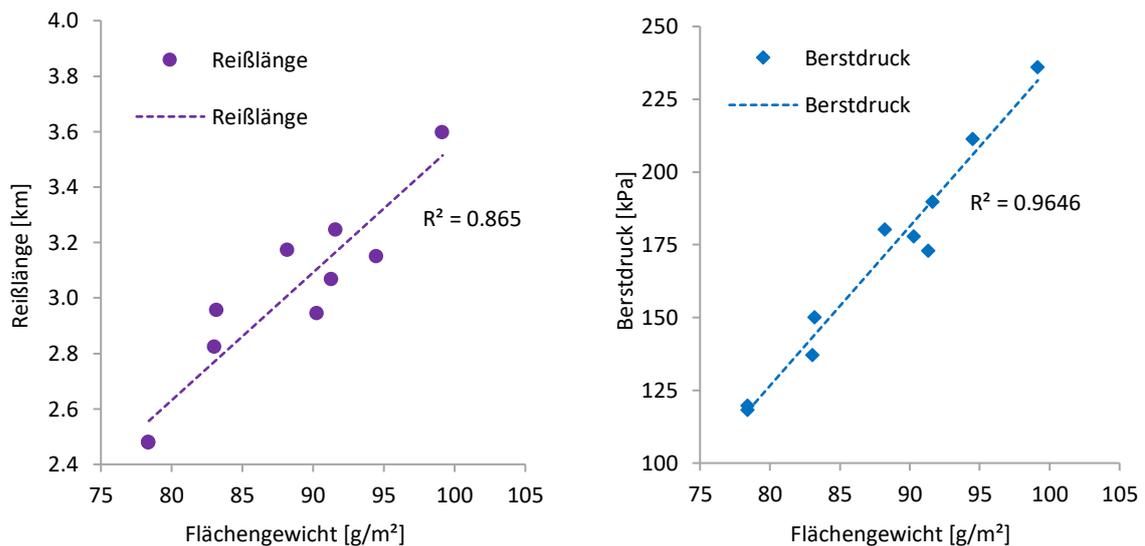


Abbildung 28: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Reißlänge (links) und Berstdruck (rechts) in Abhängigkeit vom Flächengewicht

Die optischen Eigenschaften verändern sich ebenfalls mit den Flächengewicht (Tab. 6 und 7). Weißgrad und Helligkeit L* (Abb. 29) nehmen mit ab. Auch für die Opazität (Abb. 30, links) gilt, dass mit zunehmendem Flächengewicht die Werte abnehmen. Die Transparenz (Abb. 30, rechts) und die Lichtstreuung nehmen dagegen mit dem Flächengewicht zu (Tab. 6). Dies stimmt mit dem Befund bei Papier SB3-F1 in Tab. 8 (Kap. 4.1.1.4.2) überein, wobei sich der Farbwert b* bei Papier SB3-F1 durch die Glyoxal-Behandlung von 3,0 auf 4,1 erhöht. Bei dem Kopierpapier GLX-T0 lässt sich dagegen beim Farbwert b kein Trend erkennen (Tab. 6 und 7). Dagegen zeigt Kopierpapier GLX-T0 in Bezug auf den

Farbwert a einen Trend in Richtung Rot (Tab. 6 und 7; Anhang: Tab. 49 und 50). Es zeigt sich an den Kennwerten für den Weißgrad und die Farbwerte a* und b*, dass das Papier Aufheller (OBA, Kap. 2.4.3.2.1) enthält. Möglicherweise lässt sich bei dem Kopierpapier, anders als bei Papier SB3-F1, keine Farbänderung Richtung Gelb (Farbwert b*) ermitteln.

Tabelle 6: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Optische Kennwerte (ohne UV-Filter), Mittelwerte der 4-Fachbestimmung

| Behandlung | Flächengewicht | Weißgrad | Helligkeit | grün + rot - | gelb + blau - | Opazität | Transparenz | Lichtstreu-koeff. | Lichtabsorp.-koeff. |
|------------|----------------|--------------|-------------|--------------|---------------|-------------|-------------|----------------------|----------------------|
| [min] | [g] | [%] | L* | a* | b* | [%] | [%] | [m ² /kg] | [m ² /kg] |
| 0 | 78,4 | 100,6 | 94,6 | 2,31 | -10,2 | 92,6 | 15,0 | 63,2 | 0,64 |
| 10 | 83,1 | 99,8 | 94,1 | 2,29 | -10,5 | 92,5 | 15,5 | 57,8 | 0,70 |
| 30 | 89,9 | 99,1 | 93,8 | 2,17 | -10,6 | 91,3 | 17,3 | 47,5 | 0,65 |
| 40 | 90,8 | 99,1 | 94,2 | 2,00 | -9,8 | 91,4 | 16,8 | 47,7 | 0,57 |
| 50 | 96,8 | 98,0 | 93,5 | 2,06 | -10,2 | 89,0 | 20,2 | 36,2 | 0,54 |

Tabelle 7: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Optische Kennwerte (mit UV-Filter), Mittelwerte der 4-Fachbestimmung

| Behandlung | Flächengewicht | Weißgrad | Helligkeit | grün + rot - | gelb + blau - | Opazität | Transparenz | Lichtstreu-koeff. | Lichtabsorp.-koeff. |
|------------|----------------|-------------|-------------|--------------|---------------|-------------|-------------|----------------------|----------------------|
| [min] | [g] | [%] | L* | a* | b* | [%] | [%] | [m ² /kg] | [m ² /kg] |
| 0 | 78,4 | 91,1 | 94,1 | 0,12 | -3,8 | 92,7 | 15,3 | 60,5 | 0,73 |
| 10 | 83,1 | 90,3 | 93,6 | 0,09 | -4,0 | 92,6 | 15,9 | 55,4 | 0,80 |
| 30 | 89,9 | 89,5 | 93,3 | 0,04 | -4,0 | 91,4 | 17,6 | 45,5 | 0,73 |
| 40 | 90,8 | 89,6 | 93,6 | 0,05 | -3,6 | 91,5 | 17,3 | 45,2 | 0,67 |
| 50 | 96,8 | 88,2 | 92,8 | 0,02 | -3,8 | 89,2 | 20,5 | 34,7 | 0,63 |

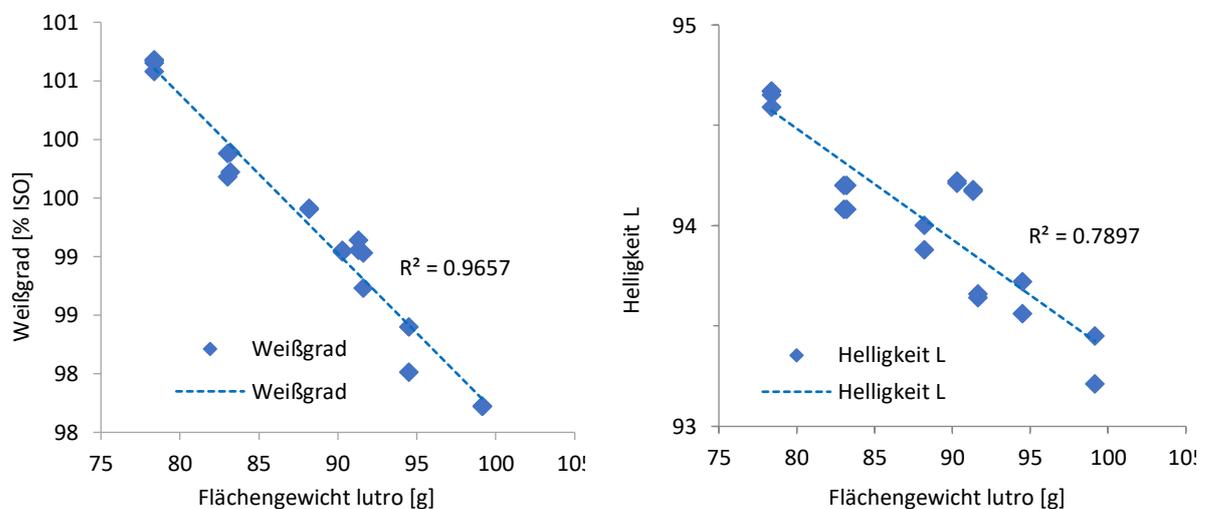


Abbildung 29: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Weißgrad (links) und Helligkeit (rechts) in Abhängigkeit vom Flächengewicht

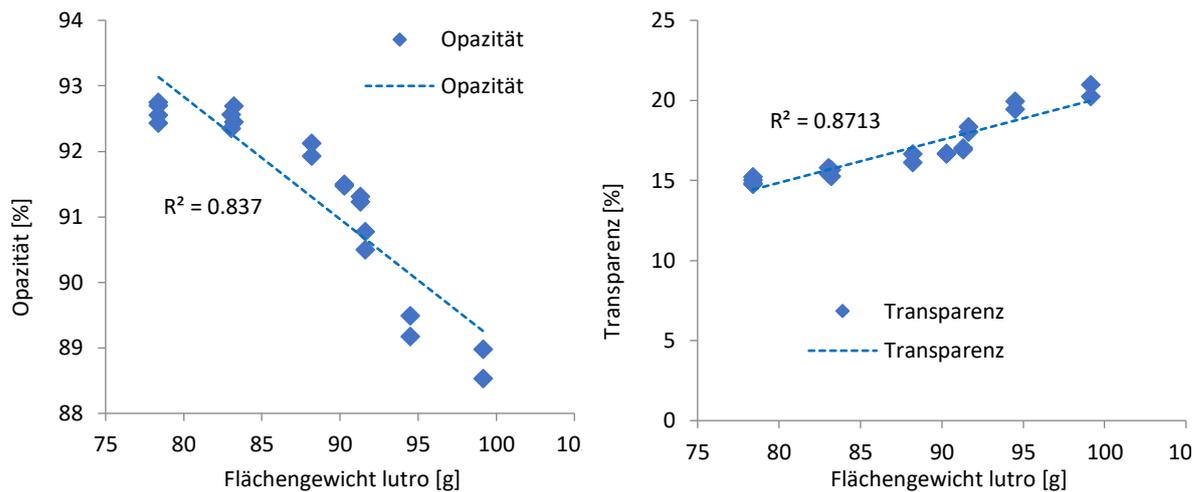


Abbildung 30: Imprägnierung von Kopierpapier GLX-T0 mit Glyoxal – Opazität (links) und Transparenz (rechts) in Abhängigkeit vom Flächengewicht

4.1.1.4.2 Glyoxal-behandeltes Etikettenpapier SB3-F1

Die Verfestigung des Materials zeigt sich bei dem einseitig gestrichenen Etikettenpapier SB3-F1 über die Bestimmung der Berstfestigkeit (Kap. 3.2.4.1). Bei dem unbehandelten Papier SB3-F1 liegt der ermittelte Berstdruck bei 208 kPa, bei dem behandelten Papier wird ein Berstdruck von 242 kPa ermittelt. Die Dicke des unbehandelten Blatts (61,5 µm) nimmt durch die Behandlung um 12,4 µm zu. Die optischen Untersuchungen an dieser Probe zeigen deutliche Veränderungen in Bezug auf die ermittelten Kennwerte. So verändert sich durch die Behandlung des Papiers mit Glyoxal der Farbwert a^* Richtung gelb (Tab. 8). Dies war zu erwarten, weil die Probe gelblich wurde. Die Werte für Weißgrad, Helligkeit L^* und Opazität nehmen durch die Behandlung ab. Mit abnehmender Opazität steigt die Transparenz des Papiers, was auf eine Durchdringung des Papiers mit Glyoxal hindeuten könnte.

Tabelle 8: Optische Kennwerte Papier SB3-F1 vor und nach der Glyoxal-Behandlung (ohne UV-Filter)

| Behandlung [min] | Weiß- grad [%] | Hellig- keit L^* | grün + rot - a^* | gelb + blau - b^* | Opazität [%] | Trans- parenz [%] | Lichtstreu- koeff. [m ² /kg] | Lichtabsorp.- koeff. [m ² /kg] |
|---------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------|-------------------------|---|---|
| 0 | 85.1 | 95.5 | -0.7 | 3.0 | 76.8 | 30.3 | 37.2 | 0.26 |
| 50 | 82.3 | 94.8 | -0.8 | 4.1 | 71.6 | 36.0 | 24.9 | 0.24 |

4.1.1.4.3 Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus

Es deutet vieles darauf hin, dass der größte Teil des Glyoxals nur auf der Oberfläche aufgelagert wird, nachdem es dort kondensiert ist. Das z-Profil in Kap. 4.2.7.2 zeigt hohe Glyoxalgehalte in oberflächennahen Schichten und einen schnellen Abfall der ermittelten Gehalte zu inneren Schichten des Papiers. Im mittleren Bereich des Papiers wird ein konstantes Glyoxal-Niveau ermittelt. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass das Papier zumindest anfangs vom Glyoxal durchdrungen wird und sich danach auf den Oberflächen auflagert. Das würde jedoch bedeuten, dass eine immer längere Behandlungsdauer keinen Effekt mehr auf den Glyoxalgehalt im mittleren Bereich des Papiers hätten.

Für eine Kondensation des Glyoxals auf der Oberfläche des Papiers sprechen verschiedene Dinge. Dass das Gas im Reaktionsgefäß nebelartig trüb ist (Abb. 26), zeigt vermutlich, dass das Glyoxal unter den

gegebenen Bedingungen kondensiert. Glyoxal hat bei Normaldruck einen Siedepunkt von 50,4 °C, folglich kondensiert gasförmiges Glyoxal bei Normaldruck und Raumtemperatur (Berger 2016). Bei 20 °C hat Glyoxal einen Dampfdruck von ca. 250 hPa (Berger 2016). Wie weit der Druck im System durch das entstehende Glyoxal und das Erhitzen des Rundkolbens steigt, wird nicht überprüft. Ein Druckanstieg von 80 hPa auf über 250 hPa erscheint aber plausibel. Ein weiteres Indiz für Kondensation ist, dass sich nach dem Gasaustausch am Ende des Versuchs das Glyoxal als gelbe Schicht an allen Oberflächen niedergeschlagen hat, wie Abbildung 26 (rechts) verdeutlicht.

Beim zuvor beschriebenen Versuchsaufbau hat das Probengefäß für die Begasung der Papierprobe Raumtemperatur. Neben einem Druckanstieg könnte auch eine zu niedrige Temperatur zur Kondensation beitragen. Da während des Versuchs das Vakuum nicht auf 80 hPa reguliert werden kann, bleibt eine erhöhte Temperatur, um Kondensation bei einem Druckanstieg zu vermeiden. Bei der modifizierten Apparatur wird das Probengefäß mittels eines Wasserbades auf über 55 °C temperiert, sodass eine Kondensation während der Imprägnierung unterbunden werden kann.



Abbildung 31: Glyoxal-Behandlung. Modifizierte Apparatur. Vor, während und am Ende der Behandlung (von links nach rechts).

Bei den Tests mit dem modifizierten Aufbau zeigt sich, dass sich das Reaktionsgefäß mit einem klar bleibenden gelben Gas füllt, das auch klar bleibt (Abb. 31). Das Gas kann auch über einen Gasaustausch am Ende des Versuchs vollständig entfernt werden und es können keine Anlagerungen an Oberflächen im temperierten Bereich festgestellt werden.

Die Arbeiten an dieser Thematik sind ab diesem Punkt zugunsten anderer Untersuchungen nicht weiterverfolgt worden, da gezeigt werden konnte, dass die Methode zur Begasung von Papier mit Glyoxal grundsätzlich funktioniert und die Eis-Einbettung mit Vorrichtung 2 eine erfolgreiche Probenpräparation ermöglicht.

4.1.1.5 (Surface-Grinder)

Als alternative Präparationsmethode zur Mikrotomie wird für oberflächenparallele Papierschichten das Fräsen mittels Surface-Grinder für die Herstellung der Analyseproben getestet (Kap. 4.2.1.2.2). Das verwendete Gerät wird in Kap. 3.3.2 beschrieben.

4.1.2 Entwicklung und Optimierung von Quantifizierungsmethoden

Die Quantifizierungsmethode für ein Additiv besteht wie in Kap. 3.4.1.3 beschrieben aus mehreren Schritten. Neben einer entsprechenden Probenvorbereitung der zu analysierenden Probe müssen Kalibrierproben hergestellt, die Analysenparameter für das Py-GC/MS-System ermittelt und eine Auswerteroutine für die Messdaten erstellt werden.

Die mittels Mikrotomie erzeugten Schnittserien und die jeweiligen Kalibrierproben mit PY-GC/MS werden bei 500 °C Pyrolysetemperatur und unterschiedlichen GC/MS-Bedingungen analysiert. Die Quantifizierungs-Messungen werden im SIM (Selective Ion Mode) durchgeführt, um mit einer höheren Empfindlichkeit und Selektivität eine bessere Quantifizierung durchführen zu können (Kap 3.4.1.3).

Für die Erstellung der SIM-Methoden werden, wie in Kap. 3.4.1.3 beschrieben, Vergleichsmessungen von Analyt (Additiv) und Matrix (Rohpapier) im TIC-Mode (Total Ion Count) durchgeführt, um die Massenspuren spezifischer Additiv-Peaks zu ermitteln. Aus den erhaltenen Chromatogrammen werden Peaks/Massenspuren ermittelt, die spezifisch für den jeweiligen Analyten sind, deren Peakflächen möglichst gut mit den Analytgehalten der Kalibrierproben korrelieren und die nicht durch Matrixeinflüsse überlagert werden.

Die Optimierung der Quantifizierungsmethoden kann in zwei Bereiche aufgeteilt werden, den präparativen Teil und den analytischen Teil (Py-GC/MS). Der präparative Teil betrifft die Qualität der Kalibrierproben (Kap. 3.4.1.3.1; 4.1.2.1) und die Probenvorbereitung der zu analysierenden Proben (Kap. 3.4.1.2; 4.1.1). Der analytische Teil betrifft die Laufzeitverkürzung für einen höheren Probendurchsatz bei großer Probenzahl. Dabei muss weiterhin eine gute Qualität der Chromatogramme gewährleistet werden (s. Kap. 4.1.2.2).

4.1.2.1 Herstellung von Kalibrierproben

Wie im Kapitel 3.4.1.3.1 beschrieben, wird mittels externer Kalibrierungen quantifiziert. Die Qualität der Kalibrierung und der einzelnen Kalibrierproben wirkt sich auf die Aussagekraft der Quantifizierung aus.

Qualität bedeutet hier einerseits die Reproduzierbarkeit der Peakflächen der einzelnen Kalibrierproben in Mehrfachmessungen. Dies wird, stärker als von der Reproduzierbarkeit der Chromatographie, von der Homogenität der gemahlten Kalibrierproben bestimmt. Andererseits ist das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden ein Parameter für die Qualität der Kalibrierreihe. Ein hohes Bestimmtheitsmaß von $R^2 > 0,99$ wird dabei angestrebt. Ein weiteres Ziel ist es, die Zusammensetzung der Kalibrierproben möglichst nahe an die zu analysierende Probe anzupassen. Für jedes Additiv und jede neue Matrix werden entsprechende Kalibrierungen erstellt, da Matrixeffekte nicht auszuschließen sind (Kap. 2.5.5.1). Sollen Strich-/Beschichtungskomponenten quantifiziert werden, enthalten die jeweiligen Rohpapiere in der Regel die Papierkomponenten, die auch in der zu untersuchenden Probe vorliegen. Sollten diese Papierkomponenten die pyrolytischen Abbau beeinflussen, ist dies in der Kalibrierung und in der zu analysierenden Probe gleichermaßen der Fall.

Laborblätter aus endgebleichtem Zellstoff wie Fichten-Sulfit-Zellstoff (FiSZ) haben sich als gute Alternative erwiesen, wenn die Matrix für die Kalibrierung beispielsweise keinerlei Additive enthalten sollen oder Blätter unter Einsatz von Additiven hergestellt werden sollen (Odermatt et al. 1998; Odermatt et al. 2003a; Odermatt et al. 2003b; Odermatt et al. 2007). Daher kann, in Abhängigkeit von der Fragestellung, die Wahl auch dann auf reinen Zellstoff fallen, wenn das Rohpapier verfügbar ist (Kap. 4.1.2.1.2 und 4.1.2.1.5).

Grundsätzlich muss bei allen Versuchen der Kalibrierbereich an die Analyt-Konzentrationen angepasst sein (Bader et al. 2012; Sparkman et al. 2011b). Denn der Bereich außerhalb des Kalibrierbereichs kann auch außerhalb des linearen Bereichs liegen, was dann zu einer Unter- oder einer Überbewertung führt (Gross 2013). Werte außerhalb des Kalibrierbereichs unterliegen daher einer Unsicherheit.

In früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe werden 250 µl der Additiv-Lösung/-Dispersion auf das Papier aufgebracht (Odermatt et al. 2005b). Bei zweistufiger Applikation mit je 125 µl nimmt das Papier nach einer Zwischentrocknung bei der zweiten Applikation keine Flüssigkeit mehr auf. Dies ist beispielsweise

bei Kalibrierdispersionen von SB-Latex der Fall. Die Dispersion bleibt dann auf der Oberfläche stehen und trocknet vollständig auf der Oberfläche des Papiers. Ziel ist jedoch, bereits ohne Mahlung eine möglichst gleichmäßige Additivverteilung im Papierstreifen zu erreichen. Das Lösungsmittelvolumen wird daher in dieser Arbeit soweit reduziert, dass der Auftrag auch in einem Schritt erfolgen kann.

Begrenzt wird die weitere Reduktion des Auftragsvolumens bei SB-Latex durch die steigenden Konzentrationen der aufzutragenden Dispersionen. Aufgrund der Klebrigkeit bei SB-Latex führt dies zu Problemen bei der Herstellung der Dispersion und der Applikation mittels Mikroliterspritze. Die Additive, die in flüssiger Form (Lösung/Dispersion) vorliegen, werden mit geeigneten Lösungsmitteln verdünnt, um daraus Lösungen/Dispersionen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Additive herzustellen. In der Regel werden für die Verdünnungen 10 ml-Messkolben verwendet. Bei ASA-Kalibrierproben wird bei Konzentrationen von weniger als 0,1 % wegen der erzielbaren Genauigkeit das Messkolbenvolumen und/oder die Papiereinwaage erhöht.

Für jede Kalibrierprobe wird eine eigene Verdünnungslösung/-dispersion des Additivs hergestellt. Die Messkolben werden vor der Entnahme der Lösung/-Dispersion auf 20,0 °C temperiert. Bei Nullproben handelt es sich in der Regel um Kalibrierproben ohne zusätzliches Additiv, die dieselbe Prozedur durchlaufen haben wie die anderen Kalibrierproben.

Die benetzten Kalibrierproben werden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend mittels Kryomahlung zerkleinert und homogenisiert.

4.1.2.1.1 Kalibrierungen mit SB-Latices – Standard Methode

Die Kalibrierproben mit den drei SB-Latices SB2, SB3 und SB4 werden mit den dazugehörigen Rohpapieren hergestellt. Es werden 150 µl der jeweiligen Verdünnungslösungen/-dispersionen des Additivs mittels Mikroliterspritze auf 150 mg Rohpapier aufgetragen.

Zu den beidseitig gestrichenen Papieren SB2-C1, -D1 und -E1 werden auf Basis der Rohpapiere SB2-C0, -D0 und -E0 die dazugehörigen Kalibrierreihen hergestellt. Die Sollgehalte der sieben Kalibrierstufen (plus jeweiliger Nullprobe) liegen bei den drei Kalibrierreihen bei 0,5–12 % (Tab. 9). Bei den Papieren SB2-C, SB2-D und SB2-E handelt es sich um Erzeugnisse aus Produktionsversuchen, bei denen sich die Rohpapiere in Bezug auf das spezifische Volumen und die Grammaturn unterscheiden.

Tabelle 9: Kalibrierproben mit SB-Latex SB2 auf den Rohpapieren SB2-C0, -D0 und -E0 zur Untersuchung der Papiere SB2-C1, -D1 und -E1.

| Kalibrierstufe | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| SB2-C0_Kal | 0 | 0,50 | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 9,9 | 11,9 |
| SB2-D0_Kal | 0 | 0,50 | 2,0 | 4,0 | 5,9 | 8,0 | 9,9 | 11,8 |
| SB2-E0_Kal | 0 | 0,50 | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 9,9 | 11,9 |

Bei den Papieren SB3-F1 bis SB3-J2 handelt es sich um einseitig gestrichene Etikettenpapiere mit Grammaturn von 47–58 g/m². Es wird eine Kalibrierung mit sieben Kalibrierstufen von 0,25–25 % plus Nullprobe auf Basis des Rohpapiers SB3-F0 hergestellt (Tab. 10). Die Rohpapiere der Papiere SB3-G bis SB3-J liegen nicht vor, haben aber laut Hersteller dieselbe Zusammensetzung wie das Rohpapier SB3-F0. Daher kann die hergestellte Kalibrierung auf Rohpapier SB3-F0 für alle Papiere verwendet werden.

Tabelle 10: Kalibrierproben mit SB-Latex SB3 auf Rohpapier SB2-F0 zur Untersuchung der Papiere SB3-F1 bis SB3-J2

| Kalibrierstufe | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| SB3-F0_Kal | 0 | 0,25 | 0,74 | 2,0 | 5,0 | 8,0 | 12,0 | 25,0 |

Zur Quantifizierung von SB-Latex 4 in Karton SB4-K1 werden zwei Kalibrierreihen auf Basis des Rohkartons SB4-K0 hergestellt. Es handelt sich dabei nicht um den Rohkarton aus dem Karton SB4-K1 hergestellt wird, sondern um einen Rohkarton desselben Herstellers mit ähnlicher Zusammensetzung. Bei Kalibrierreihe SB4-K_Kal_A mit neun Kalibrierstufen liegen die Gehalte bei 0,13–12 % plus Nullprobe (Tab. 11). Die Kalibrierung wird durch Reihe SB4-K_Kal_B mit sieben Stufen von 0,67–16 % plus Nullprobe erweitert (Tab. 11).

Tabelle 11: Kalibrierproben mit SB-Latex SB4 auf Rohkarton SB4-K0 zur Untersuchung der Papiere SB4-K1

| Kalibrierstufe | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------|-----|------|------|-----|-----|------|------|------|-----|------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| SB4-K0_Kal_A | 0 | 0,13 | 0,75 | 1,5 | 3,0 | 4,5 | 6,1 | 7,5 | 9,1 | 12,0 |
| SB4-K0_Kal_B | 0 | 0,67 | 2,7 | 5,3 | 7,9 | 10,7 | 13,3 | 16,1 | | |

Zur Analyse der Papiere SB1-A1, -A2 und -B2 werden ebenfalls Kalibrierungen mit SB-Latex 1 auf FiSZ (Papierkennung N0) als Matrix hergestellt und enthält zusätzlich auch AKD. Diese werden im nächsten Kapitel beschrieben.

4.1.2.1.2 Kalibrierungen mit SB-Latex 1 und weiteren Additiven

Die Papiere SB1-A und -B sind mehrfach gestrichene grafische Papiere mit einer Grammaturn von 170 g/m². Die Rohpapiere der Papiere unterscheiden sich durch ihre Oberflächenbehandlung und im Aschegehalt. Dieser liegt bei Papier SB1-A0 mit 20 % höher als bei Papier SB1-B0.

Abweichend von der zuvor beschriebenen Standard-Variante mit einem Additiv wird für die Papiere SB1-A und -B mehrere Additive appliziert. Dieses sind bei Kalibrierungssatz „Kal_A“ aus SB-Latex 1 und dem in der Streichfarbe eingesetzten Verdicker. Der Anteil des Verdickers liegt bei 0,2 %. Der Kalibrierungssatz „Kal_B“ enthält zusätzlich zum SB-Latex 1 und dem Verdicker auch das Leimungsmittel AKD. Die kleinsten und größten Gehalte liegen bei den Kalibrierungen für den SB-Latex zwischen 0,25 % und 12 %; beim AKD betragen die Additivgehalte in den Kalibrierproben 0,01–0,4 % (Tab. 12).

Zusätzlich werden Kalibrierungen für die Papiere SB1-A1, -A2 und -B1 ebenfalls Kalibrierungen mit SB-Latex 1 und AKD auf dem Sulfite-Zellstoff AKD-N0 als Matrix hergestellt. Als Nullprobe dient der gemahlene Zellstoff AKD-N0. Die Sollgehalte des SB-Latex 1 liegen bei den sechs Kalibrierstufen bei 0,25–10 % (Tab. 12).

Bei den Kalibrierproben Proben AKD-N0 werden anders als bei den anderen Kalibrierproben zweimal 125 µl der hergestellten Additiv-Verdünnungen mittels Mikroliterspritze auf 150 mg Rohpapier aufgetragen. Dabei zeigt sich das Phänomen, dass bei der zweiten Applikation die Kalibrierdispersionen nicht mehr von dem Papier aufgenommen werden und dann als Tropfen auf der Oberfläche stehen bleiben (s. a. Kap. 4.1.2.1). Dieser hydrophobierende Effekt soll auch bei einer Oberflächenleimung durch den Einsatz hydrophober Polymere erzielt werden (Kap. 2.4.2.2.5), nur dass die eingesetzten Additiv-Mengen bei den Kalibrierproben zum Teil deutlich höher sind.

Tabelle 12: Kalibrierungen SB-Latex SB1 auf den Rohpapieren SB1-A0 und -B0 und dem Zellstoff AKD-N0 zur Untersuchung der Papiere SB1-A1 bis -B2. Die Kalibrierproben mit der Endung Kal_B enthalten zusätzlich das Leimungsmittel AKD

| Kalibrierstufe | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| SB1-A0_Kal_A | 0,0 | 0,25 | 0,75 | 2,0 | 5,0 | 7,9 | 11,8 |
| SB1-A0_Kal_B | 0,0 | 0,26 | 0,75 | 2,0 | 5,0 | 8,0 | 12,0 |
| SB1-B0_Kal_A | 0,0 | 0,25 | 0,74 | 2,0 | 5,0 | 7,9 | 11,8 |
| SB1-B0_Kal_B | 0,0 | 0,25 | 0,74 | 2,0 | 5,0 | 7,9 | 12,0 |
| AKD-N0_Kal_B | 0,0 | 0,23 | 0,51 | 1,0 | 2,0 | 5,1 | 10,0 |

Zu den Papieren SB1-A und -B werden Kalibrierproben aus Streichfarbenkomponenten mit SB-Latex 1 in verschiedenen Gehalten hergestellt. Es handelt sich um die Komponenten von zwei Streichfarben und der Pigmentierungs-Formulierung (AV, AD und AP), die bei diesen Papieren eingesetzt werden. Für die Herstellung der Kalibrierproben werden die Streichfarben im vorgesehenen Mischungsverhältnis in Teflonschalen mit dem Latex gemischt, getrocknet und homogenisiert. Die Sollgehalte liegen bei diesen Kalibrierproben für SB-Latex bei 0,25–12 % (Tab. 13).

Tabelle 13: Kalibrierungen mit SB-Latex SB1 mit anorganischer Matrix SB1-AV, -AD und AP zur Untersuchung der Papiere SB1-A1 bis -B2.

| Kalibrierstufe | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| SB1-AV_Kal_A | 0,0 | 0,25 | 0,76 | 2,0 | 5,0 | 8,1 | 12,1 |
| SB1-AD_Kal_A | 0,0 | 0,25 | 0,75 | 2,0 | 5,0 | 7,9 | 11,9 |
| SB1-AP_Kal_A | 0,0 | 0,25 | 0,75 | 2,0 | 5,0 | 8,0 | 12,0 |

4.1.2.1.3 Kalibrierung des Zink-Salicylat-haltigen Additivs

Für die Quantifizierungen eines Zink-Salicylat-haltigen Additivs (ZS) in den Selbstdurchschreibepapieren ZS-L1 und -L2 werden auf dem Rohpapier (ZS-L0) des Produktes Kalibrierproben hergestellt. Bei dem Papier-Produkt handelt es sich um die Mittellagen (CFB) eines dreilagigen Durchschreibepapiers. Das zu quantifizierende Additiv ist einseitig auf diese Mittellage aufgetragen. Die maßgebliche Komponente im Additiv für die Farbreaktion ist ein Zink-Salicylat. Das Rohpapier ZS-L0 hat einen beidseitigen Vorstrich, ohne die funktionellen Schichten für die Farbreaktionen.

Zum Probensatz ZS-L1 und -L2 werden auf Basis der Rohpapiere ZS-L0 zwei Kalibrierreihen mit neun Kalibrierstufen (plus jeweiliger Nullprobe) mit ZS-Gehalten von 0,02–5 % erstellt (Tab. 14). Es werden 150 µl der hergestellten Additiv-Verdünnungen mittels Mikroliterspritze auf 150 mg Rohpapier aufgetragen.

Tabelle 14: Kalibrierproben mit dem Zink-Salicylat-haltigen Additiv ZS auf Rohpapier ZS-L0 zur Untersuchung der Papiere ZS-L1 und -L2.

| Kalibrierstufe | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------|-----|-------|-------|------|------|------|------|-----|-----|-----|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| ZS-L0_Kal1 | 0.0 | 0.020 | 0.053 | 0.10 | 0.25 | 0.51 | 0.77 | 1.0 | 2.5 | 5.1 |

4.1.2.1.4 Kalibrierungen mit Leimungsmittel ASA

Die mit ASA geleimten Papiere ASA-M1 und -M2 mit Grammaturen von 35 g/m² und 40 g/m² können in unterschiedlichen Bereichen eingesetzt werden. Im Gegensatz zu den anderen Additiven liegt das Leimungsmittel ASA in unverdünnter Form vor (2.4.2.2.3). Als Lösungsmittel für die Herstellung der Verdünnungslösungen wird Toluol verwendet (Lindfors et al. 2007; Vrbanac et al. 1999; Vrbanac und Dixon 1997). Als Matrix werden die vom Papierhersteller bereitgestellte ASA-freie Laborblätter ASA-M0 verwendet, deren Faserstoff auch in den untersuchten Produkten ASA-M1 und -M2 verwendet wird.

Für die Herstellung der Kalibrierstufen mit den geringsten Additivgehalten werden Messkolben mit 25 ml (Nr. 3) und 50 ml (Nr. 2) verwendet, um bei Einwaagen von >10,0 mg mit derselben Analysenwaage arbeiten zu können. Für die ergänzenden Kalibrierproben 1a werden dieselben Lösungen verwendet wie bei den Kalibrierstufen 0–3 der Kalibrierung ASA-M0_Kal1, jedoch wird bei gleichem Auftragsvolumen die Papiermenge von 150 mg auf 185–240 mg erhöht.

Der Kalibrierbereich orientiert sich am ASA-Einsatz des Herstellers und liegt mit den zwölf hergestellten Kalibrierproben (plus Nullproben) bei ASA-Gehalten von 0,016–0,51 % (Tab. 15). Die Anzahl und die Abstufung der Kalibrierproben wird in diesem Fall so gewählt, dass bei verändertem Kalibrierbereich ausreichend Kalibrierpunkte erhalten bleiben (Bader et al. 2012).

Tabelle 15: Kalibrierproben mit Leimungsmittel ASA auf dem Rohpapier ASA-M0 zur Untersuchung der Papiere ASA-M1 und -M2

| Kalibrierstufe | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------|-----|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| ASA-M0_Kal1 | 0 | 0,026 | 0,051 | 0,10 | 0,20 | 0,25 | 0,30 | 0,35 | 0,41 | 0,51 |
| ASA-M0_Kal1a | 0 | 0,016 | 0,037 | 0,084 | | | | | | |

4.1.2.1.5 Kalibrierungen mit Leimungsmittel AKD

Das Leimungsmittel AKD wird im Rohpapier der graphischen Papiere SB1-A und -B eingesetzt. Für die AKD-Bestimmung wird eine Additiv-freie Matrix in Form von reinem Sulfit-Zellstoff (Fichte) AKD-N0 verwendet. Die AKD-Gehalte dieser Kalibrierproben liegen zwischen 0,025 % und 0,8 % (Tab. 16). Die Kalibrierproben der Reihe AKD-N0_Kal_B enthalten AKD und SB1. Es werden, anders als bei den zuvor beschriebenen Kalibrierungen, zweimal 125 µl der hergestellten Additiv-Verdünnungen mittels Mikroliterspritze auf 150 mg Rohpapier aufgetragen. Als Nullprobe dient gemahlener Zellstoff. Die Kalibrierproben mit Bezeichnung SB1, bei denen es vorrangig um die Quantifizierung von SB-Latex 1 geht, enthalten zwischen 0,012 % und 0,4 % AKD. Die Herstellung dieser Proben ist in Kap. 4.1.2.1.2 beschrieben.

Tabelle 16: Kalibrierproben mit Leimungsmittel AKD auf dem reinen Zellstoff AKD-N0 und den Rohpapieren SB1-A0 und -B0. Die Kalibrierproben mit der Endung Kal_B enthalten zusätzlich SB-Latex SB1

| Kalibrierstufe | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------|-----|-------|-------|-------|------|------|------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| AKD-N0_Kal_B | 0 | 0,025 | 0,051 | 0,10 | 0,20 | 0,38 | 0,73 |
| SB1-A0_Kal_B | 0 | 0,012 | 0,025 | 0,050 | 0,10 | 0,20 | 0,38 |
| SB1-B0_Kal_B | 0 | 0,012 | 0,024 | 0,050 | 0,10 | 0,20 | 0,39 |

4.1.2.1.6 Kalibrierungen mit Glyoxal und weiteren Additiven

Die mit Glyoxal behandelten Proben sollen einerseits auf die enthaltenen Additive untersucht werden, andererseits ist die z-Verteilung des Glyoxals von Interesse. Für die Ermittlung der Glyoxalgehalte werden zwei unterschiedliche Kalibrierreihen erstellt. Die Kalibrierreihe GLX-F0_Kal1 enthält nur Glyoxal (Tab. 17). Der zweite Kalibriersatz GLX-F0_Kal2 besteht aus 31 Kalibrierproben, die unterschiedliche Kombinationen von Glyoxal (0 % bis 20 %) und SB-Latex SB1 (0 % bis 30 %) enthalten (Tab. 18). Die Gehalte von Glyoxal und SB-Latex beziehen sich dabei auf die Gesamtprobe. Beide Kalibrierreihen werden auf Rohpapier SB3-F0 erstellt. Die Glyoxallösungen werden mit Glyoxalhydrat (Trimer) hergestellt. Für diese Proben wird ein Auftragsvolumen der Kalibrierlösung von 150 µl gewählt.

Tabelle 17: Kalibrierreihe GLX-F0_Kal1 mit Glyoxal auf Rohpapier (SB3-F0) zur Untersuchung der Papiere SB3-F1 bis -J2

| Kalibrierstufe | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| GLX-F0_Kal1 | 0,0 | 1,2 | 2,6 | 4,9 | 10,0 | 14,9 | 19,8 | 24,8 |

Tabelle 18: Kalibrierreihe GLX-F0_Kal2 mit Glyoxal und SB-Latex SB3 auf Rohpapier SB3-F0 zur Untersuchung der Papiere SB3-F1 bis -J2

| Nr. | SB-Gehalt [%] | Glyoxalgehalt [%] | Nr. | SB-Gehalt [%] | Glyoxalgehalt [%] | Nr. | SB-Gehalt [%] | Glyoxalgehalt [%] |
|-----|---------------|-------------------|-----|---------------|-------------------|-----|---------------|-------------------|
| 1 | 0,0 | 0,0 | 13 | 0,0 | 10,0 | 25 | 0,0 | 19,9 |
| 2 | 6,1 | 0,0 | 14 | 5,5 | 10,0 | 26 | 5,0 | 19,9 |
| 3 | 12,1 | 0,0 | 15 | 10,9 | 10,0 | 27 | 9,9 | 20,0 |
| 4 | 18,2 | 0,0 | 16 | 16,3 | 9,9 | 28 | 14,7 | 19,9 |
| 5 | 24,1 | 0,0 | 17 | 21,5 | 10,0 | 29 | 19,3 | 19,9 |
| 6 | 30,3 | 0,0 | 18 | 26,7 | 9,9 | 30 | 24,0 | 19,9 |
| 7 | 0,0 | 5,0 | 19 | 0,0 | 15,0 | 31 | 0,0 | 20,0 |
| 8 | 5,8 | 5,0 | 20 | 5,3 | 15,0 | | | |
| 9 | 11,4 | 5,0 | 21 | 10,3 | 15,0 | | | |
| 10 | 17,2 | 5,0 | 22 | 15,5 | 15,0 | | | |
| 11 | 22,7 | 5,0 | 23 | 20,3 | 14,9 | | | |
| 12 | 28,4 | 5,0 | 24 | 25,2 | 14,9 | | | |

4.1.2.2 GC/MS-Methoden - Spezifische Methoden-Parameter/Optimierung

Für die Erstellung eines z-Profiles muss eine Vielzahl an Proben gemessen werden – Mikrotomschnitte und Kalibrierproben. Die verfügbare Geräte-Messzeit ist daher ein limitierender Faktor. Aus diesem Grund wird die Analysedauer pro Analyse optimiert. Eine verkürzte Analysedauer pro Messung ermöglicht die Reduzierung der Analysedauer ganzer Schnittserien bei Beibehaltung der Auflösung in z-Richtung von 3 µm.

Bei einem Papier mit einer Dicke von 90 µm, ergibt sich bei einer Schnittdicke von 3 µm theoretisch eine Anzahl von 30 Schnitten. Zusammen mit je sieben Kalibrierproben am Anfang und Ende jeder Analysesequenz sind dies 44 Analysen (ohne Leermessungen oder Kontrollproben): Bei einer Chromatographiedauer von 74 min (s. Kap. 3.4.1.1.2) plus ca. 10–11 min Kühl- und Wartezeiten zwischen den Messungen dauert die Analyse von 44 Proben rund 62 Stunden, also über 2½ Tage (Abb. 32). Ein Teil der untersuchten Papiere ist jedoch dicker als 90 µm, was eine höhere Schnittanzahl

bedeutet. Bei langer Analysedauer erhöht sich auch die Gefahr von Störungen der Analysen in einer Sequenz, die bei der geforderten hohen Sensitivität des MS zu Artefakten führen können.

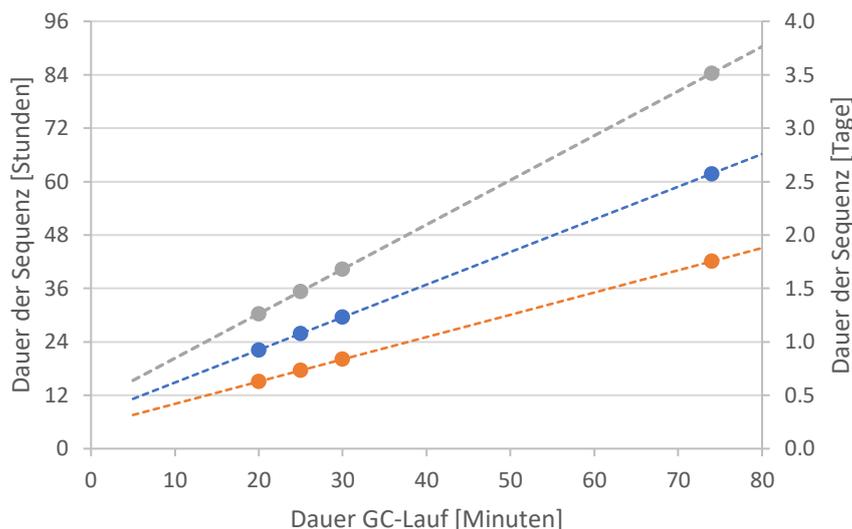


Abbildung 32: Gesamtdauer einer Sequenz mit 30 (orange), 44 (blau) und 60 (grau) Messungen in Abhängigkeit von der Dauer eines GC-Laufs.

Die Optimierungen werden auf Basis des in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Hardware-Settings des Py-GC/MS-Systems durchgeführt. Die reine Chromatographiedauer kann je nach untersuchter Probe (Additiv bzw. Additivkombination) auf 20–30 min reduziert werden. Inklusive der Kühl- und Wartezeiten zwischen zwei Messungen dauert der Analysedurchgang einer Probe mindestens 30 min, was rund 36 % der Ausgangsdauer von 84 min entspricht. Eine weitere Beschleunigung ist mit diesem System und den komplexen Pyrolyse-Chromatogrammen nicht sinnvoll.

Für die Quantifizierung werden wegen der besseren Auflösung zuerst Standard-GC/MS-Bedingungen verwendet. Diese werden dann probenspezifisch angepasst, um eine kurze GC-Laufzeit zu realisieren.

In diesem Prozess werden verschiedene GC- und MS-Parameter angepasst. Hohe Aufheizraten im Temperaturprogramm des GC-Ofens bieten je nach zu untersuchender Substanz ein hohes Potential. Durch eine Verkürzung der Chromatographiedauer reduziert sich die Retentionszeit (RT, Retention Time) der Peaks. Aus diesem Grund müssen im SIM-Modus die Zeitfenster, in denen die jeweiligen Massenspuren (s. o.) der Peaks gemessen werden, ebenfalls angepasst werden. Da diese Maßnahmen auch die Peakweite reduziert, müssen auch die Scan-Zeiten (Dwell) angepasst werden, um eine ausreichende Zahl an Scans pro Peak zu erhalten. Die Peakform kann bei zu geringer Anzahl an Scans nicht korrekt abgebildet werden und gibt den realen Verlauf nicht wieder (Dallüge et al. 2002; Holland et al. 1983; Hübschmann 2015c).

Die Korrelation von Peakflächen der ausgewählten Massenspuren und Analytgehalten der Kalibrierproben sollte im Kalibrierbereich linear sein (s. a. Kap. 4.1.2.1). Diese Peakflächen hängen bei gleichen GC/MS-Einstellungen und gleichen Pyrolysebedingungen von der Analytmenge ab – also von der Einwaage und dem Additivgehalt. Die Fläche der Peaks korreliert in einem begrenzten Bereich linear mit der Substanzmenge, die im GC gaschromatographisch getrennt wird (Gross 2013; Hübschmann 2015c). Der Gesamt-Gasstrom der Pyrolyse wird im Split aufgeteilt. Ein kleiner Teil des Pyrolysegases wird auf die GC-Säule geleitet und dann analysiert, der größere Teil wird durch den Splitausgang abgeleitet. Die bei der Probenaufgabe ins System gegebene Analytmenge, die chromatographiert und detektiert wird, wird über den Split technisch reduziert. Das Splitverhältnis

stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Peakfläche über die Analytmenge, die zum Detektor gelangt, zu beeinflussen. Entscheidend ist dabei auch die Chromatographie, denn werden die Substanzmengen zu groß, verursacht dies im GC/MS-System Überladungseffekte (Hübschmann 2015c). Die Korrelation von Additivgehalt und Peakfläche ist dann im gewählten Arbeitsbereich (Kalibrierbereich) nicht mehr linear (Abb. 33). Das Splitverhältnis kann dann zugunsten des abgeleiteten Gasstroms erhöht werden. Werden die Peaks zu klein, muss ggf. das Splitverhältnis reduziert werden, d. h. zugunsten des Gasstroms auf die GC-Säule. Der absolute Gasstrom (Fluss) über die Säule wird bei allen Untersuchungen bei 1 ml/min konstant (constant flow) gehalten. Mit verändertem Splitverhältnis wird also der Gesamtgasstrom variiert.

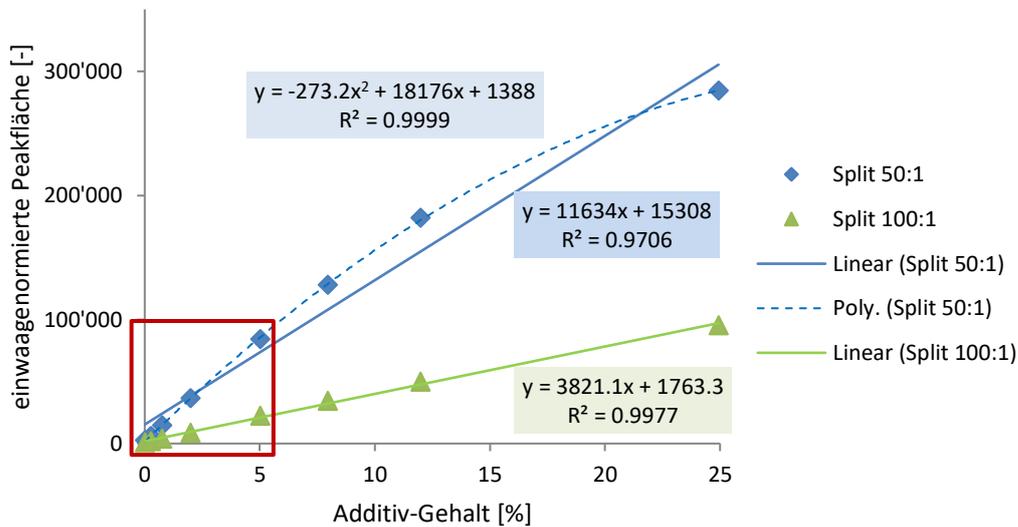


Abbildung 33: Einfluss der Split-Einstellungen 50:1 (blau) und 100:1 (grün) auf die Korrelation von Peakfläche und SB-Gehalt am Beispiel von Ion m/z 104 (Massenspur von Styrol, RT 6 min). Die durchgezogenen Linien zeigen die Geraden der linearen Regression, die gestrichelte Linie zeigt die Regression zweiten Grades. Der markierte Bereich ist in Abb. 34 dargestellt.

Den Einfluss der Spalteinstellungen auf das Verhältnis von Analytmenge zu Peakfläche zeigen die in Abbildungen 33 und 34 zu Analysen der Kalibrierreihe SB3-FO_Kal mit SB-Gehalten von 0,25 % bis 25 %. Bei einem Split von 50:1 wird das Verhältnis von SB-Gehalt zu Peakfläche durch ein Polynom zweiten Grades besser beschrieben, als durch eine Regressionsgerade. Bei einem Splitverhältnis von 100:1 ist die Anpassung der Peakflächen an die Regressionsgerade deutlich besser. Würde man die Kalibrierpunkte bei einem Split von 50:1 in Abb. 33 und 34 mittels linearer Regressionsfunktion quantifizieren, würden die Datenpunkte unterhalb einer Konzentration von 0,74 % SB-Latex mit einem negativen Wert quantifiziert werden (orange Linie). Der Kalibrierpunkt 0,25 % würde beispielsweise mit einem Wert von -0,8 % quantifiziert und damit unterbewertet (Abb. 34, rote Linie). Bei einem Splitverhältnis von 100:1 ist dieses Problem deutlich reduziert. Dies unterstreicht, dass die Anpassung des Splitverhältnisses zur Verbesserung der Kalibrierfunktion von großer Bedeutung ist. Dies ist besonders dann der Fall, wenn mit der Kalibrierung ein großer Konzentrationsbereich mit hohen Additivgehalten abgedeckt werden soll und dabei nicht in kleinere Bereiche mit ausreichender Linearität aufgeteilt werden soll.

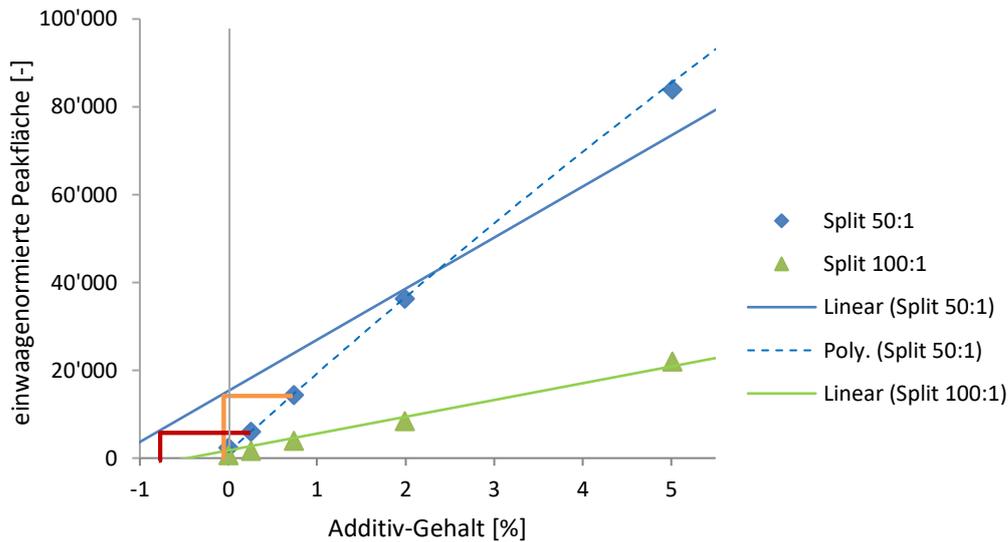


Abbildung 34: Unterer Bereich der Kalibrierung (Ausschnitt aus Abb. 33). Die durchgezogenen Linien zeigen die Gerade der linearen Regression, die gestrichelte Linie zeigt die Regression zweiten Grades für die Spalteinstellungen 50:1 (blau) und 100:1 (grün).

Aus den eingangs dargelegten Gründen werden für alle untersuchten Additive die GC-Laufzeiten möglichst weitgehend reduziert. In den nachfolgenden Kapiteln ab 4.1.2.2.1 wird dies für die jeweiligen Additive vorgestellt.

4.1.2.2.1 Quantifizierung von SB-Latex

Ausgehend von den Standard-GC/MS-Bedingungen werden zur Entwicklung der Quantifizierungsmethode von Styrol-Butadien-Latex im Strich von grafischen Papieren die Papierkomponenten einzeln analysiert. Wie Abbildung 35 zeigt, weist das Chromatogramm des Styrol-Butadien-Latex SB1 ein komplexes Peakmuster mit einem dominierenden Signal bei der Retentionszeit von 8,2 min auf. Es eluieren deutlich mehr als 200 Pyrolyseprodukte, wie die Vergrößerung des Chromatogrammbereichs in Abbildung 36 teilweise verdeutlichen kann. Bei den pyrolytischen Abbauprodukten handelt es sich überwiegend um monomere, dimere und trimere Bruchstücke des Styrol-Butadien-Copolymers. Die Monomere 1,3-Butadien und Styrol eluieren bei RT 1,6 min und 8,2 min. Bei Styrol kann auch das trimere Pyrolyseprodukt bei RT 44,5 min eindeutig identifiziert werden. Dazwischen eluieren unter anderem Hybrid-Dimere und -Trimere aus Butadien- und Styroleinheiten. Den Trimeren des Butadiens kann dabei der RT-Bereich um 16 min bis 20 min herum zugeordnet werden. Einer der Trimeren kann bei RT 17,46 min identifiziert werden. Der Peak des Trimers ist aber sehr klein und kann in Abbildung 36 nicht dargestellt werden. Die wichtigsten Abbauprodukte sind in Tabelle 19 aufgelistet. Auch im RT-Bereich nach dem Styrol-Trimer eluieren weitere Pyrolyseprodukte, die jedoch nicht untersucht werden. Weitere Pyrolyseprodukte werden in der Literatur beschrieben (Choi und Kwon 2013; Crockett et al. 1987; Deng et al. 2019; Moldoveanu 2005a, 2005b; Tsuge et al. 2012).

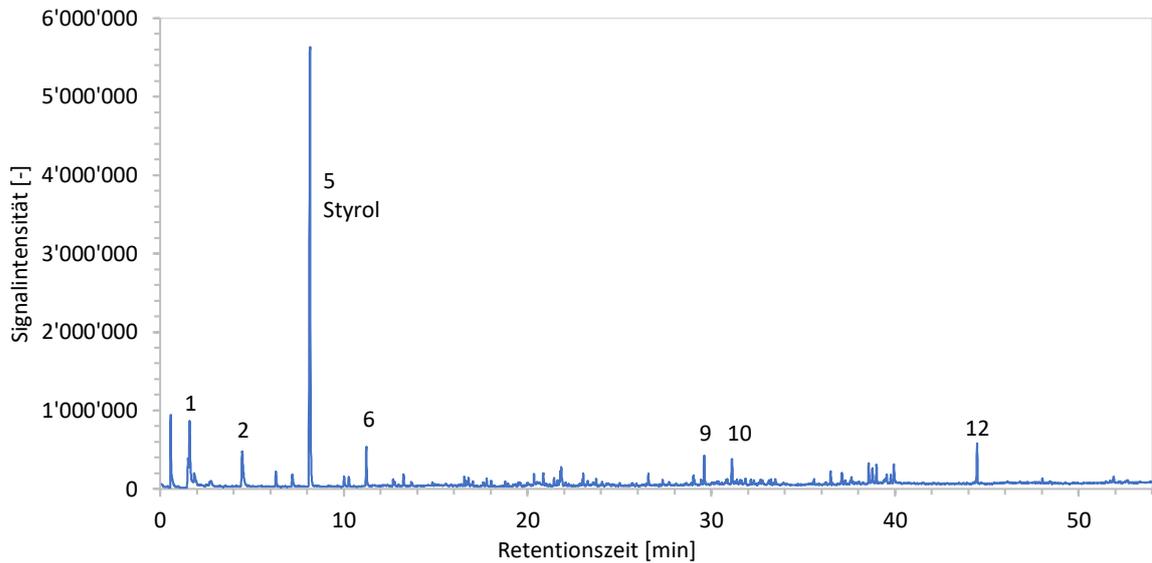


Abbildung 35: Pyrogramm von SB-Latex SB1 (GC-Lauf OP28082). Die nummerierten Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 19 aufgelistet.

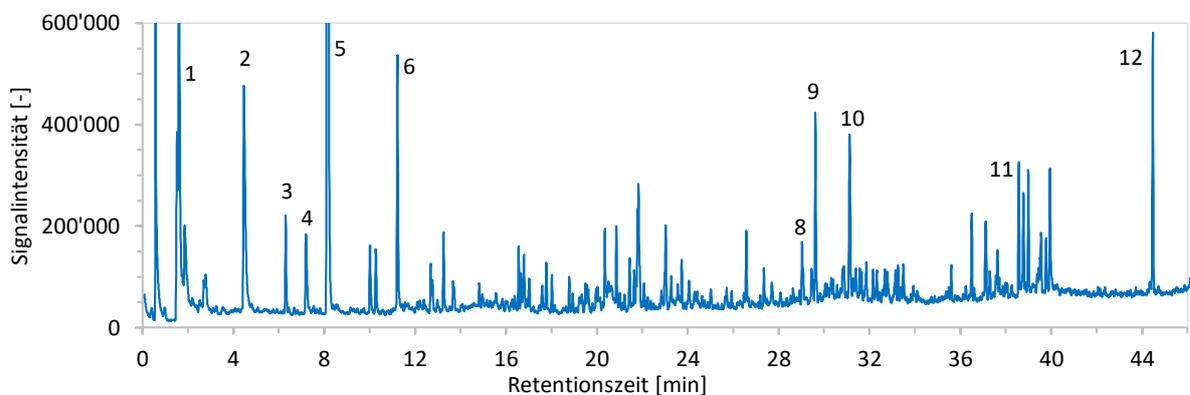


Abbildung 36: Ausschnitt von Pyrogramm von SB-Latex SB1 (GC-Lauf OP28082). Dargestellt ist der RT-Bereich 0–46 min für Signalintensitäten von 0–600000. Die nummerierten Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Über den RT-Bereich bis zum Trimer des Styrols werden im ersten Abgleich von Additiv und Matrix bis zu 120 Massenspuren ausgewählt und anschließend selektiert. Für die Selektion werden die Kalibrierproben und die Referenzen zunächst im TIC gemessen. Selektiert wird anhand der Integrierbarkeit aufgrund der Peakform und anhand der resultierenden Kalibrierfunktionen. Im ersten Selektionsdurchgang werden aufgrund der geringeren Sensitivität im TIC weniger strenge Maßstäbe angelegt. Über SIM-Messungen wird diese Selektion weitergeführt, was zu einer Reduktion der Ionen pro SIM-Fenster führt und damit die Sensitivität erhöht (s. a. Kap. 3.4.1.3; 4.1.2). Insgesamt werden rund 40 Ionen selektiert und gemessen. Darüber hinaus wird auch ein Abgleich mit weiteren enthaltenen Papierkomponenten durchgeführt. Massenspuren, die auch anderen Papierkomponenten zuzuordnen sind, werden für die SB-Quantifizierung nicht weiter berücksichtigt.

Letztendlich werden zur Quantifizierung des SB-Latex die spezifischen Massenfragmente von Styrol (m/z 104, 78, 51, 50) verwendet. Darüber hinaus werden weitere Massenfragmente gemessen, die dem Latex-Binder zuzuordnen sind, wie beispielsweise die Massenfragmente von α -Methylstyrol (m/z 118, 117, 103, 78) und dem Trimer des Styrols (m/z 91, 117, 194) (Abb. 37).

Tabelle 19: Ausgewählte Pyrolyseprodukte von SB-Latex SB1.

| Nr. | RT [min] | Name | Molekül- masse | Spezifische Massenspuren m/z | Polymer- Bausteine S/B/SB |
|-----|-------------|---|-------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1,6 | 1,3-Butadien | 54 | 39, 54, 53 | B-Monomer |
| 2 | 4,5 | Toluol | 92 | 91, 92, 65 | B, S |
| 3 | 6,3 | 4-Vinylcyclohexen | 108 | 54, 79, 80, 66 | B-Dimer |
| 4 | 7,2 | Ethylbenzol | 106 | 91, 106 | B |
| 5 | 8,2 | Styrol | 104 | 104, 103, 78, 51, 50 | S-Monomer |
| 6 | 11,2 | α -Methylstyrol | 118 | 118, 117, 103, 78 | S (M) |
| 7 | 17,5 | C ₁₂ H ₁₈ | 162 | 79, 133, 105, 91, 147, 162 | B-Trimer |
| 8 | 29,0 | C ₁₆ H ₁₂ | 212 | 104, 91, 108, 156, 143, 212 | SBB-Hybrid- Trimer |
| 9 | 29,6 | 1,1'-(1,3-Propandiyldibenzol | 196 | 92, 91, 196, 105 | S (D) |
| 10 | 31,1 | 1,1'-(1-Buten-2,4-diyl)dibenzol | 208 | 91, 104, 130, 208 | S-Dimer |
| 11 | 38,6 | 1,1'-(1,5-Hexadien-2,5-diyl)dibenzol | 234 | 130, 129, 115, 234 | S (D) |
| 12 | 44,5 | 1,1',1''-(1-Hexen-2,4,6-triyl)tribenzol | 312 | 91, 117, 194, 207, 312 | S-Trimer |

S: Styrol; B: Butadien; M: monomere Struktur; D: dimere Struktur

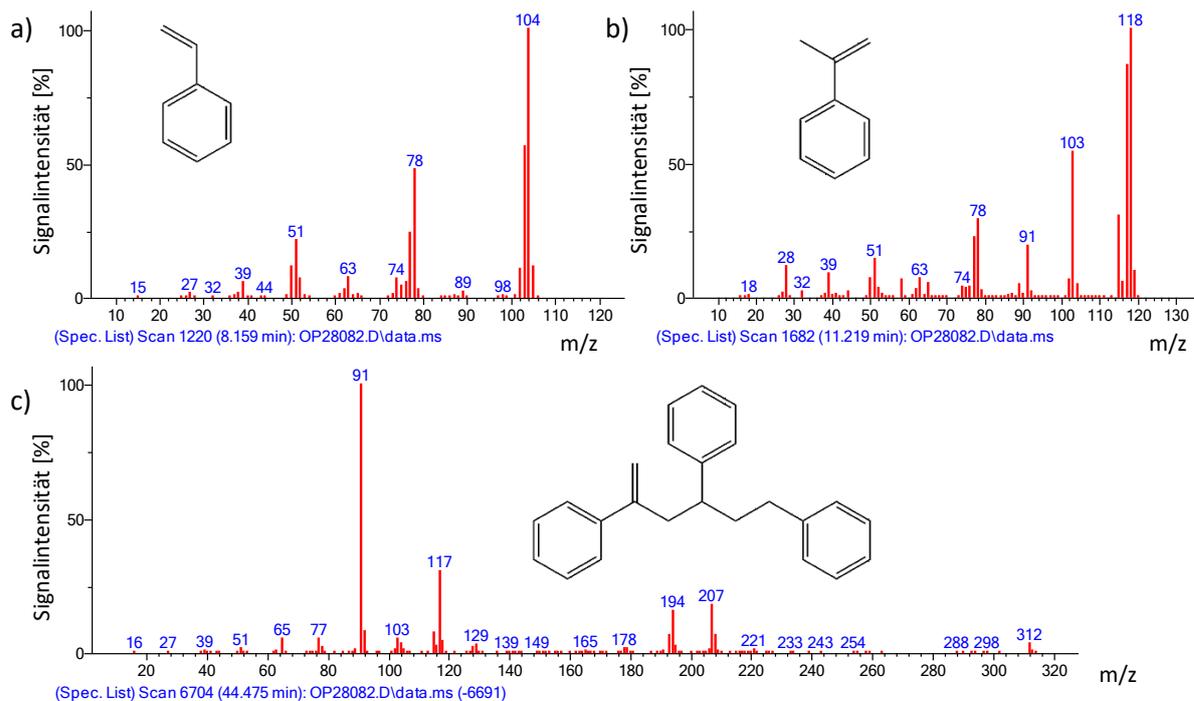


Abbildung 37: Massenspektren der gemessenen Pyrolyseprodukte a) Styrol, b) α -Methylstyrol und c) Styrol-Trimer

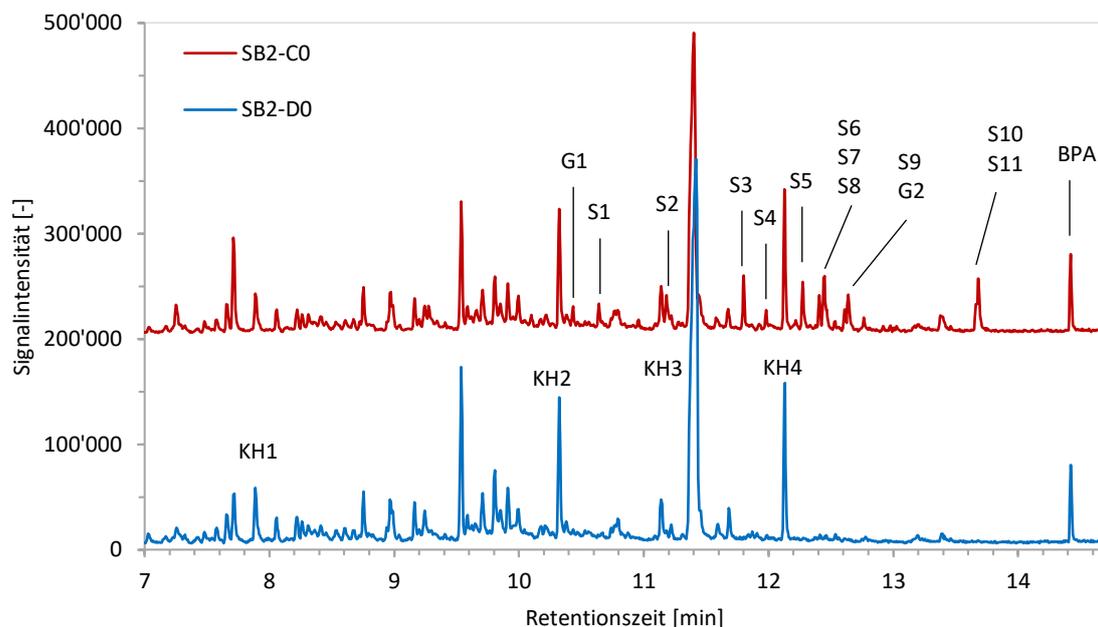


Abbildung 38: Pyrogramme der Rohpapiere SB2-C0 (Offset: 200000; OP39767) und SB2-D0 (OP39768), gemessen mit einem GC-Ofenprogramm mit 25 min Laufzeit. Dargestellt ist der RT-Bereich von 7–14.7 min. Die markierten Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Ausgewählte Pyrolyseprodukte der Rohpapiere SB2-C0 und -D0 (s. Abb. 38)

| Bezeichnung ¹⁾ | Name | Molekül- masse | Nr. ²⁾ | Nr. ³⁾ |
|---------------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| G1 | Vinylguajacol | 150 | 38 | |
| G2 | Coniferylalkohol; 4-(3-Hydroxy-1-propen-1-yl)-2-methoxyphenol | 180 | 59/60 | |
| KH1 | 4-Hydroxy-5,6-dihydro-pyran-(2H)-2-on | 114 | | 57 |
| KH2 | 2-Hydroxymethyl-5-hydroxy-2,3-dihydro-(4H)-pyran- 4-on | 144 | | 91 |
| KH3 | 1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose = Levoglucosan | 162 | | 101 |
| KH4 | Anhydrozucker (unbekannt) | – | | 102 |
| S1 | Syringol | 154 | 42 | |
| S2 | 4-Methyl-syringol | 168 | 51 | |
| S3 | 4-Vinyl-syringol | 180 | 55 | |
| S4 | 4-Allyl-syringol | 194 | 67 | |
| S5 | Syringaaldehyd | 182 | 64 | |
| S6 | nicht identifiziert | 192 | 65 | |
| S7 | 4-(1-Propenyl)-syringol (trans); 4-(1-Propenyl)-2,6-dimethoxyphenol (trans) | 194 | 70 | |
| S8 | 4-Propyl-syringol | 196 | 71 | |
| S9 | Acetosyringon | 196 | 73 | |
| S10 | Sinapaldehyd | 208 | 75 | |
| S11 | Sinapylalkohol (trans) | 210 | 80 | |

¹⁾ G: Guajacyl-Ligninbaustein; S: Syringyl-Ligninbaustein; KH: Kohlenhydrat; ²⁾ Faix et al. (1990b, 1990a);

³⁾ Faix et al. (1991a, 1991b)

Für die Erkennung der Übergänge von Strich zu Matrix werden aber auch Massenfragmente gemessen (Abb. 38, Tab. 20), die der Papiermatrix zuzuordnen sind, wie z. B. Abbauprodukte von Kohlenhydraten (m/z 114: 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-Pyran-(2H)-2-on; Faix et al. (1991a, 1991b): Peak-Nr. 57) und Lignin (m/z 194: 4-(1-Propenyl)-Syringol; m/z 137: Coniferylalkohol; Faix et al. (1990b, 1990a): Peak-Nr. 70 und 59). Letztere werden als Indikator für die Papiermatrix herangezogen (Kap. 3.5.1.6; 4.2.1; 4.2.2 und 4.2.4). Für die SB-Quantifizierung werden Massenspuren des Styrols verwendet.

In den Pyrogrammen von gemahlene Proben eluiert bei Verwendung des Standard-GC-Ofenprogramms bei rund 40 min auch das Pyrolyseprodukt Bisphenol-A (BPA, m/z 213, 228, 119), das als Papieradditiv und -komponente kritisch und inzwischen restriktiv behandelt wird (Becerra 2013; Becerra und Odermatt 2012, 2013; BfR 2023a; Fagbemigun 2021; RAL DE-UZ 14a). Polycarbonat kann „formal als Polyester aus Kohlensäure und aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen“ (Caseri und Beutner 2009) bezeichnet werden. In Chromatogrammen ungemahlener Proben ist der BPA-Peak nicht zu ermitteln. Die Analyse mittels Py-GC/MS bestätigt, dass es sich bei dem Material der Mahlbuchse um ein Polycarbonat auf Basis der Dihydroxy-Verbindung Bisphenol A (BPA) handelt (Abb. 39) (Tsuge et al. 2012). Es handelt sich somit um eine Verunreinigung durch Abrieb in den Polycarbonat-Mahlbuchsen bei der Mahlung und ist nicht Bestandteil des Rohpapiers.

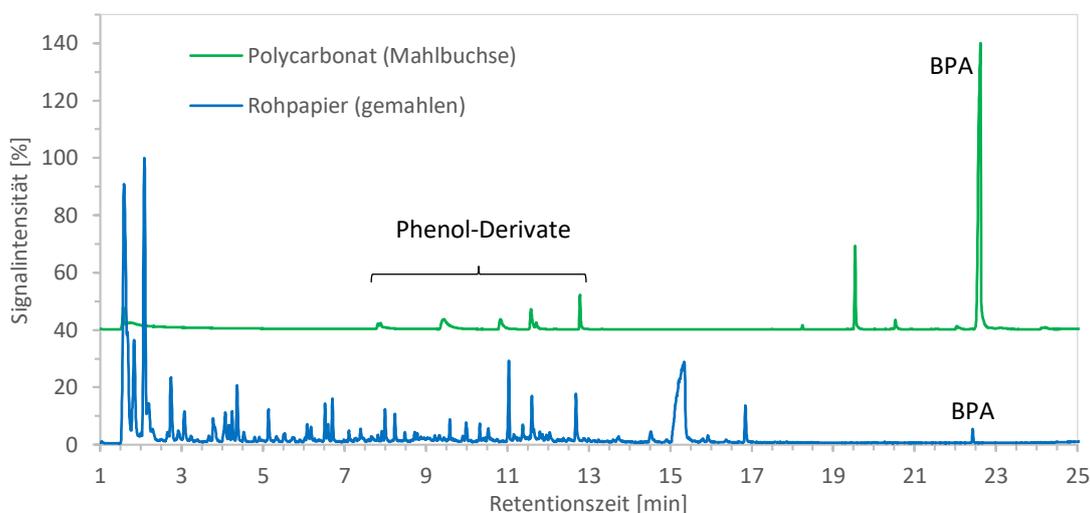


Abbildung 39: Pyrogramme des gemahlene Rohpapiers SB1-A0 (OP34244) und des Materials einer Mahlbuchse aus Polycarbonat (Offset: 40; VP12343). Im Pyrogramm des Polycarbonats eluieren im RT-Bereich 7–13 min Phenol und monocyclische Phenol-Derivate. Im RT-Bereich ab 18 min eluieren Abbauprodukte wie 4-(2-Phenyl-2-propenyl)phenol (RT 19,5 min) und Bisphenol A (RT 22,5 min).

Die GC-Parameter werden im Sinne einer kürzeren Laufzeit optimiert. Schrittweise wird der GC-Lauf über das Temperatur-Programm des GC-Ofens verkürzt, indem Haltezeiten reduziert und Heizraten erhöht werden. Die Abbildungen 40 und 41 zeigen die Temperaturprogramme und die resultierenden Chromatogramme.

Beim Standardprogramm mit 4 min Haltezeit bei 45 °C und einer Heizrate von 5 °C/min eluiert das letzte relevante Pyrolyseprodukt (Styrol-Trimer) bei rund 45 min. Auch von der Matrix sind nach RT 30 min keine Peaks mit relevanten Signalintensitäten im Chromatogramm zu finden (A). Folglich kann ab ca. 45 min die Heizrate erhöht werden. Ab einer Ofentemperatur von 255°C (RT 46 min) wird mit 25 °C/min aufgeheizt und die Haltezeit bei einer Endtemperatur von 320 °C wird auf ca. 10 min reduziert (B). Das parallel analysierte AKD eluiert dadurch im Bereich der höchsten Ofentemperatur. Mit diesen Anpassungen des Ofenprogramms kann eine Reduzierung der Laufzeit auf unter 60 min erreicht werden, ohne dabei Einfluss auf die Chromatographie der SB-Pyrolyseprodukte zu nehmen.

Im nächsten Schritt wird die Haltezeit bei 45 °C von 4 min auf 2 min reduziert. Gleichzeitig wird die Heizrate ab 85 °C bis 255 °C auf 10 °C/min erhöht. Damit eluiert Styrol ca. 1,2 min früher und damit noch im Bereich mit einer Heizrate von 5 °C/min. Die Laufzeit verkürzt sich auf 37,6 min (C).

Im folgenden Schritt wird bereits ab 45 °C mit 10 °C/min aufgeheizt, was zu einer Gesamtlaufzeit von 35,5 min führt (D). Styrol eluiert nun bei 6,5 min.

Im letzten Schritt der Laufzeitoptimierung wird ab 90 °C mit einer Heizrate von 25 °C/min aufgeheizt, d. h. ab einer Laufzeit von 6,5 min, was nach der Elution des Styrols (RT 6 min) liegt. Das Trimer des Styrols eluiert bei ca. 15 min. Die Gesamtlaufzeit reduziert sich auf 25 min (E).

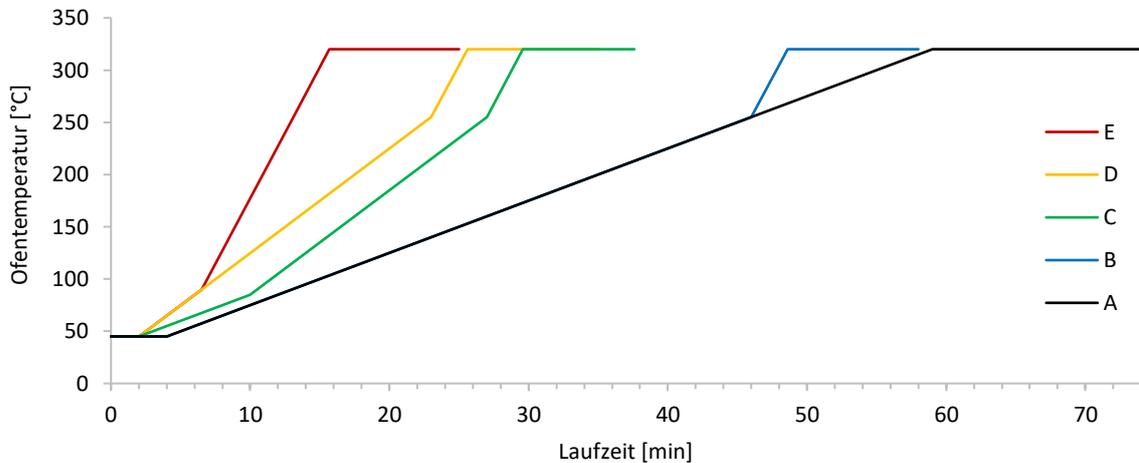


Abbildung 40: Temperaturprogramme des GC-Ofens mit verschiedenen Heizraten zur Optimierung der GC-Laufzeiten von A = Standard (74 min) bis E = minimale Laufzeit (25 min).

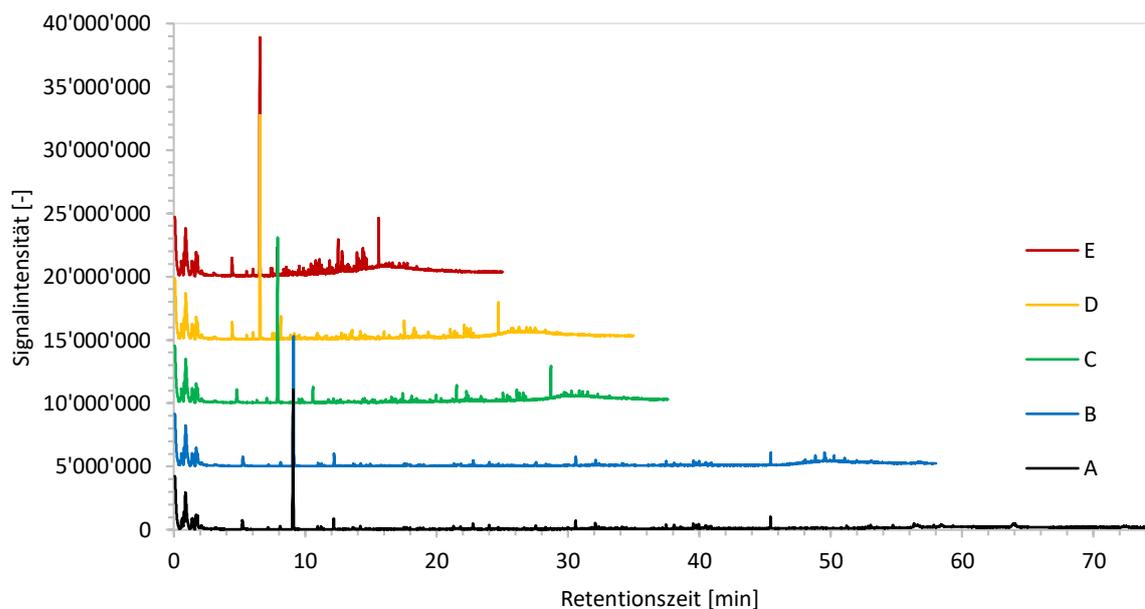


Abbildung 41: Chromatogramme von SB-Latex SB1 mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen des GC-Ofens mit GC-Laufzeiten von A = Standard (74 min) bis E = minimale Laufzeit (25 min). Die Chromatogramme B-E sind mit einem Offset dargestellt.

Aus dem beschleunigten Ofenprogramm resultiert, dass die Peakweiten der einzelnen Peaks reduziert werden und die jeweilige Substanzmenge in kürzerer Zeit eluiert. Sofern dieselbe GC-Säule verwendet werden soll, wird es notwendig, die Geräteparameter anzupassen, um Überladungseffekte der Säule

zu vermeiden. Diese Überladungseffekte zeigen sich in asymmetrischen Peaks mit sogenanntem „peak fronting“ (Hübschmann 2015f). Für Kalibrierungen bedeutet das, dass man sich gegebenenfalls bei hohen SB-Gehalten durch die Überladung im nicht-linearen Bereich befindet, d. h. die Korrelation von Analytmenge und Signal ist nicht mehr gegeben.

Um Überladungseffekte der Säule zu vermeiden, wird das Splitverhältnis zugunsten eines höheren Splitflusses geändert (Hübschmann 2015g). Das bedeutet bei gleichbleibenden Säulenfluss von 1 ml/min einen höheren Gesamtträgergasstrom. Bei den höchsten Additivgehalten (SB3: 25 %) wird das Splitverhältnis auf 100:1 eingestellt.

Die Probeneinwaage ist bereits zu Beginn der Untersuchungen von 110–120 µg auf 60 µg gesenkt worden. Eine weitere Reduktion der Probeneinwaage wird für die Analyse der Mikrotomschnitte nicht als sinnvoll erachtet, da von ihnen eine repräsentative Menge analysiert werden muss.

Bei den genutzten Spalteinstellungen von 30:1 bis 100:1 stellt der Gesamtträgergasstrom bei einem Splitverhältnis von 100:1 hohe Ansprüche an das Py-GC/MS-System. Limitiert wird der mögliche Splitfluss unter anderem dadurch, dass der Trägergasstrom durch die Nadel des Pyrolysesystems in den GC geleitet wird. Im Messbetrieb zeigte sich, dass ein Split von 100:1 bei der genutzten Gerätekonfiguration die Grenze darstellt. Mit noch höheren Splitverhältnissen steigt der Druck über den vom System berechneten Wert an. Der steigende Druck zeigt, dass der Splitfluss sein Limit überschritten hat.

GC-Parameter für SB-Quantifizierung:

Die Proben SB1 mit Massenanteilen der Kalibrierproben von 0,25 % bis 12 % werden mit einem Splitverhältnis von 10:1 und 30:1 gemessen, um auch geringe AKD-Gehalte detektieren zu können. Bei SB-Massenanteilen von 0,13 % bis 16 % wird ein Splitverhältnis von 75:1 eingestellt. Bei höheren Massenanteilen wird der Split auf 100:1 erhöht. Die Schnittserien der Proben SB2 und SB4 werden durchgängig mit einem Split von 75:1 gemessen.

Für die Proben SB1 und SB3 werden im Optimierungsprozess die GC-Ofenprogramme B⁶⁰, D und E verwendet, für SB2 und SB4 wird das GC-Ofenprogramm E gewählt (s. Abb. 40 und 41):

B) 4 min bei 45 °C, 5 °C/min bis 255 °C, 25 °C/min bis 320 °C, 9,4/7 min bei 320 °C; Gesamtdauer eines GC-Laufs 58,0/55,6 min.

D) 2 min bei 45 °C, 10 °C/min bis 255 °C, 25 °C/min bis 320 °C, 9,3 min bei 320 °C; Gesamtdauer eines GC-Laufs 35 min.

E) 2 min bei 45 °C, 10 °C/min bis 90 °C, 25 °C/min bis 320 °C, 9,3 min bei 320 °C; Gesamtdauer eines GC-Laufs 25 min.

MS-Parameter

Aufgrund der Anpassungen der GC-Parameter eluieren die Pyrolyseprodukte früher, die Peaks rücken zusammen und die Peakweiten reduzieren sich. Das bedeutet, dass die SIM-Fenster für die Detektion der Ionen (Massenfragmente) entsprechend an die veränderten Retentionszeiten angepasst werden müssen. Das kann dazu führen, dass sich SIM-Fenster für die Detektion einer bestimmten Gruppe von Ionen überlappen, sodass man alle Ionen in einem Zeitfenster messen müsste (Abb. 42). Dies ist aus analytischen Gründen ungünstig, weil dadurch die Sensitivität sinkt (Hübschmann 2015e). Da bei gleicher Scanrate die Detektionszeit je Ion sinkt, werden die Ionen neu gruppiert und in

⁶⁰ Bei Temperaturprogramm B ist die Haltezeit bei 320 °C von 9,4 min auf 7,0 min gekürzt worden.

„geschachtelten Zeitfenstern“ (Hübschmann 1996, 2015e) detektiert, was eine gleiche Anzahl an Ionen in den SIM-Fenstern voraussetzt (Abb. 42). Dafür muss die Detektionszeit je Ion vereinheitlicht und an die erforderliche Abtastrate angepasst werden, damit Sensitivität und Abtastrate bei den detektierten Peaks beim Übergang von einem zum nächsten SIM-Fenster gleich bleiben. Denn die SIM-Fenster wechseln dabei nicht am Ende des Peaks, sondern mittendrin. Insgesamt führt dies teilweise zu einer größeren Anzahl an SIM-Fenstern.

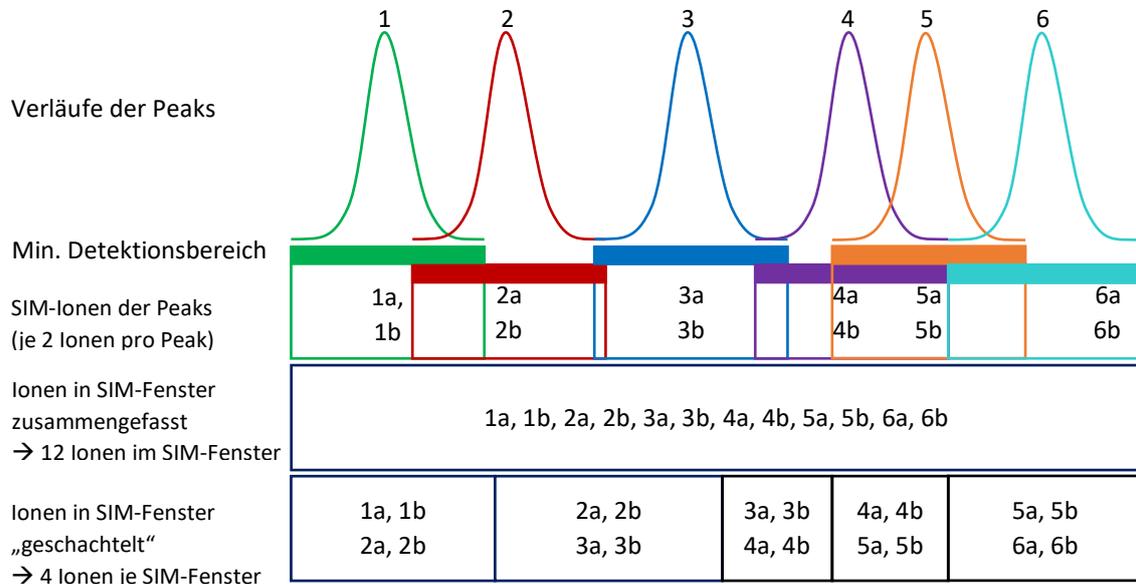


Abbildung 42: Schematische Darstellung sich überlappender Peakverläufe und geschachtelter SIM-Detektionsfenster überlappender Peaks mit vier Ionen bei zwei Ionen pro Peak.

Zu viele Ionen in einem Zeitfenster reduzieren bei gleichbleibender Detektionszeit (dwell time) je Ion die Scanrate, also die Anzahl der Datenpunkte eines Peaks. Eine zu geringe Anzahl an Datenpunkten repräsentiert einen Peak nur unzureichend und damit auch die Peakfläche. Daher muss trotz geringerer Peakweiten mindestens 8–10 Scans pro Peak gemessen werden, eine zu hohe Abtastrate reduziert jedoch die Empfindlichkeit (Dallüge et al. 2002; Holland et al. 1983; Hübschmann 2015c, 2015e; Kirchner et al. 2005). Daher wird auch die Detektionszeit (Dwell) der Ionen angepasst (s. a. Kap. 4.1.2.2.2). Bei den SB-Latices liegt die Detektionszeit (Dwell) zwischen 100 ms und 50 ms. Es werden bis zu vier Ionen in einem SIM-Fenster detektiert.

4.1.2.2.2 Quantifizierung des Zink-Salicylat-haltigen Additivs

Das zu quantifizierende Additiv enthält ein Zink-Salicylat (ZS), das zusammen mit einer Komponente des gegenüberliegenden Papiers für die Farbreaktion in einem Durchschreibepapier sorgt (Kap. 2.4.3.2.2). Die Mittellage des untersuchten Durchschreibepapiers (ZS-L1 und -L2) hat einen beidseitigen Vorstrich. Das untersuchte Additiv ist Bestandteil der Oberflächenbeschichtung der Oberseite. Der Additivanteil der wässrigen Dispersion besteht zum größten Teil aus der funktionellen Komponente sowie einem Styrol-Colpolymer und einem PVA als Bindemittel.

Die Py-GC/MS-Chromatogramme des Additivs zeigen ein sehr charakteristisches Peakmuster (Abb. 43). Im RT-Bereich um 45 min eluiert der Hauptpeak, der das Chromatogramm analog zur Zusammensetzung des Additivmusters dominiert. Dieses Pyrolyseprodukt wird als 2,4-Bis(1-phenylethyl)phenol identifiziert. Die mögliche Ausgangskomponente für das identifizierte Pyrolyseprodukt könnte das bei Tanabe et al. (1992) oder Becerra und Wilke (2016) beschriebene Salicylsäurederivat sein.

Bei RT 8,0/11,0 min eluieren Styrol und alpha-Methylstyrol, die der Bindemittel-Komponente der Additivdispersion zuzuordnen sind und bereits als Pyrolyseprodukte von den styrolhaltigen Bindemitteln bekannt sind (Kap. 4.1.2.2.1).

Quantifiziert wird die Additivformulierung über das Pyrolyseprodukt der Hauptkomponente, dem Zink-Salicylat, die weitestgehend von dem Peak bei RT 45,0 min repräsentiert wird. Auf diesen Peak entfallen knapp zwei Drittel der Gesamtpeakfläche im Chromatogramm. Dies bedeutet, dass sich das Additiv im Papier über diesen Peak auch bei geringen Konzentrationen bis 1 % im TIC quantifizieren lässt. Selbst bei der Messung⁶¹ einer Kalibrierprobe mit einem Additivgehalt von 0,02 % liegt das signal-to-noise-Verhältnis im TIC bei ca. 5:1. Der Peak lässt sich nach Background Substraction über einen Datenbankabgleich noch identifizieren.

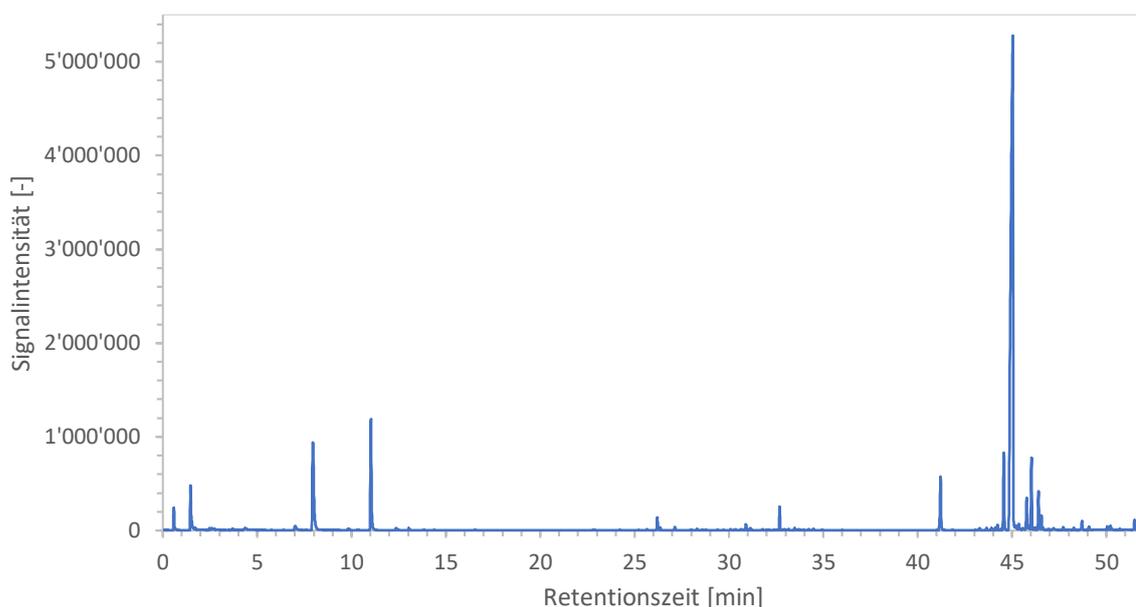


Abbildung 43: Pyrogramm von Additiv ZS, OP36074; gemessen im Standard-GC-Programm, TIC.

Über die Erhöhung der Aufheizrate des GC-Ofens von 5 °C/min auf 25 °C/min und eine Verkürzung der Haltezeiten bei Start- und Endtemperatur wird die Laufzeit von 74 min auf 20 min verkürzt. Die verschiedenen Modifizierungen des GC-Ofenprogramms sind in Tabelle 21 aufgeführt. Die zugehörigen Chromatogramme werden in Abbildung 44 gezeigt. Die Analyse einer Probe dauert damit bei einer Laufzeit von 20 min, inklusive Kühl- und Wartezeit zwischen den Messungen, 30 min.

Die starke Verkürzung der Laufzeit hat bei hohen Aufheizraten, wie bei dem Styrol-Butadien-Latices bereits beschrieben (Kap. 4.1.2.2.1), einen großen Einfluss auf die Peakweiten. Sie reduziert sich beim Hauptpeak bei einer Additiv-Einwaage von 3 µg, was 60 µg einer Kalibrierprobe mit 5 % Additiv entspricht, an der Basis von 8 Sekunden auf 3 Sekunden (Abb. 45). Im TIC-Modus (m/z 15-550, Scan-Rate 2) verringert sich die Anzahl der Scans von 22 auf ein Drittel bei einer Laufzeit von 20 min (Abb. 45). Folglich müssen die MS-Parameter für eine gute Peak erfassung angepasst werden (s. a. Kap. 4.1.2.2.1).

⁶¹ Einwaage ca. 60 µg, Split 60:1; GC-Ofenprogramm M06 (ZS)

Tabelle 21: Optimierung der GC-Ofenprogramme für die Verkürzung der Laufzeiten bei den Analysen von Additiv ZS.

| Ofenprogramm | Haltezeit bei 45°C [min] | Heizrate bis 115 °C [°C/min] | Heizrate bis 215 °C [°C/min] | Heizrate bis 285 °C [°C/min] | Heizrate bis 320 °C [°C/min] | Haltezeit bei 320 °C [min] | Gesamtdauer [min] |
|--------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------|
| M01 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 15,0 | 74,0 |
| M02 | 2 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10,0 | 39,5 |
| M04 | 2 ¹⁾ | 10 | 25 | 10 | 25 | 6,6 | 25,0 |
| M05 | 2 ¹⁾ | 10 | 25 ²⁾ | 10 ³⁾ | 25 | 6,3 | 22,0 |
| M06 | 2 | 25 | 25 | 25 | 25 | 7,0 | 20,0 |

¹⁾ bei 75 °C, ²⁾ bis 265 °C, ³⁾ bis 290 °C

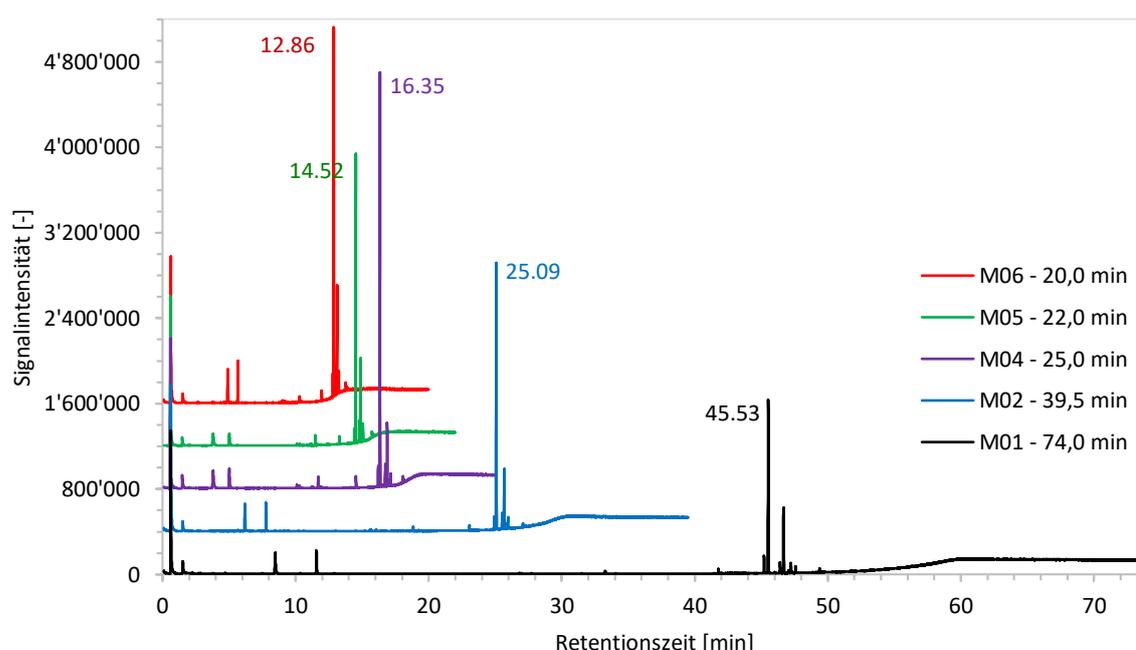


Abbildung 44: Vergleich GC/MS-Methode mit Laufzeiten 20-74 min, Additiv (ZS). Die Chromatogramme M02–M06 sind mit einem Offset dargestellt. Der Methodennamen ist mit M abgekürzt. Die Retentionszeiten des Hauptabbauproduktes sind im Diagramm angegeben.

GC-Parameter für ZS-Quantifizierung nach Optimierung:

Bei den Quantifizierungsmessungen der Schnittserien wird das GC-Ofenprogramm M06 mit einer Laufzeit von 20 min genutzt. Der größte Teil der Messungen wird mit einem Split von 30:1 durchgeführt. In einem letzten Optimierungsschritt wird der Split nach Tests auf 60:1 erhöht. Dies betrifft die Schnittserien ZS-L1-D10o, -H5o, -E10o und ZS-L2-H8u und -D12o.

Optimierung der MS-Parameter

Bei den SB-Quantifizierungsmethoden (Kap. 4.1.2.2.1) werden für eine ausreichende Abtastrate/Scanrate Detektionszeiten (Dwell) der Ionen von 50 ms bis 100 ms bei maximal 4 Ionen ausgewählt. Bei diesem Additiv (ZS) wird die Detektionszeit je Ion auf 25 ms reduziert, um trotz der geringen Peakweiten eine ausreichend hohe Abtastrate zu erreichen (Abb. 46). Im gezeigten Beispiel erfolgen im markierten Bereich (3 s) bei einer Detektionszeit von 25 ms 24 Scans und bei 100 ms sind es 8 Scans,

was einen deutlichen Einfluss auf die Peakform hat. Es werden maximal 4 Ionen mit Detektionszeiten von 25 ms bis 100 ms detektiert.

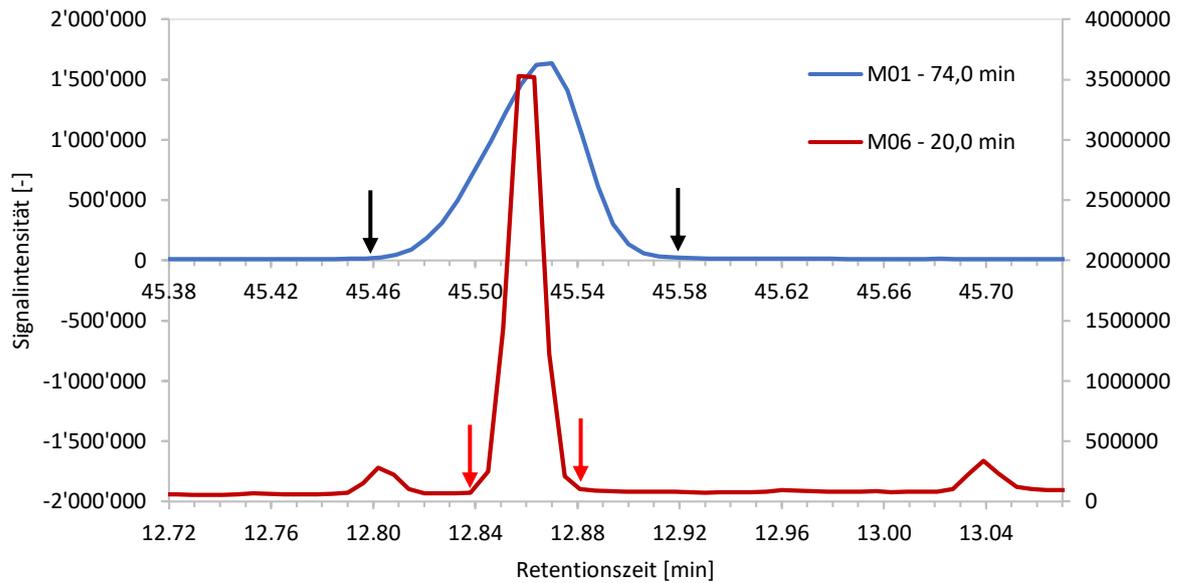


Abbildung 45: Vergleich der Peakweiten desselben Pyrolyseprodukts bei zwei unterschiedlichen Aufheizraten im GC-Ofenprogramm. Die schwarzen Pfeile im oberen Chromatogramm (OP38778, Heizrate 5 °C/min) markieren einen RT-Bereich von 8 s (22 Scans), die roten Pfeile im unteren Chromatogramm (OP38781, Heizrate 25 °C/min) markieren den RT-Bereich 3 s (7 Scans).

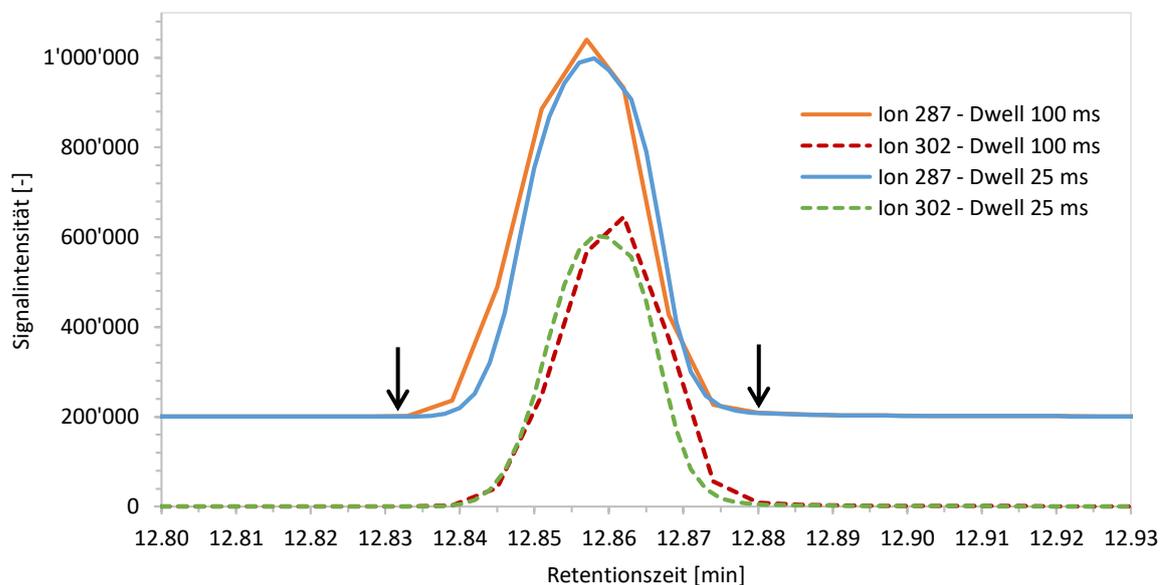


Abbildung 46: Vergleich der Hauptpeaks der Kalibrierprobe SZ-L0_Kal1-8 (2,5 % Additiv) in zwei SIM-Messungen mit unterschiedlichen Detektionszeiten je Ion: Dwell 25 ms und 100 ms. Dargestellt sind die Signale von zwei der drei detektierten Ionen. Die Signale des Ions 287 sind mit einem Offset von 200000 dargestellt. Die Pfeile markieren einen RT-Bereich von 0,05 min (3 s). GC-Ofenprogramm M06 mit einer Gesamtlänge des GC-Laufs von 20 min.

MS-Parameter für ZS-Quantifizierung:

Zur Quantifizierung des Additivs (ZS) werden die spezifischen Massenfragmente (m/z 287, 302 und 300) im Retentionszeitbereich 12,5–13,0 min gemessen, von denen die Massenspuren (m/z 287, 302) des Hauptabbauprodukts für die Quantifizierung verwendet werden.

4.1.2.2.3 Quantifizierung von ASA

Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA – Alkenyl Succinic Anhydride) wird zur Leimung von Papieren eingesetzt. Durch den Einsatz von ASA wird eine Hydrophobierung des Papiers erzielt. Im Gegensatz zu den anderen Additiven liegt das Leimungsmittel ASA in unverdünnter Form als ölige Flüssigkeit vor. Zur Anwendung kommen in der Papierindustrie unter anderem Hexadecen- und Octadecen-ASA (Kap. 2.4.2.2.3) (Martorana 2010; Sellars et al. 2016).

Die Chromatogramme von ASA zeigen ein sehr charakteristisches Peakmuster mit einer prägnanten Peakgruppe im RT-Bereich 43-49 min, die das gesamte Chromatogramm dominiert (Abb. 47). Diese Gruppe kann den verschiedenen Isomeren der Bernsteinsäureanhydride, die herstellungsbedingt vorliegen (Kap. 2.4.2.2.3), zugeordnet werden (Martorana 2010; Sellars et al. 2016; Yano et al. 1992). Aufgrund geringer Siedepunktunterschiede werden die Isomere mittels GC nicht vollständig getrennt (Sellars et al. 2016). Zuerst eluiert eine Gruppe mit dem Molekülion m/z 322 (RT 43-45 min), es folgen Peaks mit dem Molekülion m/z 350 (RT 46-49 min) (Abb. 47, 49). Die meisten Peaks lassen sich über Massenspektren-Datenbanken nicht eindeutig identifizieren. Nur der Peak bei RT 48,97 min kann mit hoher Wahrscheinlichkeit als 2-Octadecen-1-yl-bernsteinsäureanhydrid ($C_{22}H_{38}O_3$) als C18-Alken mit endständigem Bernsteinsäureanhydrid identifiziert werden (Abb. 48). Die Reihenfolge der Elution wird auch durch Untersuchungen von Sellars et al. (2016) bestätigt. Daher ist davon auszugehen, dass es sich bei den Peaks dieser Gruppe mit dem Molekülion m/z 350 um ASA basierend auf C18-Alkenen handelt. Aufgrund der Differenz der Massen der Molekülionen m/z 322 und m/z 350 lässt sich folgern, dass es sich bei den Peaks mit dem Molekülion m/z 322 um ASA basierend auf C16-Alkenen handelt.

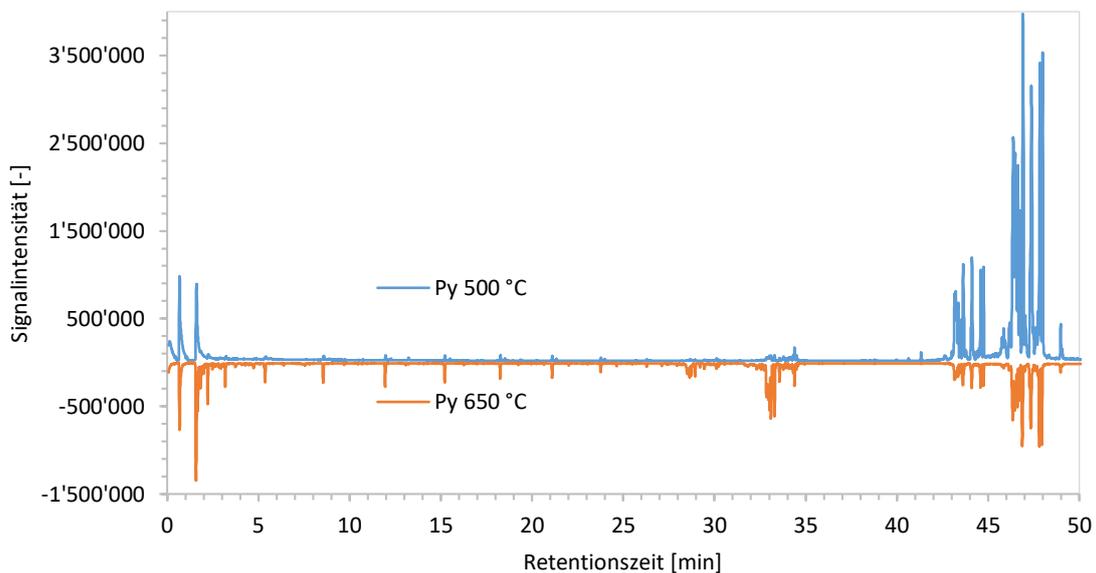


Abbildung 47: Pyrogramme von ASA der Pyrolyse bei 500 °C (oben, OP33050) und 650 °C (invertiert dargestellt, OP33085). Einwaage 15 µg, Standard-GC-Methode.

Es entstehen weitere Pyrolyseprodukte in Form von Alkenen und Alkanen in homologen Reihen, die ab C6 (1-Hexen) bis C15 (1-Pentadecen) im RT-Bereich bis 27 min identifiziert werden können (Abb. 47). In den RT-Bereichen 28-29,2 min und 32-33,6 min eluieren C16- und C18-Alkene mit den Molekülpeaks m/z 224 und 252. Beiden Gruppen schließen sich Peaks mit den Molekülpeaks m/z 222 bzw. 250 an.

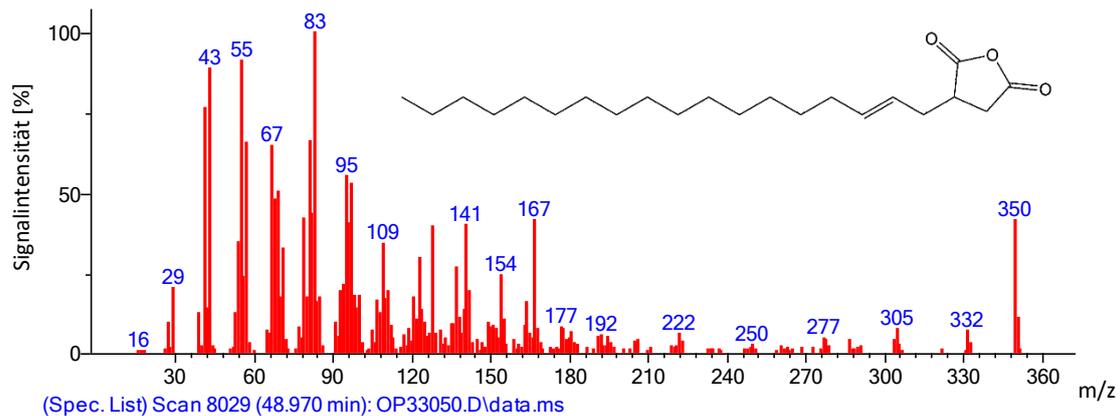


Abbildung 48: Massenspektrum eines ASA-Isomers: 2-Octadecen-1-yl-bernsteinsäureanhydrid.

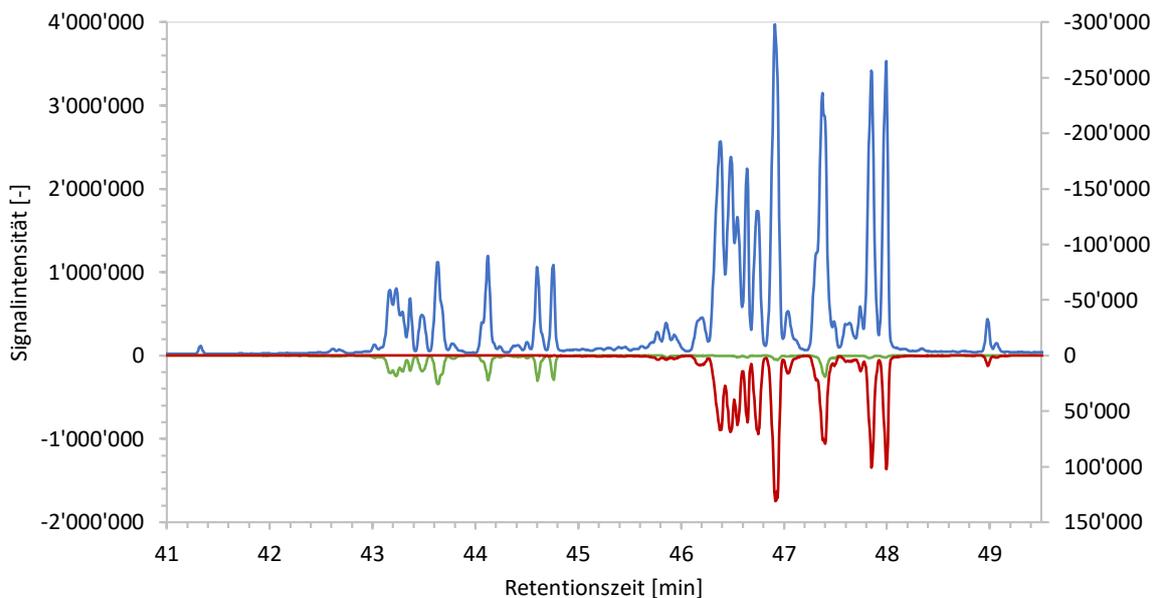


Abbildung 49: Pyrogramm von ASA, RT-Bereich 42-50 min (OP33050); Einwaage 24 µg, Standard-GC-Methode. Das TIC-Signal (blau) ist auf der Hauptachse dargestellt. Die Signale der Massenspuren m/z 322 (grün) und m/z 350 (rot) sind invertiert auf der Sekundärachse dargestellt.

Die reaktive Gruppe im ASA ist das Bernsteinsäureanhydrid. Über diese Gruppe soll im Papier eine kovalente Bindung zur Cellulose ausgebildet werden (Kap. 2.4.2.2.3). Reines ASA desorbiert bereits bei einer Pyrolysatortemperatur von 200 °C (Abb. 50). Die im vorhergehenden Absatz beschriebenen Alkene als Pyrolyseprodukte von ASA eluieren bei dieser Temperatur nicht. Das Chromatogramm zeigt die Peaks, wie sie auch in Abbildung 49 zu sehen sind. Eine Temperaturreihe von 200 °C bis 500 °C mit purem ASA deutet darauf hin, dass ASA zunächst thermisch desorbiert und mit steigender Temperatur mehr Abbauprodukte entstehen. Die Temperaturreihe (TIC-Messungen)⁶² mit der Kalibrierprobe mit 0,5 % ASA deutet darauf hin, dass die höhere Pyrolysatortemperatur dennoch sinnvoll ist, da in Verbindung mit der Papiermatrix erst bei Temperaturen von über 400 °C einzelne Massenfragmente von ASA detektiert werden können. Sie zeigen erwartungsgemäß, dass bei einem ASA-Gehalt von 0,5 %, einer Einwaage von 60 µg die Analyse im TIC-Modus mit einer Spliteinstellung von 30:1 nicht zielführend ist.

⁶² Einwaage 60 µg, Split 30:1, GC-Ofenprogramm M05 (ASA)

SIM-Messungen derselben Probe zeigen, dass die Signale der ASA-Isomere mit steigender Temperatur zunehmen (Abb. 50). Das deutet darauf hin, dass im Gegensatz zum ASA ohne Matrix, in den Kalibrierproben entweder eine hohe Wechselwirkung zwischen dem ASA und der Fasermatrix besteht oder ASA-Anteile kovalent gebunden sind und Pyrolysebedingungen zum Spalten von Bindungen benötigt werden. Die Freisetzung von gebundenem ASA erfolgt vermutlich auch aufgrund des thermischen Abbaus der Fasermatrix, der erst über 250 °C zu nennenswerten Signalen in Chromatogrammen führt. Diesen Effekt könnte man zur Untersuchung von ungebundenem und gebundenem ASA nutzen, indem man dieselbe Probe mittels Double-Shot-Analyse erst bei 200-250 °C desorbiert und im zweiten Analyseschritt pyrolysiert.

Bereits eine Pyrolysetemperatur von 500 °C führt zu einer Bildung kleinerer Abbauprodukte, die in Peakgruppen im RT-Bereich 28-35 min eluieren (Abb. 47). Wie schon beschrieben, bestehen diese Abbauprodukte vorwiegend aus den Isomeren der C16- und C18-Alkene. Die geringen Flächenanteile dieser Pyrolyseprodukte sind im Vergleich zu den ASA-Peaks im RT-Bereich 43-49 min tolerierbar. Höhere Pyrolysetemperaturen wie z. B. 650 °C führen zu einer deutlichen Abnahme der Peakflächen der ASA-Peaks im RT-Bereich 43-49 min und zu deutlichen höheren Peakflächen der Abbauprodukte im RT-Bereich 28-35 min (Abb. 47).

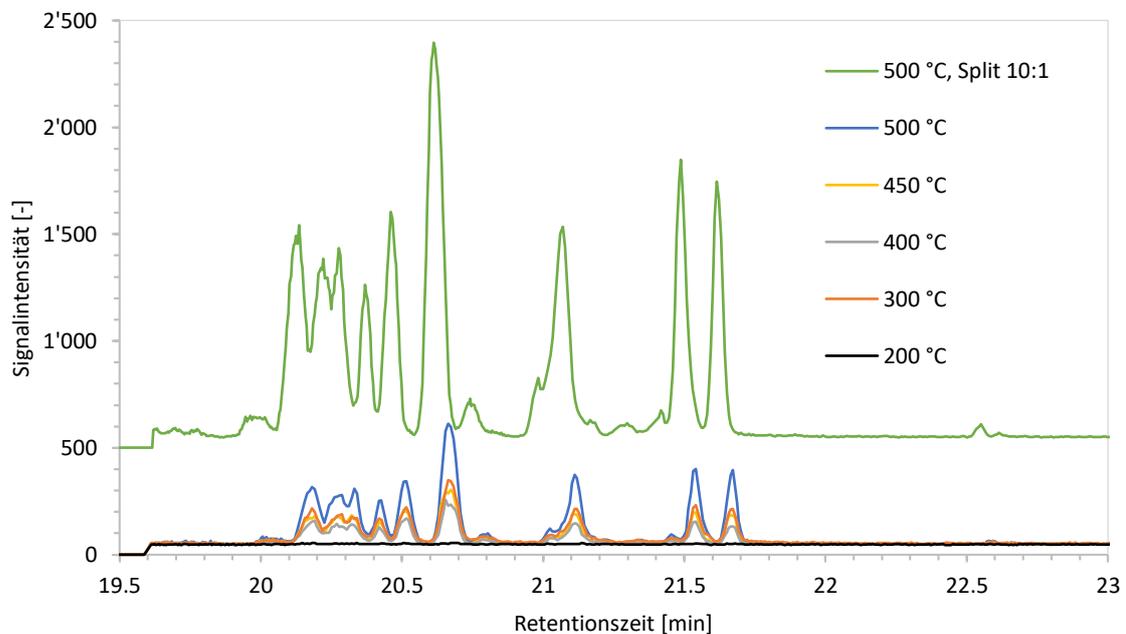


Abbildung 50: Pyrolysatortemperaturreihe mit Temperaturen von 200–500 °C. Von den SIM-Messungen (GC-Ofenprogramm M08) der Kalibrierprobe ASA-M0-Kal1a_9 mit 0,5 % ASA ist die Massenspur m/z 350 dargestellt. Mit Ausnahme einer Messung beträgt der Split 30:1. Die Messung mit Split 10:1 (grün) ist mit einem Offset von 500 dargestellt.

GC-Parameter für ASA-Quantifizierung nach Optimierung:

Die GC-Parameter werden dahingehend optimiert, trotz Reduzierung der GC-Laufzeit die Hauptpeaks (RT 43-49 min) einzeln integrieren zu können (Abb. 51). Dieser RT-Bereich entspricht im Standard-Ofenprogramm einem Temperaturbereich von 240-270 °C. Die Heizrate des GC-Ofenprogramms bleibt daher im Bereich der Hauptpeaks bei 5 °C/min. Der GC-Ofen wird nach einer verkürzten Haltezeit von 2 min bei 45 °C bei Programm M06 und M08 mit 25 °C/min bis 200 °C aufgeheizt (Abb. 51, Tab. 22). Im entscheidenden Temperaturbereich von 285 °C liegt die Heizrate bei 5 °C/min. Danach wird mit 25 °C/min bis zur Endtemperatur von 320 °C aufgeheizt und diese für ca. 6 min gehalten. Bei dem GC-Ofenprogramm von M08 wird bereits früher (ab 270 °C) mit 25 °C/min aufgeheizt. Der GC-Lauf hat mit

M08 eine Dauer von 30 min. Die Hauptkomponenten eluieren im verkürztem GC-Programm innerhalb von 5,5 min im RT-Bereich 16,5-22 min.

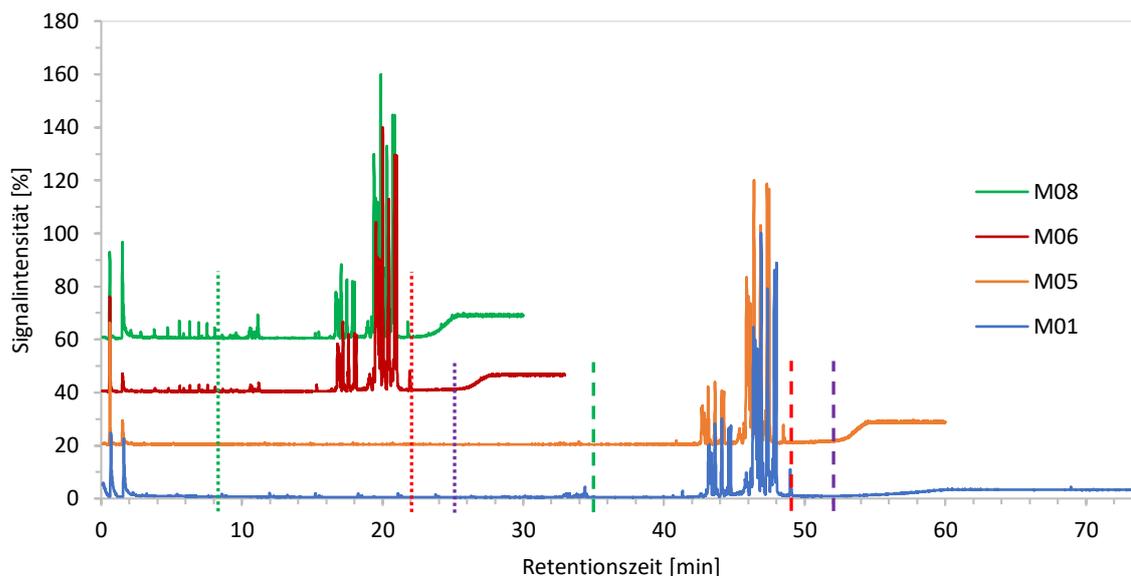


Abbildung 51: Vergleich der ASA-Chromatogramme, gemessen mit GC/MS-Methode (M01-M08, TIC) mit GC-Laufzeiten 30–74 min. Die Chromatogramme M05–M08 sind mit einem Offset dargestellt. Die GC-Ofentemperatur 200 °C wird durch die grünen Linien, 270 °C durch die roten Linien und 285 °C durch die lila Linien markiert. Für die Ofenprogramme M06 und M08 sind die gepunktet, bei M01 und M05 gestrichelt. Die Temperaturprogramme sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Optimierung der GC-Ofenprogramme für die Verkürzung der Laufzeiten.

| Ofenprogramm | Haltezeit bei 45°C [min] | Heizrate bis 200 °C [°C/min] | Heizrate bis 270 °C [°C/min] | Heizrate bis 285 °C [°C/min] | Heizrate bis 320 °C [°C/min] | Haltezeit bei 320 °C [min] | Gesamtdauer [min] |
|--------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------|
| M01 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 15,0 | 74,0 |
| M05 | 4 | 5 | 5 | 5 | 25 | 6,4 | 60,0 |
| M06 | 2 | 25 | 5 | 5 | 25 | 6,4 | 33,0 |
| M08 | 2 | 25 | 5 | 25 | 25 | 5,8 | 30,0 |

Zur Erhöhung der Signalintensität der ASA-Peaks wird das Splitverhältnis von 10:1 reduziert, was den Anteil des Trägergasstroms auf die Säule erhöht und damit die Menge der Pyrolyseprodukte, die zum Detektor gelangen. Den Effekt dieser Einstellungen zeigt in Abbildung 50 der Vergleich der Chromatogramme von Pyrolysen (500 °C) mit den Spliceinstellungen 30:1 (blau) und 10:1 (grün).

Das Potential zur Optimierung der GC-Parameter ist vermutlich noch nicht ausgeschöpft. So könnte die Aufheizrate bis 230 °C erhöht werden. Sollte es nötig sein, könnte man mit einer höheren Heizrate von 10 °C/min statt 5 °C/min die Peakweiten weiter reduzieren, um damit die Signale zu erhöhen.

Optimierung der MS-Parameter

Zur Quantifizierung von ASA werden im Retentionszeitbereich die spezifischen Massenfragmente der Hauptpeaks in SIM-Fenstern mit maximal 5 Ionen mit 50 ms (Dwell) je Ion detektiert. Im RT-Bereich von 16 min bis 18 min sind dies die Massenfragmente m/z 55, 67, 153, 181, 209, 293 und 322, im RT-Bereich von 19 min bis 20 min die Massenfragmente m/z 55, 67, 167, 181 und 350 und im RT-Bereich von 20 min bis 21 min die Massenfragmente m/z 55, 67, 167, 250, 321 und 350. Für die Quantifizierung

werden die vier Massenspuren m/z 55, 67, 181 und 350 im Retentionszeitbereich von 19–21 min verwendet, da diese zu den größten Peaks in den Pyrogrammen von ASA gehören.

Die Quantifizierungsmessungen der Probe ASA-M2 werden mit angepassten MS-Parametern durchgeführt. Das Signal der höchsten Kalibrierstufe mit 0,5 % ASA ist bei diesen Proben gut integrierbar. Die Kalibrierstufe mit dem geringsten ASA-Gehalt liegt bei 0,026 %. Durch die Erhöhung der Multiplier-Spannung mittels Gain-Faktor 2 wird das Signal gegenüber der Normaleinstellung (Gain-Faktor 1) verstärkt. Die Abbildung 52 zeigt anhand der Massenspur m/z 350 für die Kalibrierproben (ASA-M0_Kal1) mit 0,026–0,4 % ASA die Verdoppelung des Detektorsignal durch die Erhöhung des Gain-Faktors.

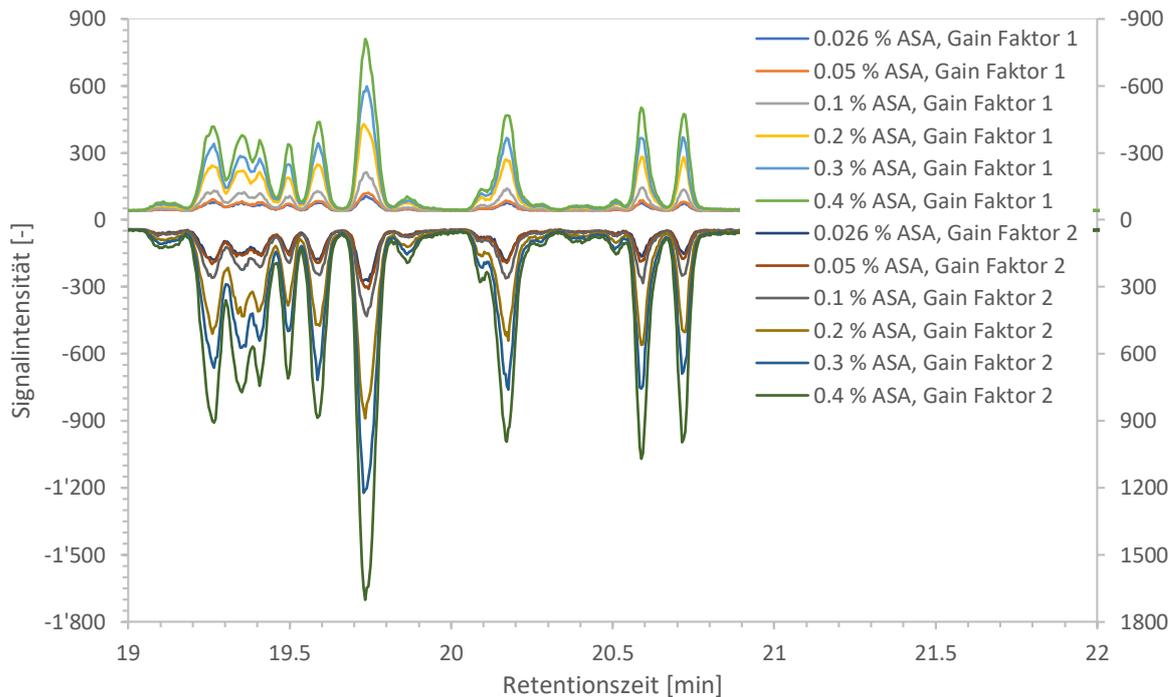


Abbildung 52: Überlagerung der ASA-Peaks. Gain-Faktor >1 zur Erhöhung der Multiplier-Spannung. Ion 350 der Kalibrierstufen mit 0,026–0,4 % ASA, gemessen im SIM mit Gain-Faktor 1 und Gain-Faktor 2 (invertiert auf Sekundärachse dargestellt).

4.1.2.2.4 Quantifizierung von AKD

Die Rohpapiere der grafischen Papiere SB1-A und -B, AKD-O, -P und -Q enthalten das Leimungsmittel AKD (Alkylketendimer). Bei der Analyse der Papiere AKD-O, -P und -Q geht es um die Quantifizierung von AKD im Strich. In diesem Fall wird kein AKD eingesetzt, sondern gelangt vermutlich aus der Fasermatrix über Migration in den Strich.

Wie auch ASA wird AKD zur Hydrophobierung von Papier eingesetzt (Kap. 2.4.2.2). AKD besitzt einen β -Lactonring und lange Alkylketten. Durch die Ausbildung eines β -keto-Esters soll sich AKD kovalent über die Hydroxygruppen der Cellulose an die Fasern anbinden (Kap. 2.4.2.2.2).

Die Pyrogramme von AKD weisen ein charakteristisches Peakmuster mit drei dominanten Peaks im RT-Bereich 56-61 min auf. Bei diesen Peaks handelt es sich um die korrespondierenden Ketone des AKD, die sich durch Decarboxylierung bei der Hydrolyse des AKD in Anwesenheit von Wasser bei der Papierherstellung bilden können (Kap. 2.4.2.2.2). Die Ketone entstehen andererseits bei der Pyrolyse des AKD durch die Spaltung der β -keto-Ester (Odermatt et al. 2003b; Yano et al. 1992). Die Abbildung

53 zeigt die drei Hauptpeaks des AKD 3, 5 und 7, die in der Abbildung markierten Peaks 1–8 sind in Tabelle 23 aufgeführt. In Abbildung 54 ist das Massenspektrum für 18-Pentatriacontanon dargestellt.

Tabelle 23: Ausgewählte Pyrolyseprodukte von AKD.

| Nr. | RT [min] | Name (Trivialname) | Molekül- peak | Spezifische Massenspuren | Korr. Keton zu AKD |
|----------|--------------|---|------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 1 | 53,38 | 14-Nonacosanon (Tridecyl pentadecyl ketone) | 422 | 211/227, 239/255 | C14-C16 |
| 2 | 54,64 | 15-Triacontanon (Tetradecyl pentadecyl ketone) | 436 | 225/241, 239/255 | |
| 3 | 55,95 | 16-Hentriacontanon (Dipentadecyl ketone) | 450 | 239/255 | C16-C16 |
| 4 | 57,05 | 16-Dotriacontanon (Pentadecyl hexadecyl ketone) | 464 | 239/255, 253/269 | |
| 5 | 58,35 | 16-Tritriacontanon (Pentadecyl heptadecyl ketone) | 478 | 239/255, 267/283 | C16-C18 |
| 6 | 59,34 | 16-Tetratriacontanon (Hexadecyl heptadecyl ketone) | 492 | 253/269, 267/283 | |
| 7 | 60,68 | 18-Pentatriacontanon (Diheptadecyl ketone) | 506 | 267/283 | C18-C18 |
| 8 | 63,56 | 18-Heptatriacontanon (Heptadecyl nonadecyl ketone) | 534 | 267/283, 295,311 | C18-C20 |

Als weitere Pyrolyseprodukte eluieren Alkene und Alkane in homologe Reihen als Pyrolyseprodukte langer Alkylketten. Es können auch die gesättigten C16- und C18-Fettsäuren, die als Ausgangsbasis für die Herstellung des AKD dienen (Kap. 2.4.2.2.2) (Dart und McCalley 1990; Lindström und Larsson 2008; Neimo 1999b), als Artefakte der AKD-Herstellung identifiziert werden.

Bei der Pyrolyse wird das gesamte AKD – das ungebundene und das gebundene AKD – über die korrespondierenden Ketone bestimmt (Odermatt et al. 2003b). Eine Bestimmung des hydrolysierten und gebundenen AKD ist theoretisch mittels Double-Shot Analyse möglich (Vasovic 2019). Dabei könnte ungebundenes AKD (hydrolysiert) im ersten Schritt über Thermodesorption und im zweiten Schritt das gebundene AKD über die Pyrolyse derselben Probe bestimmt werden. Die Double-Shot-Analysen wären bei Mikrotomschnitten trotz eines zusätzlichen Schritts bei der Vorbereitung der Tiegel noch denkbar, anders als Extraktionsmethoden, bei der beispielsweise ungebundene AKD-Anteile für die Analysen extrahiert werden und das gebundene AKD am extrahierten Material bestimmt wird (Hardell und Woodbury 2002; Kumar et al. 2016; Martorana 2010).

GC-Parameter für AKD-Quantifizierung:

Gegenüber der Standardmethode (Abb. 53, blau) zielt die Optimierung auf den Retentions-Bereich zwischen 50-65 min ab. Das beschleunigte GC-Ofenprogramm startet mit 4 min bei 45 °C und heizt mit 25 °C/min bis 280 °C auf. Mit einer reduzierten Heizrate von 5 °C/min wird dann bis 320 °C aufgeheizt, die Haltezeit beträgt 7,2 min. Der GC-Lauf hat eine Gesamtdauer von 35 min (Abb. 53, orange).

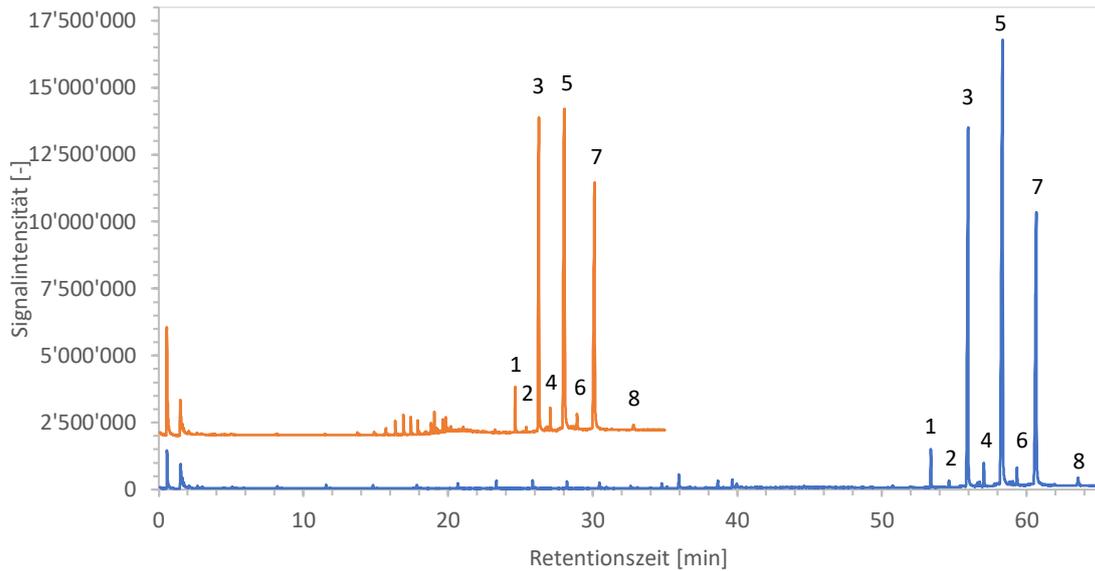


Abbildung 53: AKD-Pyrogramme mit Standard-GC-Programm (blau; OP28079), optimiert (orange; dargestellt mit einem Offset von 2000000; OP28401), gemessen im TIC. Die Hauptpeaks 1-8 von AKD sind in Tabelle 23 aufgeführt.

MS-Parameter für AKD-Quantifizierung:

Zur Quantifizierung des AKD werden die spezifischen Massenfragmente der drei Hauptpeaks 3, 5 und 7 in Tabelle 23 verwendet. Für das korrespondierende Keton des C16-C16-AKD sind dies die Massenfragmente m/z 239 und 255 (RT 25,8-27,6 min). Bei dem Keton des C16-C18-AKD werden die beiden Massenfragmente m/z 239 und 267 (RT 27,6-29,2 min) detektiert, für das Keton des C18-C18-AKD die Massenfragmente m/z 267 und 283 (RT 29,2-32,0 min). Da das Papier auch SB-Latex enthält, werden auch Ionen für die Abbauprodukte für Styrol (m/z 104, 50), α -Methylstyrol (m/z 117, 118) und das Styrol-Trimer (m/z 91, 117) sowie eine Massenspur für die Papiermatrix (m/z 114) gemessen, um den Bereich des Strichs zu ermitteln (s. Kap. 4.1.2.2.1).

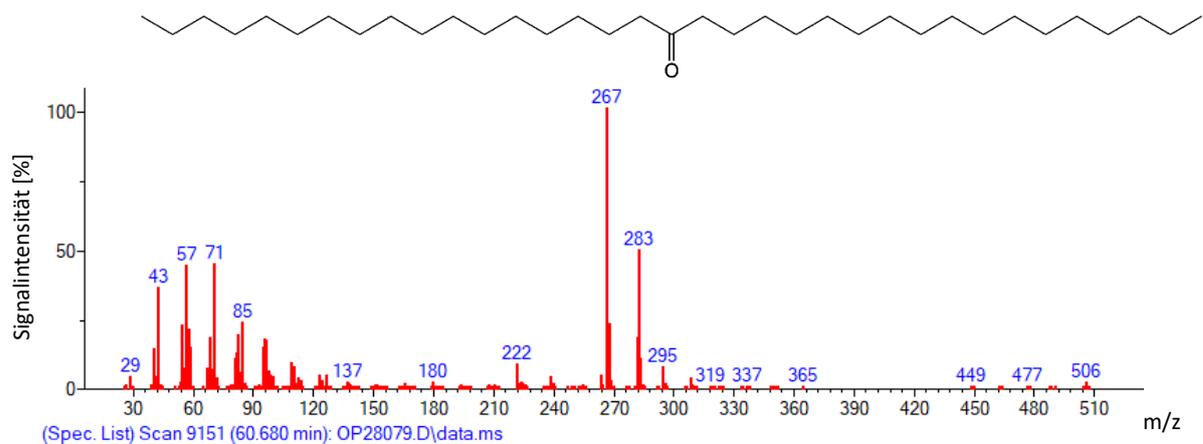


Abbildung 54: Massenspektrum des korrespondierenden Ketons zum C18-C18-AKD: 18-Pentatriacontanon ($C_{35}H_{70}O$).

4.1.2.2.5 Quantifizierung von Glyoxal

Die Papiere werden mit Glyoxal bedampft, um sie einerseits zur Verfestigung des Papiergefüges zu vernetzen und um andererseits wasserlösliche Komponenten im Papier zu immobilisieren (Kap. 3.3.1.3; 4.1.1.4). Die Quantifizierung des Glyoxals dient zur Ermittlung der z-Verteilung des Glyoxals, um die Glyoxal-Behandlung beurteilen zu können. Der Glyoxalgehalt wird auf der anderen

Seite auch benötigt, um die Additivgehalte des Papiers korrekt ermitteln zu können. Die zu quantifizierenden Additivanteile sollen sich auf das Papier beziehen und nicht auf die Papierprobe plus Glyoxal. Denn analog zu anderen Einbettungs- und Verfestigungsverfahren, enthalten die untersuchten Papiere zusätzlich zum Papier auch das eingesetzte Einbettmedium oder Mittel zur Verfestigung und diese müssen bei der Quantifizierung des Additivs (z. B. SB-Latex) berücksichtigt werden (Odermatt et al. 2005b; Odermatt et al. 2005a; Odermatt et al. 2007).

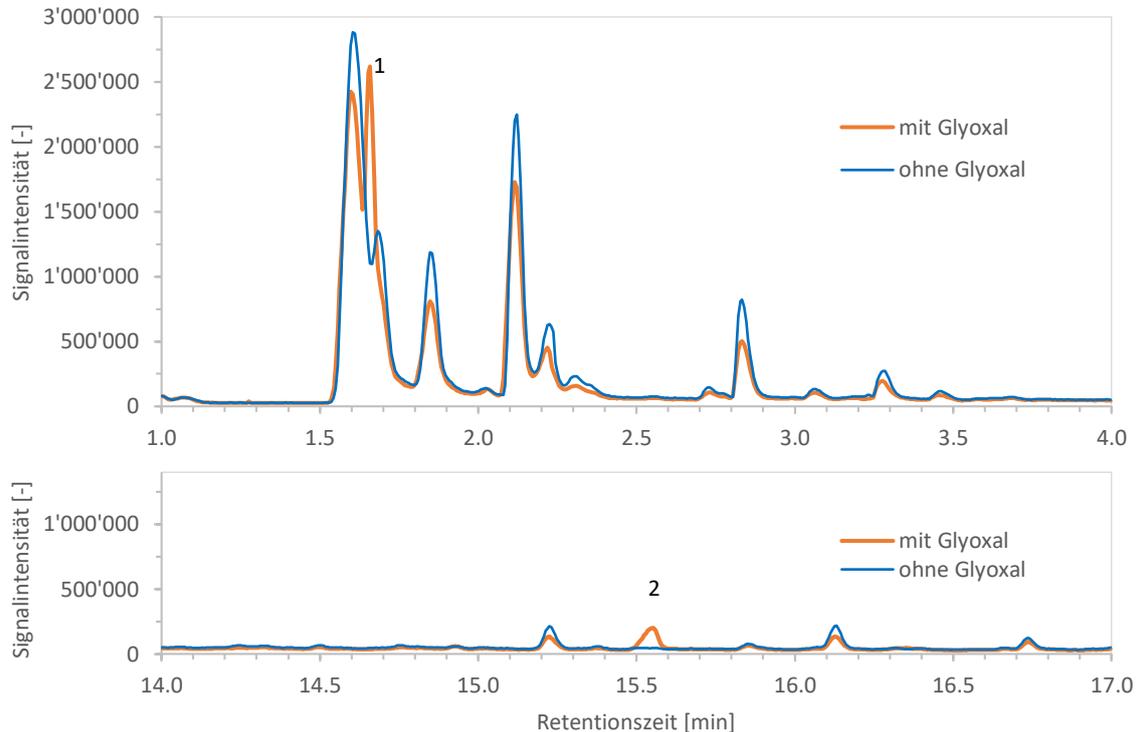


Abbildung 55: Vergleich von Pyrolyse-Chromatogrammen von Papier ohne Glyoxal (blau, OP33045) und von mit Glyoxal bedampftem Papier (orange, OP33047); dargestellt sind die relevanten RT-Bereiche mit zusätzlichen Peaks beim Glyoxal-behandelten Papier, der RT-Bereich 14,0-16,8 min mit Signalintensitäten auf Sekundärachse. Die Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Pyrolyseprodukte, die Glyoxal zugeordnet werden

| Nr. | RT ²⁾ [min] | RT ¹⁾ [min] | Name | Molekülpeak m/z | Spezifische Massenspuren m/z | Bausteine |
|-----|---------------------------|---------------------------|----------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|
| 1 | 1,66 | 1,66 | Glyoxal | 58 | 29, 31, 30, 58, 56 | Monomer |
| 2 | 9,75 | 15,5 | 1,4-Dioxane-2,5-dion | 116 | 42, 116 , 29, 31, 30 | Dimere Struktur |

¹⁾ Standard-Ofenprogramm (OP33047/-48); ²⁾ beschleunigtes Ofenprogramm (OP33184/-85)

Durch den Vergleich von behandeltem und nicht-behandeltem Papier können zwei zusätzliche Peaks ermittelt werden (Abb. 55, Tab. 24). Der Peak bei RT 1,66 min kann anhand der Massenspuren als Glyoxal identifiziert werden. Damit gehört das Glyoxal zu der Gruppe der Pyrolyseprodukte, die aufgrund der GC-Parameter als erste eluieren und sich überlagern. Dazu gehören auch die Pyrolyseprodukte Propanal (MW 58) und Propanon (MW 58), die bei der Pyrolyse von Cellulose oder Stärke entstehen (Becerra et al. 2013; Faix et al. 1991a; Moldoveanu 1998b; van der Kaaden et al. 1983). Bei RT 15,5 min eluiert vermutlich 1,4-Dioxane-2,5-dion. Die Massenspuren (m/z 42 und 116) dieses Pyrolyseprodukts werden zur Quantifizierung eingesetzt.

GC-Parameter

Das GC-Ofen-Programm für die Quantifizierung des Glyoxals startet mit 2 min bei 45 °C, heizt mit 10 °C/min bis 255 °C auf und mit 25 °C bis 320 °C. Die Haltezeit bei 320 °C beträgt 9,9 min. Die Dauer eines GC-Laufs beträgt 35,5 min (s. a. Kap. 4.1.2.2.1, ähnlich wie GC-Ofenprogramm D). Für die Messungen wird ein Split von 10:1 eingestellt.

MS-Parameter

Zur Quantifizierung des Glyoxals werden im Retentionszeitbereich um 9,7 min die spezifischen Massenfragmente (m/z 42 und 116) gemessen. Die Massenspuren werden in die SIM-Methoden zur Quantifizierung anderer Additive, wie SB-Latex, eingefügt.

4.1.3 Auswertung und Berechnungen

4.1.3.1 Normierung der Papierdicke

Die Zuordnung der Quantifizierungsergebnisse zu den z-Positionen der Schnitte ist für die Ermittlung von z-Gradienten und zur Erstellung der z-Profile essentiell. Die Zuordnung der Schnitte zu einer z-Position erfolgt über den eingestellten Vorschub am Mikrotom und die Anzahl der Schnitte nach Schnittbeginn.

Die Ermittlung der Dicke des Papiers wird, wie in der Norm [DIN EN ISO 534:2012-02](#) beschrieben, „unter einer angewandten statischen Belastung gemessen“. Methodenbedingt findet durch den Anpressdruck bei der Dickenmessung eine Kompression der Probe statt. Die Dicke des nicht belasteten Papiers ist vermutlich geringfügig größer. Die Papierprobe wird aber in der ermittelten Dicke in Einbett-Vorrichtung 2 in Eis eingebettet, bei Vorrichtung 1 geschieht dies mit Hilfe einer Papierschablone gleicher Dicke. Unterschiede zwischen den resultierenden Summen der Schnittdicken bei beiden Vorrichtungen können aber nicht festgestellt werden.

Relevant ist der Einbettvorgang und die Mikrotomie. Die Aufgabe der Einbett-Vorrichtungen ist es, die Dickenzunahme des Papiers/Kartons bei der Befeuchtung zu verhindern. Der Aufbau der Vorrichtungen ist so gewählt, dass diese die auftretenden Kräfte aufnehmen können. Das Volumen von Wasser nimmt beim Gefrieren sprunghaft um rund 9 % zu, die dabei auftretenden Kräfte sind hoch ([Wingender und Frimmel 2013](#)). Es ist davon auszugehen, dass die verwendeten Vorrichtungen diese Dickenzunahme durch das Gefrieren des Wassers nicht verhindern können. Die Dicke der wassergesättigten Probe nimmt daher beim Gefrieren zu. In der Folge sind mehr Schnitte nötig, als für die Ausgangsdicke theoretisch benötigt würden. Bei einer Papierdicke von 142 µm (SB1-A1), würde man daher über vier Schnitte mehr benötigen. Normiert man die berechnete Dicke des Papiers auf Basis der Schnittdicken-Summe auf die gemessene Dicke, würde sich die Schnittdicke von 3 µm rechnerisch auf 2,7 µm reduzieren. Wie dick die Schnitte bei einem eingestellten Vorschub tatsächlich sind, lässt sich ebenfalls nicht exakt bestimmen. Läge die Abweichung bei –10 %, reduziert sich der Vorschub von 3 µm auf 2,7 µm, was in diesem Vorschubbereich ein guter Wert für diese Art von Mikrotom wäre (s. a. Kap. 4.1.1.3.1). Dies würde, wie auch die Dickenzunahme durch das Gefrieren des Wassers, zu einer höheren Anzahl an Schnitten führen und damit die rechnerische Dicke des Papiers erhöhen. Beide Effekte zusammen würden in der Summe zu einer rechnerischen Schnittdicke von 2,4 µm führen. Für die Probenvorbereitung relevanter als die tatsächliche Dicke der Proben ist die Reproduzierbarkeit der Schnittdicken (s. a. Kap. 4.1.1.3.1). Durch die Normierung der z-Profile auf die Dicke des Ausgangspapiers lassen sich diese Effekte kompensieren.

4.2 Ermittlung der z-Profile für verschiedene Papiere

4.2.1 Z-Profile von Styrol-Butadien-Latex SB1 und Alkylketendimer AKD

Bei den Papieren SB1-A1 bis -A3 und SB1-B1 und -B2 werden die z-Gradienten des Strichbindemittels SB-Latex 1 untersucht. Dabei werden die fünf endgestrichenen Papiere und zwei dazugehörigen Streichrohppapiere SB1-A0 und SB1-B0 untersucht, bei denen sich die Produktionsbedingungen unterscheiden. Darüber hinaus werden die zwei eingesetzten Streichfarben sowie eine Formulierung zur Pigmentierung analysiert, um Matrix-Effekte bei der Analyse zu ermitteln.

Die Papiere unterscheiden sich durch die Streichrohppapiere. Bei der Herstellung der Streichrohppapiere SB1-A0 und -B0 erhalten die Basispapiere mittels Filmpresse online eine Oberflächenbehandlung, die bei den untersuchten Papieren variiert. Anschließend werden die Streichrohppapiere offline zweimal beidseitig gestrichen (Abb. 56).

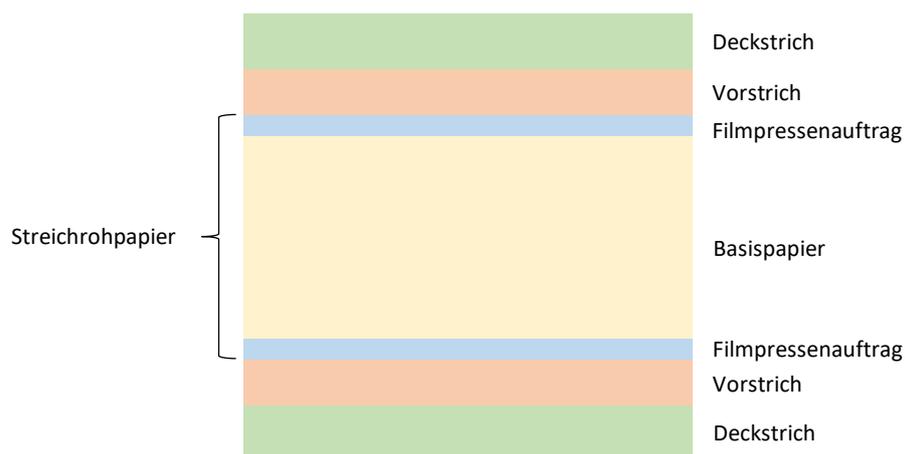


Abbildung 56: Aufbau der Papiere SB1-A und SB1-B

Die verwendeten Basispapiere, bestehend aus Laub- und Nadelholz-Zellstoff, haben einen Füllstoffgehalt von 15–18 % (Herstellerangabe), enthalten Massestärke und sind mit AKD geleimt. Die Basispapiere erhalten zur Herstellung des Streichrohppapiers einen Filmpressenauftrag (online), um die Penetration der späteren Streichfarben zu minimieren (Kap. 2.4.3). Die drei Formulierungen für den Filmpressenauftrag unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung: Dies ist zum einen ein reiner Stärkeauftrag, zum anderen sind es zwei Leimflotten zur Pigmentierung bzw. zum Surface-Filling, die GCC als Pigment enthalten (Kap. 2.4.3). Die Leimflotte zum Surface-Filling enthält als Bindemittel Stärke, die Pigmentierungs-Leimflotte enthält zusätzlich auch Latex. Durch den Einsatz der beiden pigmenthaltigen Formulierungen des Filmpressenauftrags steigt der Aschegehalt.

Vor- und Deckstrich unterscheiden sich unter anderem in der Auftragsmenge und dem eingesetzten Blade zur Dosierung und Egalisierung. Insgesamt erhalten die Papiere über 25 g/m² Strich pro Seite. Neben dem SB-Latex enthalten die Streichfarben weitere Additive. Alle untersuchten beidseitig mehrfach gestrichen Papiere sind hochwertige grafische Papiere mit einem Flächengewicht von 170 g/m² (Herstellerangabe). Der Aschegehalt (nach DIN 54370:2007-06) der endgestrichenen Papiere liegt über 41–45 % (Wurdinger 2011).

Ermittelt werden die Latexgehalte in den Papierschnitten, die als Mikrotomschnitte mittels Kryomikrotomie und in einem Fall mittels Surface-Grinder präpariert werden. Die Zusammensetzung in diesen Schnitten variiert in z-Richtung aufgrund der mehrschichtigen Herstellung des Produktes erheblich: Der beidseitige Strich besteht überwiegend aus anorganischem Material in Form der

Streichpigmente plus den organischen Bindemittelanteilen. Im Bereich der Fasermatrix liegt ein Gemisch aus Fasern, Füllstoff und Additiven vor.

Zusätzlich werden die Strichschichten ausgewählter Papiere untersucht, um eine Quantifizierung des Leimungsmittels AKD vorzunehmen. Das AKD wird im Basispapier eingesetzt. Durch verschiedene Bedingungen bei der Produktion des Papiers kann AKD hydrolysiert werden. Das hydrolysierte, ungebundene AKD kann in den Strich migrieren und so beim Bedrucken des Papiers zu Problemen führen (s. a. Kap. 2.4.2.2.2).

Untersucht wird auch der Einfluss unterschiedlicher Matrices bei der Pyrolyse-GC/MS auf die Steigung der Kalibrierung. So soll geprüft werden, ob der anorganische Anteil des Papiers (GCC-Streichpigmente und -Füllstoffe) durch den Einfluss auf die pyrolytischen Prozesse auch einen Einfluss auf die Steigung der Kalibrierung hat.

4.2.1.1 Kalibrierungen

Die hergestellten Kalibrierreihen enthalten das Strichbindemittel Styrol-Butadien-Latex SB1 und einige Reihen auch das Leimungsmittel AKD (Kap. 4.1.2.1.2). Die Kalibrierreihen werden auf zwei Rohpapieren SB1-A0 und -B0 sowie auf Streichfarbenkomponenten SB1-AD, -AV und -AP hergestellt. Die kleinsten und größten Gehalte liegen bei den Kalibrierreihen für SB-Latex 1 zwischen 0,25 % und 12 % plus Nullprobe ohne SB-Latex. Die jeweiligen Kalibrierproben enthalten teilweise zusätzlich zum SB-Latex AKD-Gehalte von 0,012 % und 0,4 % (Kap. 4.1.2.1.5).

Für die Untersuchung der Strichschichten auf AKD wird zusätzlich eine Kalibrierreihe verwendet, die 0,025 % bis 0,8 % AKD und SB-Latex SB1 in Anteilen von 0,25 % bis 10 % enthält. Diese Kalibrierreihe wird nicht auf den Rohpapieren sondern auf dem AKD-freiem Zellstoff AKD-N0 erstellt, der auch als Nullprobe dient (Kap. 4.1.2.1.5).

4.2.1.1.1 Kalibrierungen mit SB-Latex SB1 für Proben mit den Rohpapieren SB1-A0 und SB1-B0

Für eine bessere Vergleichbarkeit wird der SB1-Probensatz größtenteils mit dem Splitverhältnis 10:1 gemessen. Dies hat den Hintergrund, zeitgleich die geringen Gehalte des AKD quantifizieren zu können. Die Ausnahme bilden die Messreihen zur Quantifizierung der Probe SB1-B2 mit dem Splitverhältnis 30:1. Die folgenden Abbildungen zeigen 10 Kalibrierreihen aus verschiedenen Messreihen für die Quantifizierung der z-Profilproben.

Um die Kalibrierreihen aus unterschiedlichen Analyse-Sequenzen zur Quantifizierung der Schnitte vergleichen zu können (Abb. 57), werden die einwaagenormierten Peakflächen der vier Ionen m/z 104, 78, 51 und 50 jeweils über die Summe der Peakflächen der sieben Kalibrierstufen normiert. Dies ermöglicht auch den Vergleich der Daten der Ionen untereinander. Die Kalibrierfunktion der Mittelwerte der vier Ionen ist in Tabelle 25 angegeben. Die relative Standardabweichung der normierten Peakflächen der höchsten Kalibrierstufe liegt bei 2 %. Unter den aktuellen GC/MS-Parametern erreichten die Kalibrierreihen eine ausreichend gute Korrelation von SB-Gehalten und Peakflächen.

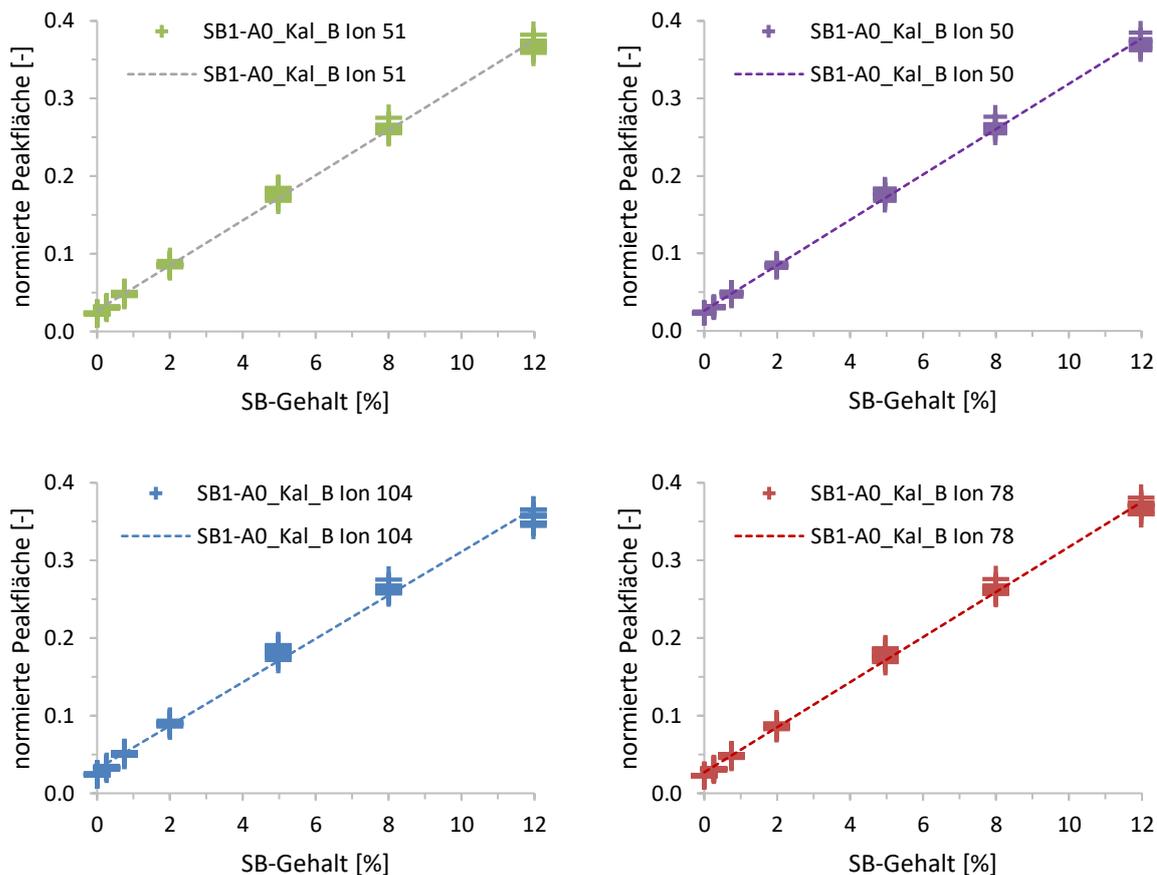


Abbildung 57: Regressionsgeraden von 10 Kalibrierreihen (SB1-A0_Kal_B) für die Quantifizierung von Schnittserien von Papier SB1-A1. Dargestellt sind die Ionen von Styrol (104, 78, 51, 50) und die Regressionsgeraden dieser 10-Fachbestimmung. Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 25 gelistet.

Tabelle 25: Kalibrierfunktionen der in Abbildung 57 dargestellten Kalibrierreihen (SB1-A0_Kal_B) für SB-Latex SB1 auf Basis des Rohpapiers SB1-A0

| Ion | Regressionsgerade $y = m \cdot x + b$ | Bestimmtheitsmaß R^2 |
|--------|--|------------------------|
| 104 | $y = 0.0280x + 0.0312$ | 0.9944 |
| 78 | $Y = 0.0290x + 0.0271$ | 0.9977 |
| 51 | $y = 0.0290x + 0.0272$ | 0.9978 |
| 50 | $y = 0.0293x + 0.0262$ | 0.9982 |
| Mittel | $y = 0.0288x + 0.0279$ | 0.9973 |

Die Null-Kalibrierproben ohne zusätzliches Bindemittel zeigen in den Chromatogrammen einen deutlichen Styrol-Peak mit ca. 70 % der Peakfläche der kleinsten Kalibrierprobe. Dies wird bei der Quantifizierung über den y-Achsenabschnitt der Geradengleichung berücksichtigt. Jedoch werden dadurch gegebenenfalls in den z-Profilen negative SB-Gehalte bestimmt, wenn in der analysierten Probe lokal weniger Latex enthalten ist als im Mittel des Rohpapiers.

Die untersuchten Papiere mit SB-Latex SB1 sind mit unterschiedlichen Rohpapieren (SB1-A0 und -B0) hergestellt worden. Die Rohpapiere haben eine geringfügig andere Rezeptur. Um bei der Pyrolyse Matrixeffekte aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzung der Roh-/Basispapiere auszuschließen, die Einfluss auf die Quantifizierung haben können, werden für die Untersuchung der Papiere die entsprechenden Kalibrierreihen mit dem gleichen Rohpapier verwendet.

Um eventuelle Matrixeffekte zu untersuchen, die durch die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Rohpapiere entstehen könnten, werden die Kalibrierreihen SB1-A0_Kal_B und SB1-B0_Kal_B miteinander verglichen. Sie zeigen keine relevanten Unterschiede bei den Kalibrierpeaks (Abb. 58).

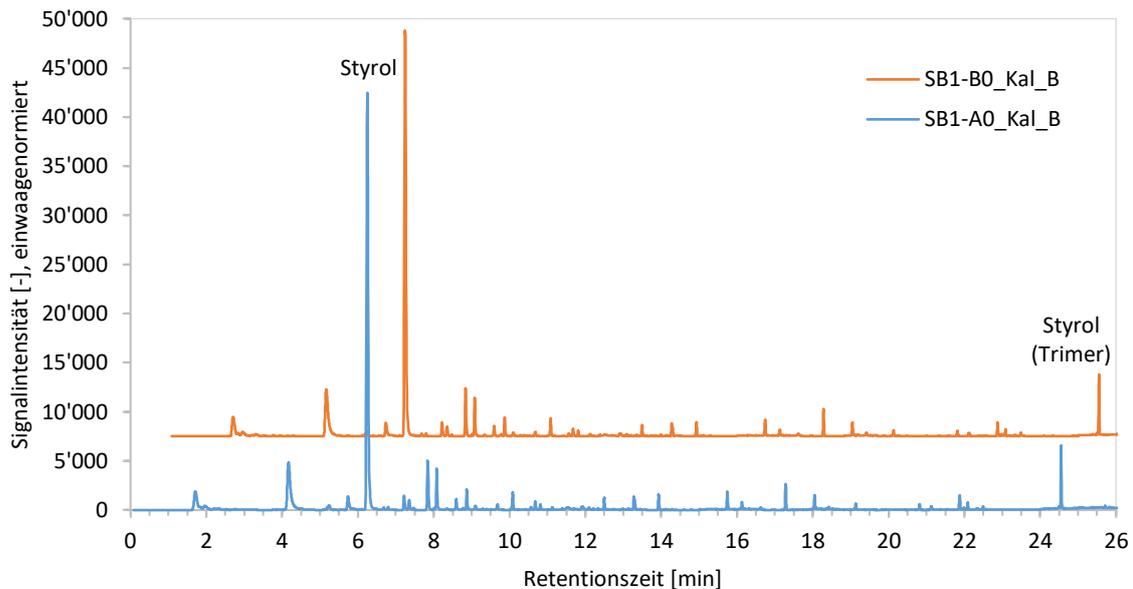


Abbildung 58: Vergleich der Additiv-Peakflächen SB1-A0_Kal_B-6 (unten, OP33102) und SB1-B0_Kal_B-6 (oben, Offset: 7500; RT +1,0 min; OP33102). Dargestellt sind die TIC-Signale der SIM-Messungen.

Bei diesen SIM-Messungen der Kalibrierreihen SB1-A0_Kal_B und SB1-B0_Kal_B lassen sich jedoch Unterschiede bei einem Peak (m/z 114) erkennen, der im SIM-Detektions-Fenster bei RT 11,6 min detektiert wird (Abb. 59). Aufgrund vielfältiger Überlagerungen kann der Peak in TIC-Messungen nicht eindeutig identifiziert werden. Es handelt sich jedoch nicht um das Kohlenhydrat-Abbauprodukt (m/z 114, RT 8,1 min; 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-Pyran-(2H)-2-one), das als Indikator für die Fasermatrix in den z-Profilen verwendet wird (s. Kap. 4.1.2.2.1). Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei dem gezeigten Peak aufgrund der asymmetrischen Peakform (peak fronting) um ein polares Kohlenhydrat-Abbauprodukt, da eine Überschreitung der Probenkapazität der unpolaren GC-Säule bei polaren Substanzen bereits bei geringen Analytmengen auftritt (Hübschmann 2015f).

Den Vergleich dieser Peaks (m/z 114; RT 11,6 min) zeigt Abbildung 59 für die Kalibrierproben auf Basis von Rohpapier SB1-A0 und SB1-B0. Es wird deutlich, dass der Peak bei den Proben auf Basis von Rohpapier SB1-A0 größer als bei den SB1-B0-basierten Proben ist. Bei kleinen SB-Gehalten sind die Peakflächen tendenziell größer als bei höheren Gehalten. Die Ausnahme bildet der Peak bei Kalibrierprobe SB1-A0_Kal_B-2 (dunkelrot), der im Vergleich zu allen anderen Kalibrierproben am größten ist. Dieser Effekt spricht für einen systematischen Einfluss von anorganischen Komponenten auf den pyrolytischen Abbau, der wie bei Becerra (2013) und Kleen und Gellerstedt (1995) beschrieben, bei Kohlenhydraten ausgeprägt ist (s. a. Kap. 2.5.5.1).

Ein Effekt auf die Abbauprodukte des SB-Latex SB1 kann nicht festgestellt werden. Prinzipiell könnte also die Kalibrierreihe, die mit Rohpapier SB1-A0 hergestellt ist, auch für Papiere verwendet werden, die mit Rohpapier SB1-B0 produziert wurden und umgekehrt.

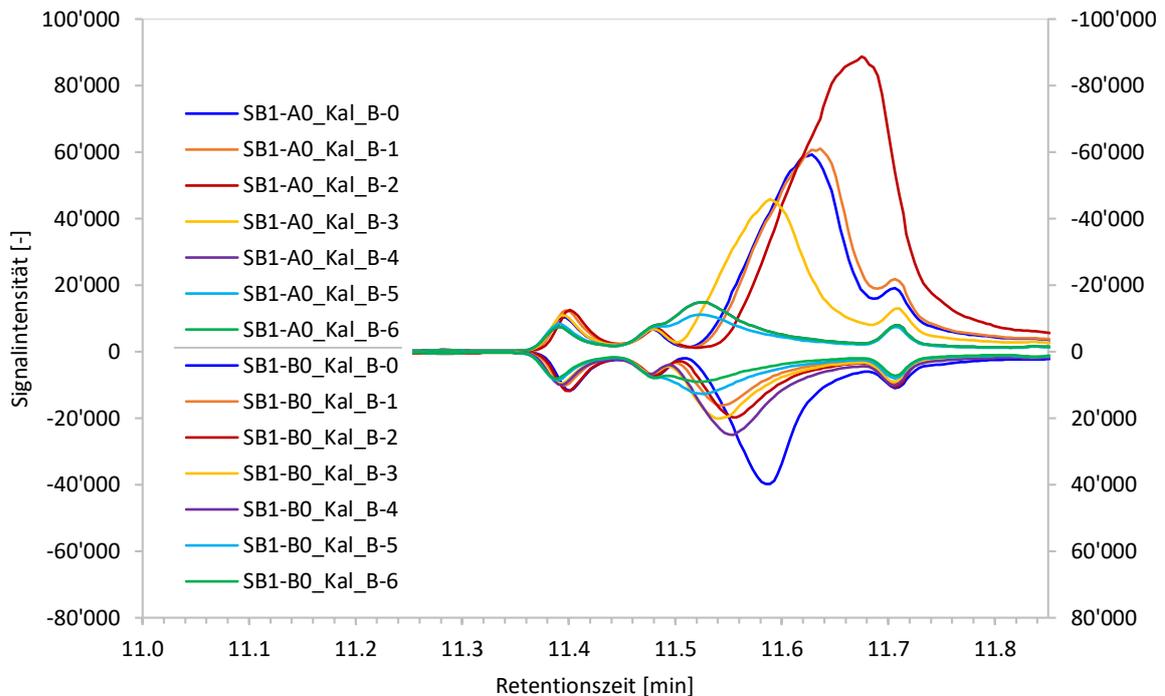


Abbildung 59: Überlagerung der Peaks von Ion 114 (SIM-Methode-05, GC-Ofenprogramm D), die bei Kalibrierreihe SB1-AO_Kal_B (OP33096–102) jeweils größere Peakflächen aufweisen als bei SB1-BO_Kal_B (OP33105–111, invertiert).

4.2.1.1.2 Kalibrierung mit Leimungsmittel AKD und SB-Latex SB1 auf Zellstoff AKD-NO für Proben mit den Rohpapieren SB1-AO und -BO

Für die Quantifizierung von AKD werden Kalibrierungen hergestellt, die auf Laborblättern aus Zellstoff (FISZ) basieren, da diese frei von AKD sind. Nach Voruntersuchungen werden für die Quantifizierung die Kalibrierproben bis zu einem Gehalt von 0,4 % verwendet. Die Abbildung 60 zeigt die Regressionsgeraden der korrespondierenden Ketone mit Ion m/z 239 für das C16-C16-AKD und Ion m/z 267 für das C16-C18-AKD (Tab. 26). Die Messung erfolgt aufgrund der angestrebten gleichzeitigen Bestimmung des SB-Latexgehalts mit einem Split von 30:1. Dieses Splitverhältnis ist für die geringen AKD-Gehalte nicht optimal, günstiger wäre für eine reine AKD-Bestimmung ein Splitverhältnis von 10:1.

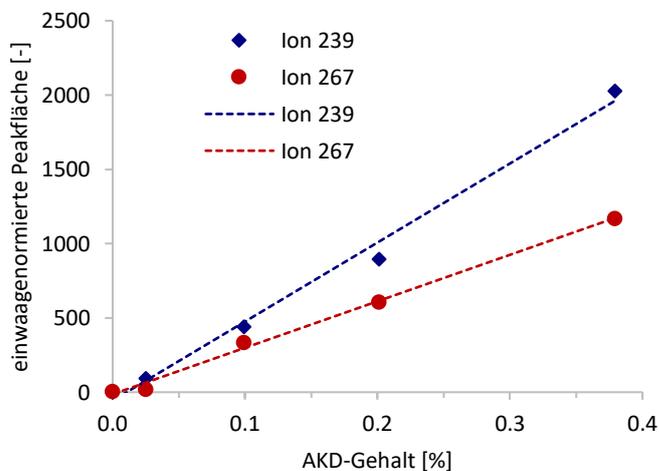


Abbildung 60: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe AKD-NO_Kal_B für die Quantifizierung von AKD in Papier SB1-B2_A11u. Dargestellt sind die Ionen der korrespondierenden Ketone m/z 239 (C16-C16-AKD) und 267 (C16-C18-AKD). Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 26 aufgelistet.

Tabelle 26: Kalibrierfunktionen für AKD (m/z 239, 267; s. Abb. 60) und Latex SB1 (m/z 50; s. Abb. 61) in der Kalibrierreihe AKD-NO_Kal_B zur Quantifizierung der AKD- und SB-Gehalte in Papier SB1-B2_A11u

| Ion | Regressionsgerade | Bestimmtheitsmaß R ² |
|------------------|----------------------|---------------------------------|
| | $y = m \cdot x + b$ | |
| 239 | $y = 5318,7x - 56,1$ | 0,9918 |
| 267 | $y = 3127,7x - 13,6$ | 0,9958 |
| 50 ¹⁾ | $y = 8456x - 1924$ | 0,9850 |
| 50 ²⁾ | $y = 7135x - 622$ | 0,9980 |

Quant.-Seq. Probe SB1-B2_A11u: ¹⁾ Kal. 1; ²⁾ Kal. 2

Für die Quantifizierung des Latex SB1 in den Proben ist aufgrund der höheren Additivgehalte und folglich höherer Analytmengen das Splitverhältnis von 30:1 geeigneter. Auch bei den Kalibrierungen auf dem reinen Zellstoff, sind bei Null Prozent Additiv bereits kleine Peakflächen für die detektierten Massenspuren des Styrols zu ermitteln. Die geringen Peakflächen könnten darauf zurückzuführen sein, dass aromatische Pyrolyseprodukte wie Styrol mit zunehmender Temperatur in kleinen Mengen bei der Pyrolyse von Cellulose entstehen können (Moldoveanu 1998b). Die Kalibrierproben enthalten wegen möglicher Wechselwirkungen von AKD und SB bei der Pyrolyse beide Additive (Abb. 61, Tab. 26). Für die Quantifizierung des SB-Gehalts im Strich von Papier SB1-B2 hätte ein größerer Kalibrierbereich ausgewählt werden müssen. Dies ist an dieser Stelle nicht erforderlich, da bei diesen vor allem die Wechselwirkung auf das AKD wichtig ist. Die SB-Gehalte werden dennoch quantifiziert, auch wenn sie außerhalb des Kalibrierbereichs liegen.

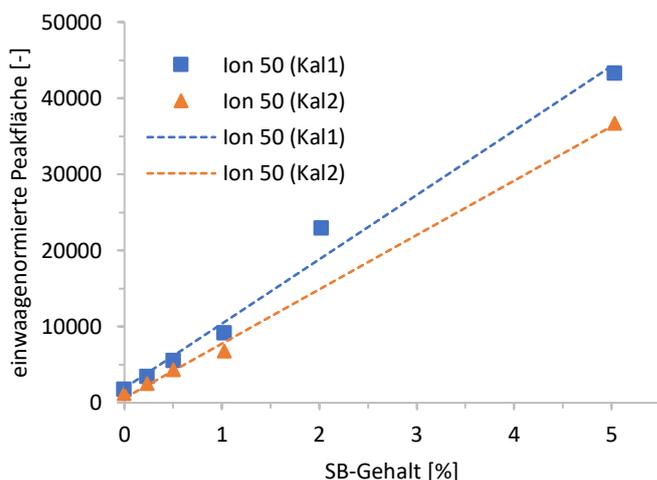


Abbildung 61: Regressionsgeraden der Kalibrierung AKD-NO_Kal_B für die Untersuchung der Wechselwirkung auf die SB-Gehalte in Papier SB1-B2_A11u. Dargestellt sind das Ion m/z 50 von Styrol und die Regressionsgeraden des ersten und zweiten Kalibrierblocks. Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 26 aufgelistet.

4.2.1.1.3 Kalibrierungen mit SB-Latex SB1 zur Untersuchung von Matrix-Effekten

Zur Untersuchung von Matrix-Effekten bei der Pyrolyse-GC/MS von SB-haltigen Proben kommen verschiedene Kalibrierproben zum Einsatz, die der jeweiligen Zusammensetzung der verschiedenen Schichten der endgestrichenen Papiere entsprechen. Matrix-Effekte können den pyrolytischen Abbau beeinflussen, wie unter anderem van der Kaaden et al. (1983), Kleen und Gellerstedt (1991) oder Becerra et al. (2013) beschreiben. Dabei haben Metallionen in der Probenmatrix unterschiedliche Effekte. Kleen und Gellerstedt (1995) beschreiben auch die untergeordnete Rolle von Calcium im Gegensatz von Natrium, das bei der Pyrolyse katalytisch wirkt. Auch Odermatt et al. (2003b) können keinen Einfluss von Calciumcarbonat-Füllstoff auf die Steigung der AKD-Kalibrierfunktionen feststellen.

Die Matrixeffekte sind hier besonders wichtig, da sich die Zusammensetzung der mehrfach gestrichenen Papiere und damit auch der präparierten Schnitte vom Strich zur Blattmitte hin stark ändert (s. a. Kap. 4.2.1, Abb. 56). Bei den Kalibrierproben handelt es sich einerseits um Kalibrierreihen auf Basis der beiden Rohpapiere SB1-A0 und -B0. Diese entsprechen der Zusammensetzung der Blattmitte. Der Aschegehalt liegt bei beiden Basispapieren bei 18 %. Die drei Kalibrierreihen ohne Papiermatrix basieren auf den pigmenthaltigen Formulierungen des Vorstrichs SB1-AV, Deckstrichs SB1-AD und der Pigmentierung SB1-AP. Die drei Formulierungen enthalten, bezogen auf die Trockensubstanz, als Hauptbestandteil Pigmente (Calciumcarbonat), Verdicker sowie SB-Latex in definierten Anteilen. Damit entsprechen sie, bis auf den abweichenden Latexanteil, der Zusammensetzung von Strich und Pigmentierung. Die in diesem Kapitel genannten Kalibrierreihen werden nicht für die Quantifizierung der Schnittserien verwendet, sondern dienen zur Untersuchung eines möglichen Matrixeffekts bei der Analyse und daraus folgend eines potentiell signifikanten Einflusses auf das Quantifizierungsergebnis. Diese Analysen werden im TIC-Modus durchgeführt, um auch eine Identifizierung der Pyrolyseprodukte durchführen zu können.

Das Chromatogramm der Kalibrierprobe SB1-AD_Kal_A-6 (Abb. 133, Anhang) mit einem SB-Gehalt von 12 % weist eine große Übereinstimmung mit den Chromatogrammen reiner Additive auf (Abb. 35). Als Vergleichsbasis für die verschiedenen Kalibrierreihen dient die Kalibrierreihe SB1-AD_Kal_A, die auf Streichfarbenkomponenten des Deckstrichs basiert. Die Abbildungen 62 bis 64 zeigen von den analysierten Kalibrierreihen die Peaks des Ions m/z 104 (Styrol) in der Überlagerung. Die Funktionen der Regressionsgeraden der Kalibrierreihen für Ion m/z 104 des Styrol-Peaks sind in Tabelle 27 aufgeführt.

Bei den pigmentbasierten Kalibrierreihen (SB1-AV, -AD und -AP) zeigen sich bei geringeren SB-Gehalten deutliche Unterschiede zwischen Kalibrierungen, die signifikante Anteile organischer Bestandteile enthalten oder nicht. Kalibrierreihe SB1-AP_Kal_A enthält bezogen auf den Pigmentanteil rund 25 % Stärke (Abb. 63, rechts). Bei dieser Kalibrierreihe eluiert Styrol bereits in der ersten Kalibrierstufe als deutlicher Peak, was bei der Kalibrierreihe auf Basis von SB1-AD (Abb. 62, links) nicht der Fall ist und bei SB1-AV nur bedingt (Abb. 62, rechts). Zudem zeigen insbesondere die kleineren Peaks bei SB1-AV_Kal_A und SB1-AD_Kal_A ein starkes Tailing und eine verzögerte Retention. Allgemein kann Tailing ein Hinweis auf aktive Stellen im System sein (Hübschmann 2015b, 2015a). Eine starke Asymmetrie (Tailing) führt zudem dazu, dass die Ermittlung der Peakflächen schwieriger wird, weil der Endpunkt schwer zu bestimmen ist (Hübschmann 2015f).

Insgesamt sind die Peaks bei vergleichbaren Additivgehalten und Einwaagen bei der stärkehaltigen Kalibrierreihe SB1-AP_Kal_A größer (Abb. 63, rechts). Dies deutet bei gleichen SB-Gehalten auf einen deutlichen Einfluss der Zusammensetzung der Matrix auf Peakform und Response hin. Möglicherweise wirkt die Stärke in der Calciumcarbonat-Matrix als Schutzkomponente und bewirkt damit eine höhere Response. In Zusammenhang mit Gaschromatographie beschreiben unter anderem Erney et al. (1993; 1997), Rahman et al. (2013) und Hübschmann (2015a) den positiven Effekt einer Probenmatrix auf die Response der Analyten. Dies stellt auch Becerra (2013) bei Analysen von Bisphenolen mittels Pyrolyse-GC/MS fest, da sich das Messsignal der Analyten in Anwesenheit der Papiermatrix verdoppelt. Offensichtlich werden potentiell aktive Stellen im Pyrolyse-GC/MS-System durch die Pyrolyseprodukte der Stärke ‚gesättigt‘. Hübschmann (2015a) weist darauf hin, dass durch den Einsatz einer Schutzkomponente „nicht nur die unmittelbar sichtbare Peakform und die Peakseparation positiv beeinflusst werden, sondern durch ein deutlich reduziertes Tailing die integrierten Peakflächen und das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich erhöht werden.“ Der positive Effekt auf die Peakform und Separation zeigt sich auch bei kleinen Gehalten der stärkehaltigen Kalibrierreihe SB1-AD_Kal_A (Abb. 62, links).

Fabbri et al. (1998), Dierkes et al. (2019) und Lauschke et al. (2021) untersuchen den Matrix-Effekt von anorganischen Komponenten wie beispielsweise auch Calciumcarbonat in Bezug auf den pyrolytischen Abbau von Polymeren wie Polystyrol (s. a. Kap. 2.5.5.1). Fabbri et al. (1998) zeigt anhand des Styrol-Peaks bei der Pyrolyse von Polystyrol, dass die Steigung in Anwesenheit von Kaolinit geringer ist als bei Quarz und Calcit (chem.: CaCO_3). Bei Montmorillonit sind die katalytischen Effekte so stark, dass im Gegensatz zu Calcit, Quarz und Kaolinit, nicht mehr der Styrol-Peak sondern der Benzol-Peak mit Abstand die größte Peakfläche hat (Fabbri et al. 1998; Lauschke et al. 2021). Lauschke et al. (2021) sehen bei der Pyrolyse von Polystyrol mit bzw. ohne Calcit keine signifikanten Unterschiede in der Peakfläche des Styrolpeaks, wohl aber bei den Peakflächen-Verhältnissen der anderen Abbauprodukte. Insofern dürfte die CaCO_3 -Pigmente in Bezug auf den pyrolytischen Abbau des SB-Latex keinen Einfluss auf die Größe des Styrolpeaks haben. Vermutlich wirken die Abbauprodukte der Stärke bei der Pyrolyse in dieser Matrix, wie bereits beschrieben, positiv auf Peakform und Peakseparation im Sinne der Reduzierung aktiver Stellen im Analyse-System.

Vergleicht man die linearen Kalibrierfunktionen der drei Kalibrierreihen auf Basis der Streichfarben, so ist die Steigung bei beiden Reihen SB1-AV_Kal_A (Vorstrich) und SB1-AP_Kal_A (Pigmentierung) größer als die Steigung bei der Deckstrich-Reihe SB1-AD_Kal_A (Abb. 65, rechts; Tab. 27). Die Deckstrich-Reihe SB1-AD_Kal_A hat im Gegensatz zu den beiden anderen Reihen einen negativen y-Achsenabschnitt. Möglicherweise enthält die Vorstrichfarbe SB1-AV, deren Zusammensetzung unbekannt ist, ebenfalls geringe Anteile organischer Substanzen wie Stärke, die auch hier bei der Pyrolyse als Schutzkomponente wirken. In den Pyrogrammen der Streichfarbe des Vorstrichs (SB1-AV) lassen sich, anders als in der Streichfarbe der Pigmentierung, jedoch keine Kohlenhydrat-Abbauprodukte wie Levoglucosan (1,6-Anhydro-beta-glucopyranose) ermitteln.

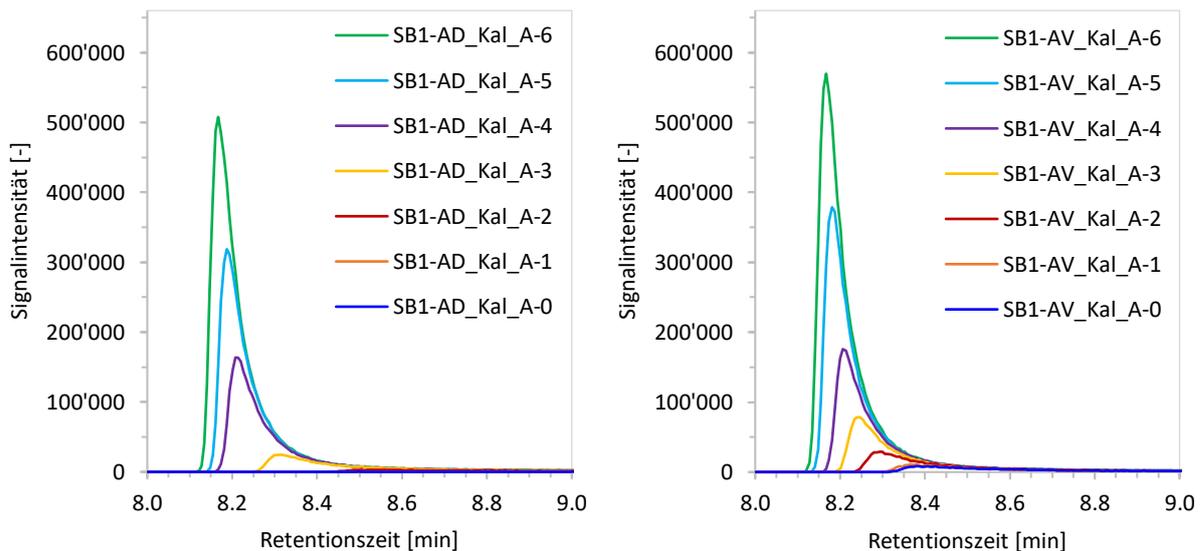


Abbildung 62: Überlagerung der Styrol-Peaks (EIC, m/z 104) der Kalibrierreihen SB1-AD_Kal_A (links, OP30585–91) und SB1-AV_Kal_A (rechts, OP30578–84) auf Basis der Streichfarben des Deckstrichs (links) und des Vorstrichs (rechts)

Noch prägnanter sind die Unterschiede der Kalibrierreihen auf Basis der Streichfarben und der Rohpapiere. Im Vergleich der Deckstrich-Kalibrierreihe SB1-AD_Kal_A (Abb. 63, links) mit den papierbasierten Kalibrierungen SB1-A0_Kal_A und SB1-B0_Kal_A (Abb. 64) zeigen diese deutliche, gut integrierbare Peaks ab der kleinsten Kalibrierstufe. Dass auch die Kalibrierproben ohne zusätzlichen SB-Latex einen Peak zeigen, liegt an den eingesetzten Rohpapieren, die aufgrund der Stoffströme bei

der Produktion bereits geringe SB-Gehalte aufweisen (Kap. 4.2.1.1.1). Dies erklärt bedingt die deutlich größeren Peakflächen gegenüber Kalibrierreihe SB1-AD_Kal_A, wie die Parallelverschiebung der Regressionsgeraden in Abbildung 65 (rechts) andeutet. In Bezug auf die Peakflächen der Kalibrierstufen mit geringeren SB-Gehalten müssen bei SB1-AD_Kal_A auch bereits genannte Matrixeffekte eine Rolle spielen, die auch die Peakform bei kleinen SB-Gehalten auf die Probenmatrix erklären. Die Peakform und Peakseparation haben bei SB1-AD_Kal_A auch einen Effekt auf die Integrierbarkeit des Styrol-Peaks.

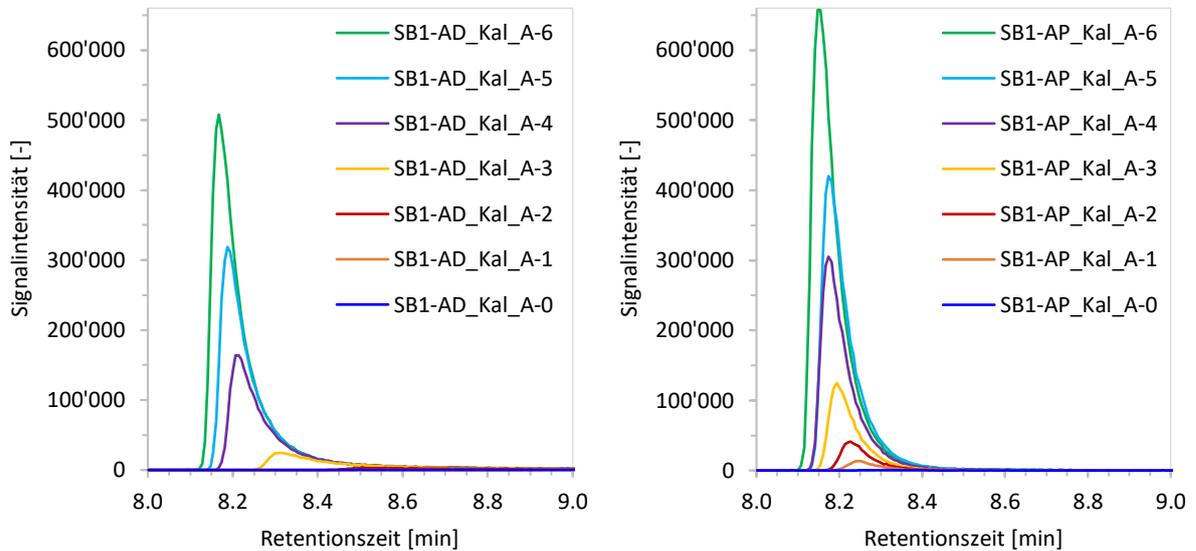


Abbildung 63: Überlagerung der Styrol-Peaks (EIC, m/z 104) der Kalibrierreihen SB1-AD_Kal_A (links, OP30585–91) und SB1-AP_Kal_A (rechts, OP30592–98) auf Basis der Streichfarben des Deckstrichs (links) und der Pigmentierung (rechts)

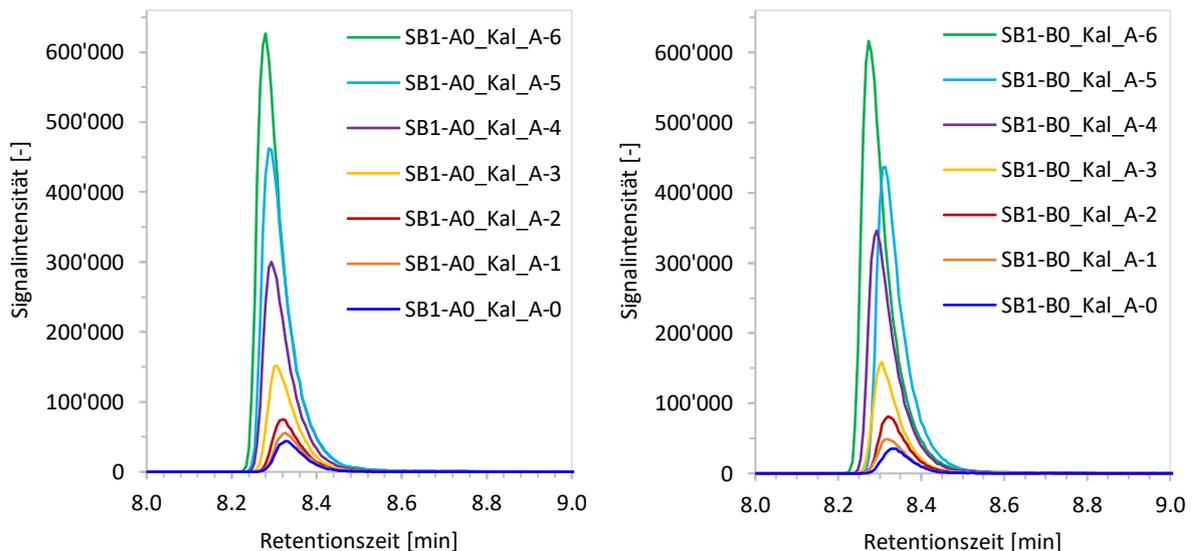


Abbildung 64: Überlagerung des Styrol-Peaks (EIC, m/z 104) der Kalibrierreihen SB1-A0_Kal_A (links, OP30613–19) und SB1-B0_Kal_A (rechts, OP30627–33) auf Basis der Rohpapiere SB1-A0 (links) und SB1-B0 (rechts)

Die Kalibrierproben auf Basis der Rohpapiere (Abb. 64) und die Kalibriereihen auf Basis der pigmentbasierten Formulierungen (Abb. 62 und 63) sind in unterschiedlichen Sequenzen (Seq.) gemessen worden. Da zwischen diesen Sequenzen MS-Tunes durchgeführt wurden, können die

Peakflächen nicht direkt miteinander verglichen werden. Da die Deckstrich-Kalibrierreihe (SB1-AD_Kal_A) in beiden Sequenzen mehrfach gemessen wurde, dient sie als Vergleichsbasis. Die Daten werden nach Sequenzen getrennt in den Diagrammen (Abb. 65) dargestellt und dienen so als Vergleichsbasis. Mit Hilfe dieser Vergleichsbasis lässt sich aus den Analysen ableiten, dass die papierbasierten Kalibrierungen grundsätzlich auch für die Strichschichten anwendbar sind. Möglicherweise werden durch die Verwendung der Kalibrierreihen auf Basis der Rohpapiere SB1-A0 und -B0 in den obersten Strichschichten (Deckstrich) geringfügig abweichende Gehalte im Vergleich mit der Kalibrierreihe SB1-AD_Kal_A quantifiziert.

Bei den Papieren (SB1-A1, -A2, -A3 und SB1-B1, -B2) variiert die Zusammensetzung in den Papierschichten von der Oberfläche zur Blattmitte deutlich. Für die Ermittlung der z-Verteilungen gilt es daher abzuwägen, ob die Verwendung mehrerer Kalibrierreihen mit unterschiedlicher Matrix (Pigmente, Papier) in Bezug auf die Genauigkeit der Quantifizierung einen signifikanten Mehrwert mit sich bringt oder ob geringfügige Ungenauigkeiten bei der Quantifizierung zu tolerieren sind. Denn die Unterschiede zwischen den Kalibrierungen auf Papier-Basis von SB1-A0 und -B0 und auf Pigment-Basis von SB1-AP und -AV sind geringer als zur Kalibrierung auf Basis SB1-AD. Daraus würde folgen, dass nicht allgemein zwischen Strich und Rohpapier unterschieden werden müsste, sondern dass vielmehr für die Deckstrichschichten eine andere Kalibrierung als für den Bereich des Vorstrichs verwendet werden müsste. Da das übergeordnete Ziel der Untersuchung ist, die Gradienten von SB-Latex zu ermitteln, werden resultierende geringe Abweichungen akzeptiert.

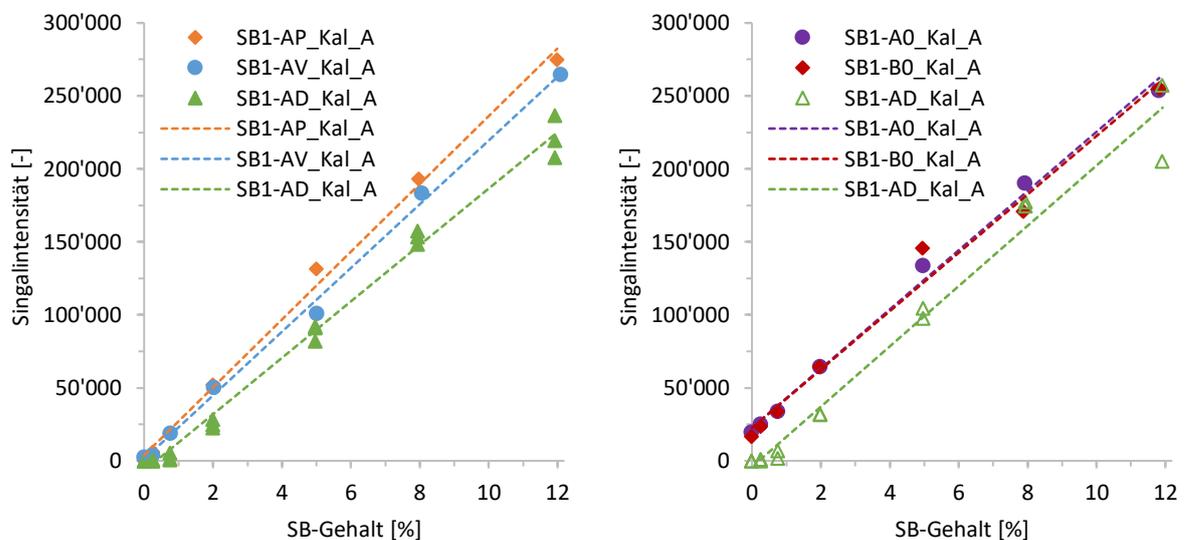


Abbildung 65: Kalibriergeraden der SB1-Kalibrierreihen unterschiedlicher Matrices (Styrol, Ion 104). Links: Kalibrierreihen auf Basis der Streichfarben SB1-AV, -AD und -AP (Seq. OP0201-0636); rechts: Kalibrierreihen auf Basis der Rohpapiere SB1-A0 und -B0 und Streichfarbe SB1-AD (Seq. OP0202-0636-1)

Wie die z-Profile in Kap. 4.2.1.2 zeigen, werden im Bereich der oberen, faserfreien Strichschichten hohe SB-Gehalte zu ermittelt. Abnehmende SB-Gehalte gehen mit steigenden Faseranteilen einher. Das Zusammenfallen von kleinen SB-Gehalten in einer stärke- oder faserfreien Matrix ist in den gestrichenen Papieren nicht zu erwarten. Damit würde der Kalibrierbereich mit schlechterer Peakform und Peakseparation, der bei kleinen SB-Gehalten der pigmentbasierten Kalibrierungen auftritt, nicht relevant.

Tabelle 27: Kalibrierfunktionen der SB1-Kalibrierreihen unterschiedlicher Matrices, (Styrol, Ion 104)

| Kalibrierreihe | Regressionsgerade $y = m \cdot x + b$ | Bestimmtheitsmaß R^2 |
|------------------------------|--|---------------------------|
| SB1-AD_Kal_A ^{1,3)} | $y = 19510x - 8274$ | 0.9927 |
| SB1-AV_Kal_A ¹⁾ | $Y = 21828x + 1141$ | 0.9972 |
| SB1-AP_Kal_A ¹⁾ | $y = 23226x + 3891$ | 0.9964 |
| SB1-AD_Kal_A ^{2,4)} | $y = 20837x - 5772$ | 0.9753 |
| SB1-A0_Kal_A ²⁾ | $y = 20269x + 22679$ | 0.9948 |
| SB1-B0_Kal_A ²⁾ | $y = 20003x + 22524$ | 0.9849 |

¹⁾Seq. 0201-0636; ²⁾Seq. 0202-0636-1; ³⁾Dreifachbestimmung; ⁴⁾Doppelbestimmung

Matrixeinflüsse bei der Pyrolyse wurden bereits früh untersucht ([van der Kaaden et al. 1983](#)) und ist auch aktuell Gegenstand der Forschung ([Lauschke et al. 2021](#)). Wollte man Einflüsse durch Matrixunterschiede auf ein Minimum reduzieren, müssten für die Schnitte jeweils Kalibrierungen mit möglichst ähnlicher Matrix verwendet werden. Das würde bedeuten, dass auch zusätzliche Kalibrierproben zu analysieren wären, was die benötigte Analysedauer bei den z-Profil-Analysen wesentlich verlängern würde. Die Verwendung mehrerer Kalibrierreihen wirft die Frage auf, für welche Schnitte welche Kalibrierreihe anzuwenden wäre. Dies müsste klar abgrenzbar sein. Für den Bereich ohne Anteile der Fasermatrix müssten wegen der Stärke in manchen Streichfarben oder Leimflotten zusätzliche Peaks ermittelt werden, die als Indikator nur für Stärke anwendbar wären. Die Abbauprodukte der glucosebasierten Kohlenhydrate sind jedoch nicht spezifisch. [Becerra et al. \(2013\)](#) ist dies nur nach spezieller Probenvorbereitung, insbesondere zur Entfernung von Spuren von Alkalimetallen, und über statistische Auswertung entsprechender Pyrolyseprodukte gelungen. Dies wäre auch wegen der vorhandenen Probenmenge bei den Mikrotomschnitten weder praktikabel noch möglich. Beschränkt man sich auf Kohlenhydrate als Indikator für den Wechsel der Kalibrierungen, müsste man dennoch einen Schwellenwert für das parallel detektierte Kohlenhydrat-Abbauprodukt (4-Hydroxy-5,6-Dihydro-Pyran-(2H)-2-on; m/z 114) festlegen. Abbauprodukte von Restlignin im Zellstoff sind hierfür nicht bei allen Faserstoffen verwendbar.

Die Analysen zeigen auch, dass die Pyrolyseprodukte von Stärke und vermutlich auch anderer Kohlenhydrate das Py-GC/MS-System beeinflussen. In diesem Fall ist es ein positiver Einfluss bei kleinen SB-Gehalten. Besonders bei kleinen Gehalten ist bei manchen Analyten die Inertheit des GC-Einlass-Systems und der Säule von besonderer Bedeutung ([Becerra und Odermatt 2012](#); [Hübschmann 2015a, 2015f](#)). Bei der analytischen Pyrolyse fängt dies aber bereits bei den Pyrolysetiegeln an, weswegen neue Pyrolysetiegel passiviert sind ([Frontier Laboratories 2022](#)). Im Vergleich von neuen und mehrfach wiederverwendeten Pyrolysetiegeln weisen die Kalibriergeraden bei der Verwendung von neuen inerten Pyrolysetiegeln höhere Steigungen auf. Wiederverwendete Tiegel führen zwar zu niedrigeren Messsignalen als neue Tiegel, jedoch kann mit gebrauchten Tiegeln eine niedrigere relative Standardabweichung erzielt werden ([Becerra und Odermatt 2012](#); [Odermatt et al. 2003a](#)). Da die Verwendung neuer Pyrolysetiegel zudem bei einer hohen Probenzahl auch aus Kostengründen nicht sinnvoll ist, werden nur wiederverwendete Tiegel verwendet.

4.2.1.2 Z-Profile beidseitig, mehrfach gestrichener Papiere mit symmetrischem Aufbau: Papiere SB1-A1 bis -A3 und SB1-B1 bis -B2

Wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben, werden beidseitig, mehrfach gestrichene Papiere betrachtet. Diese stammen aus verschiedenen Produktionsvarianten, die zu einer Produktverbesserung führen sollen. Sie basieren auf zwei Rohpapieren SB1-A0 und -B0. Bei Papier SB1-A gibt es seinerseits Unterschiede bei der Vorbehandlung des Basispapiers vor dem Strich durch Varianten im Filmpressenauftrag (Kap. 4.2.1).

Erwartungsgemäß zeigen sich bei den z-Profilen der Papiere an der Ober- und Siebseite hohe SB-Gehalte im Strich, ein steiler Abfall der SB-Gehalte im Übergang vom Strich zur Mitte und sehr geringe SB-Anteile im mittleren Bereich der Papiere. Die z-Profile der Papiere sind annähernd symmetrisch. Die Bezeichnung Siebseite ist bei diesen Papieren identisch mit der Bezeichnung Unterseite.

4.2.1.2.1 Papier SB1-A1

Das Papier SB1-A1 hat, wie die Papiere SB1-A2 und -A3 sowie SB1-B1 und -B2, ein Flächengewicht von 170 g/m². Die gemessene Dicke des Papiers SB1-A1 liegt bei durchschnittlich 143,0 µm bei Bogen 1, 141,5 µm bei Bogen 2 und 142,7 µm bei Bogen 3. Das Papier ist offline beidseitig zweifach gestrichen. Zur Herstellung des Streichrohpapiers SB1-A0 hat das Basispapier für ein Surface-Filling einen Filmpressenauftrag (online) mit einer pigmentierten Leimflotte aus Calciumcarbonat und Stärke erhalten (s. a. Kap. 2.4.3). Das Basispapier hat vor dem Filmpressenauftrag einen Aschegehalt von 18 %. Bei dem endgestrichenen Papier SB1-A1 liegt der Aschegehalt bei über 41 %.

Das erste Papier aus diesem Probensatz mit SB-Latex SB1 wird zur Untersuchung der Einbettmethodik, der Reproduzierbarkeit und des Einflusses des Schnittbeginns besonders intensiv betrachtet. Aufgrund der eingehenden Betrachtung werden bei diesem Papier zwei Papierbögen benötigt. Die Probenquadrate, aus denen die einzubettenden Papiere entnommen werden, sind auf dem Papierbogen 1 mit A–G und 1–12 und auf Bogen 2 mit A–G und 13–24 bezeichnet (s. a. Kap. 4.1.1.1.3). Die Schnittserien enthalten die Kennung der Probenquadrate und des Schnittbeginns (o: Oberseite; u: Unterseite). Bei Papier SB1-A1 werden für die Untersuchung der SB-Gradienten acht z-Profile ermittelt (Abb. 66), je vier Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite (B11o, F11o, F17o und G2o) und vier Serien mit Schnittbeginn auf der Siebseite (A21u, B23u, G11u und G7u). In Zusammenhang mit dem Leimungsmittel AKD werden zwei weitere Schnittserien (G31o und F31u) untersucht, deren Probenmaterial von einem dritten Bogen (A–G und 25–36) stammt. Die z-Position ist auf die Papierdicke (142/143 µm) der vorbereiteten Probenquadrate normiert.

Die Abbildung 66 zeigt acht z-Profile, je vier mit Schnittbeginn von der Oberseite (rote Verläufe) und der Unterseite (Siebseite; blaue Verläufe). Allgemein weisen die Profile im Bereich des Strichs auf Ober- und Unterseite SB-Gehalte von 6 % bis 9 % auf. Auf beiden Seiten zeigt sich von der Oberfläche Richtung Blattmitte zuerst ein Anstieg der SB-Gehalte bis zu etwa 15 µm unterhalb der Oberfläche. Die höchsten ermittelten Gehalte auf Ober- und Unterseite liegen in diesem Bereich bei 9,5 %. Den hohen SB-Gehalten im Bereich des Strichs folgt in den z-Profilen ein steiler Abfall der SB-Gehalte ab ca. 16 µm. Der Verlauf der SB-Gehalte wirkt in diesem Bereich nahezu linear. Ab etwa 25 µm bis 30 µm von der Oberfläche werden sehr geringe SB-Anteile unter 0,5 % ermittelt. Im mittleren Bereich der Papiere liegen die SB-Gehalte unter 0,3 %.

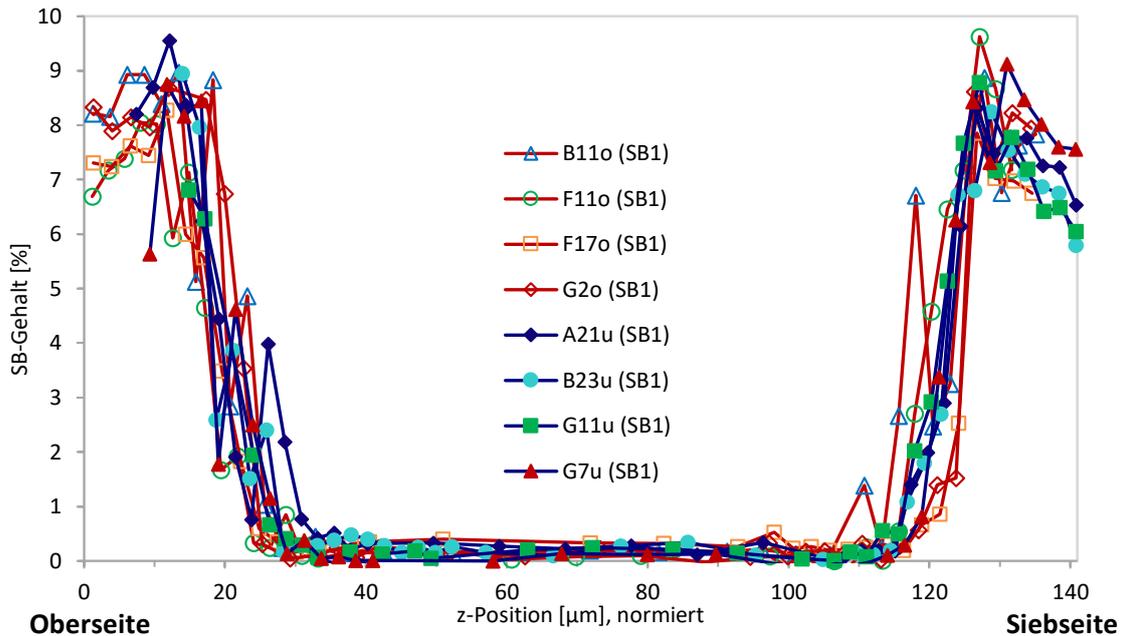


Abbildung 66: SB-Gehalte in acht z-Profilen des beidseitig, mehrfach gestrichenen Papiers SB1-A1. Die z-Profile mit Schnittbeginn auf der Oberseite sind rot, mit Schnittbeginn auf der Unterseite blau dargestellt. Die Schnittserien enthalten die Bezeichnung des Probenquadrates im Bogen und den Schnittbeginn (o: Oberseite; u: Unterseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert.

Die nähere Betrachtung der z-Profile erfolgt anhand des Ausschnitts der z-Profile vom Schnittbeginn bis 45 µm, da im mittleren Bereich des Blattes nur geringfügige Veränderungen des SB-Gehaltes festgestellt werden können (Abb. 66). Für die bessere Vergleichbarkeit von Ober- und Siebseite bezieht sich die z-Position bei den Schnittserien der Siebseite nicht auf die Oberseite, sondern auf den Schnittbeginn (Abb. 68). Zusätzlich zu den SB-Gradienten werden in den Abbildungen 67 und 68 auch die normierten Peakflächen des Kohlenhydrat-Pyrolyseprodukts (KH) 4-Hydroxy-5,6-Dihydro-Pyran-(2H)-2-on (m/z 114) dargestellt, das der Fasermatrix des Basispapiers zugeordnet wird und als Indikator für Faseranteile in der Probe dient (s. Kap. 4.1.2.2.1).

Wie bereits beschrieben, weisen die z-Profile im Bereich des Strichs auf Ober- und Siebseite hohe SB-Gehalte auf (Abb. 67 und 68). Insbesondere auf der Siebseite zeigt sich von der Oberfläche Richtung Blattmitte eine Tendenz zu höheren SB-Gehalten (Abb. 68). Gleichzeitig können in diesem Bereich keine bzw. nur geringe Anteile des ausgewählten Kohlenhydrat-Abbauproduktes ermittelt werden. Dieses deutet darauf hin, dass dieser Bereich mehr oder weniger frei von Fasermaterial ist. Auf der Oberseite (Abb. 67) werden im Gegensatz zur Siebseite im Bereich zwischen 10 µm und 15 µm teilweise bereits Peakflächen des KH-Abbauproduktes ermittelt. Gegenläufig zu lokal größeren KH-Peakflächen verhalten sich die SB-Gehalte an diesen Stellen bei den Schnittserien B11o und F11o. Ein höherer Faseranteil bedeutet auch einen geringeren Streichfarbenanteil, was gleichbedeutend mit einem geringeren SB-Gehalt ist. Auch bei Serie F17o ist dieser Effekt festzustellen, nur dass bei F17o die KH-Werte weiter flach ansteigen und gleichzeitig die SB-Gehalte mit zunehmender Schnitttiefe abnehmen, wobei beide Trends mit zunehmender z-Position stärker werden. Dieses Verhältnis der entgegengesetzten Verläufe von KH-Peakflächen und SB-Gehalten zeigt sich ab 16 µm ausgeprägt auch bei allen anderen Schnittserien, sowohl auf der Oberseite (Abb. 67) des Papiers als auch auf der Siebseite (Abb. 68). Bei rund 25 µm erreichen die SB-Gehalte bei allen Schnittserien niedrige Werte, wohingegen die Peakflächen des KH-Pyrolyseproduktes ein hohes Niveau erreichen.

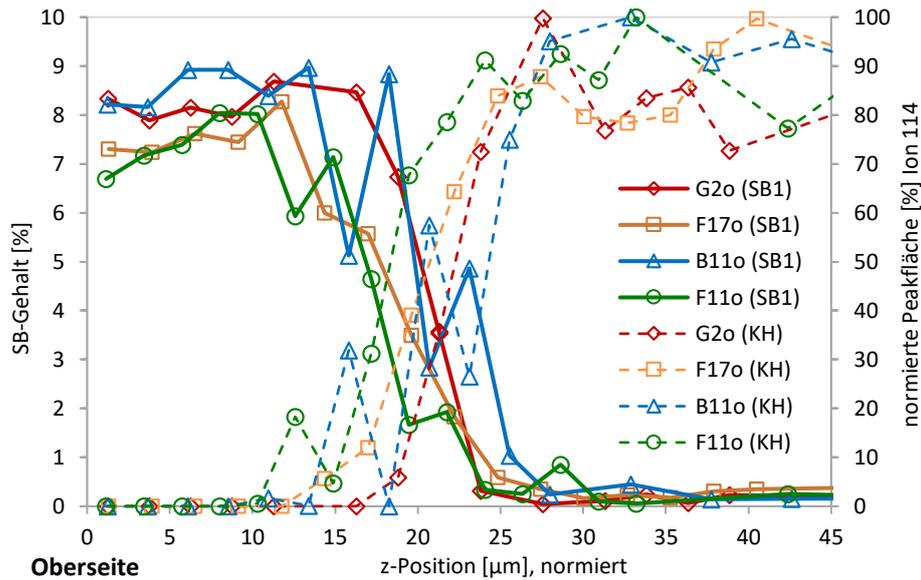


Abbildung 67: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-A1. Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich der vier Schnittserien mit Schnittbeginn an der Oberseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert.

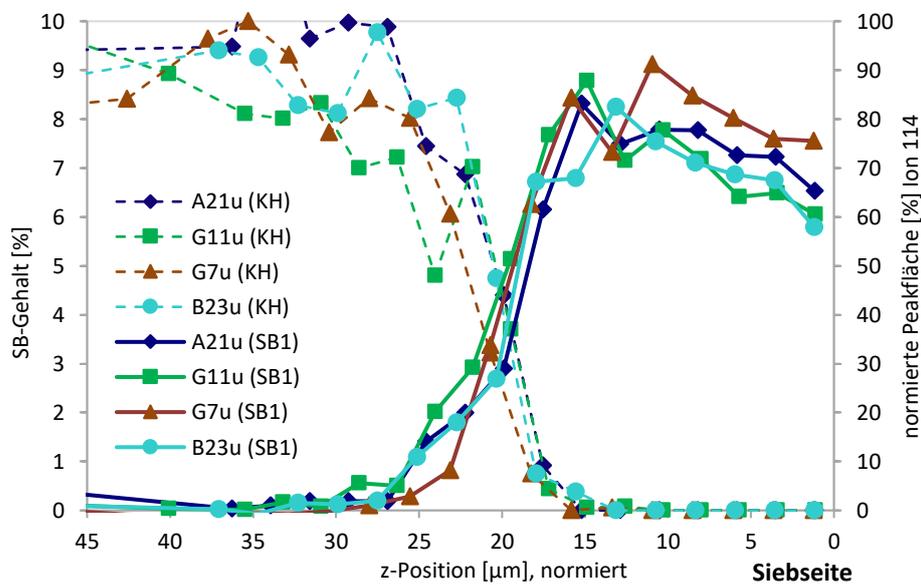


Abbildung 68: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-A1. Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich der vier Schnittserien mit Schnittbeginn an der Siebseite (Unterseite), dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert.

Der Vergleich der Verläufe in den Abbildungen 67 und 68 zeigt, dass diese bei den Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Siebseite gleichmäßiger sind. Die Serie G2o (Abb. 67; rot) passt zu diesen Verläufen. Verfolgt man die ruhigen Verläufe der Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Siebseite in Abbildungen 66, so zeigen sich auch bei diesen Serien im Übergangsbereich vom Basispapier zum Strich der Oberseite unruhige SB-Verläufe. Dies könnte auf lokale Inhomogenitäten in diesen tiefliegenden Strichschichten hindeuten, die durch das Basispapier bedingt sind und auf der Oberseite häufiger auftreten als auf der Unterseite. Diese Störungen werden dabei unabhängig von Schnittbeginn im selben Bereich des Papiers ermittelt. Dies ist der Bereich der Oberflächenbehandlung des Basispapiers

mit einer Streichfarbe aus Streichpigmenten und Stärke gefolgt vom Vorstrich, der bereits SB-Latex enthält. Im Bereich des Deckstrichs lassen sich keinerlei Faseranteile mehr ermitteln.

Die z-Profile weisen in der gemeinsamen Darstellung über den gesamten Blattquerschnitt einen symmetrischen Charakter auf, was sich auch in den Übergängen vom Strich zur Matrix zeigt (Abb. 66). Durch das Übereinanderlegen mehrerer Profile mit Schnittbeginn auf Oberseite und Siebseite wird ausgeglichen, dass ein Teil der letzten Schnitte am Ende einer Schnittserie teils nicht genutzt werden kann. Es ist aus den z-Profilen abzuleiten, dass im Gegensatz zum Schneiden nicht eingebetteter Proben (Odermatt et al. 2007) der Schnittbeginn der Schnittserien keinen Einfluss auf die Profile hat.

Die Unterschiede in den z-Profilen weisen möglicherweise auch auf Inhomogenitäten oder lokale Asymmetrien im Inneren der Papiere hin, die dann durch die Strichschichten überdeckt werden. In Abbildung 67 sind z-Profile der Oberseite des Papiers SB1-A1 dargestellt. Bei den Schnittserien B11o und F11o (SB1-A1) weisen die ermittelten KH-Flächen an den Stellen im Strich höhere Werte auf, an denen gleichzeitig niedrigere SB-Gehalte ermittelt werden. Auch der abgeflachte Verlauf der SB-Gehalte im Bereich von rund 12-22 μm spiegelt sich in höheren KH-Peakflächen wider. Dies zeigt auch Abbildung 69 mit dem vollständigen z-Profil der Schnittserie B11o. Jeweils von der Oberfläche bis ca. 25 μm können die gegenläufigen Verläufe von SB-Gehalten und KH-Peakflächen beobachtet werden. Die Symmetrie dieses Profils deutet darauf hin, dass sich die Störung im Basispapier befindet und größer ist, da sie sich auf beide Seiten des Profils auswirkt.

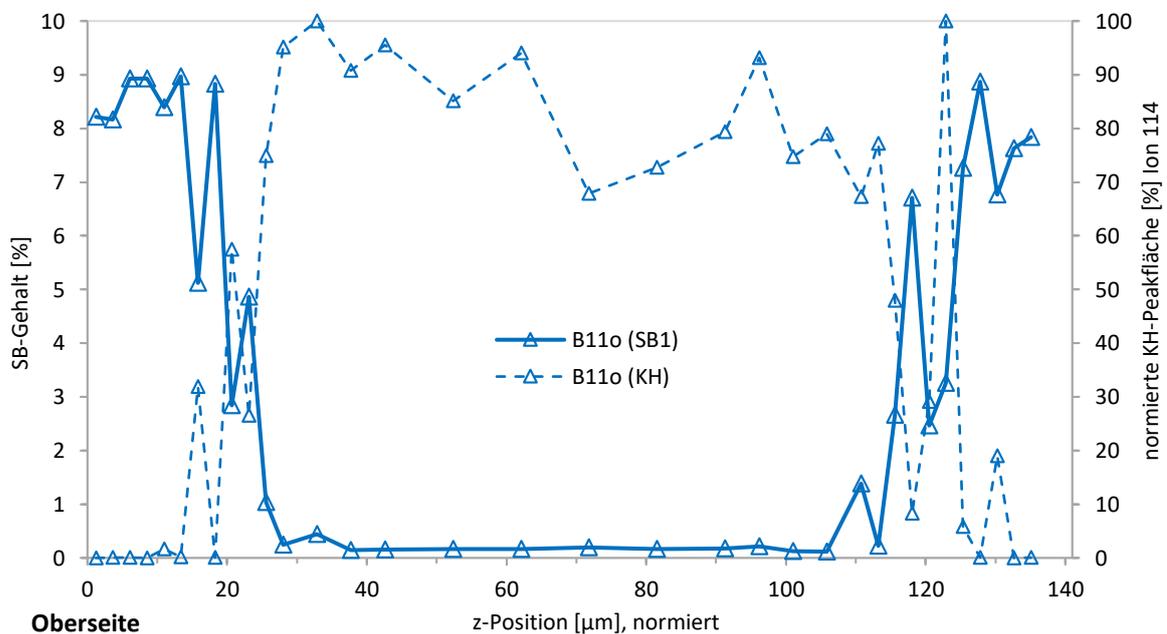


Abbildung 69: Ein z-Profil von Papier SB1-A1 mit auffälligen SB-Gradienten und Verläufen des Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) der Schnittserie B11o (Schnittbeginn Oberseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (142/143 μm) normiert.

Untersuchung der Strichschichten von SB1-A1 auf AKD

Der AKD-Gehalt der Strichschichten wird bei diesem Papier anhand separater Präparationen mit höherer Auflösung an Teil-z-Profilen untersucht. Hierbei wird für die Einbettung in Eis die Vorrichtung 1 verwendet, das Schneiden des Papiers SB1-A1 erfolgt mit einem Vorschub von 2 μm bis zu einer Tiefe von etwa 20 μm . Untersucht werden zwei Schnittserien, je eine mit Schnittbeginn auf der Oberseite (G31o) und auf der Siebseite (F31u). Das Probenmaterial für diese Schnittserien stammt vom dritten Bogen des Papiers SB1-A1. Für die Quantifizierung werden Kalibrierproben AKD-NO_Kal_B verwendet,

hergestellt auf Basis von reinem Zellstoff (AKD-N0). AKD wird als Leimungsmittel im Basispapier eingesetzt und kann in den Strich migrieren und dort Probleme beim Druck verursachen. Der Fokus dieser Detail-Analysen liegt daher auf dem AKD.

Wie in 4.2.1.1.2 beschrieben, werden Kalibrierproben mit 0,025–0,4 % AKD plus Zellstoff als Nullprobe für die Analysen verwendet. Nur als Nebenaspekt werden hier die SB-Gehalte betrachtet, da der SB-Latex dem Strich und das AKD dem Basispapier zugeordnet werden können. Für die Ermittlung des Verlaufs genügen daher auch die Kalibrierproben, die 0-5 % SB1 enthalten. Prinzipiell ist der durch die Kalibrierproben abgedeckte Bereich für eine optimale Quantifizierung des SB-Latex aber nicht geeignet, da die ermittelten Gehalte oberhalb des kalibrierten Bereichs liegen. Die ermittelten SB-Gehalte liegen vermutlich auch wegen der SB-freien Kalibriermatrix höher als bei den Kalibrierungen auf Basis der Rohpapiere SB1-A0 und -B0.

Anhand des KH-Index (Kap. 3.5.1.6, 4.1.2.2.1) kann man den Einfluss der Matrix auf die ermittelten Gehalte von SB-Latex (Abb. 70) und AKD (Abb. 71) erkennen. Die quantifizierten SB-Gehalte fallen mit steigenden KH-Werten (Abb. 70), wie auch in den Abbildungen 67 und 68.

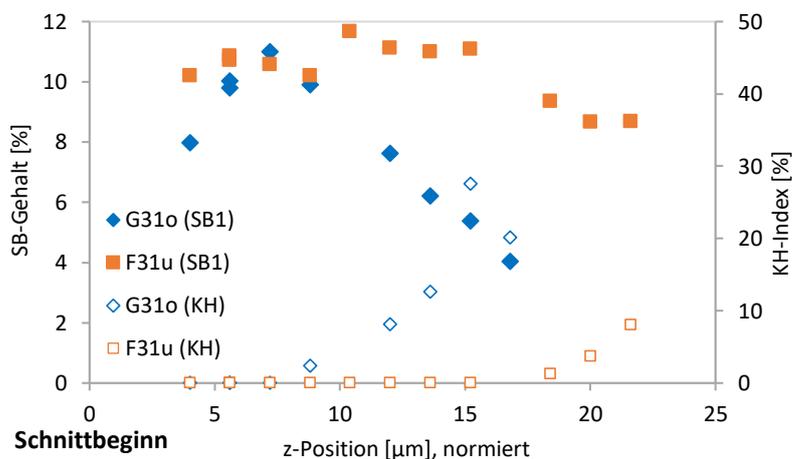


Abbildung 70: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in Teil-z-Profilen des Papiers SB1-A1. Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- (G31o) und Siebseite (F31u), dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (142/143 µm) normiert.

Da AKD in der Masse eingesetzt wird, sollte im Strich kein AKD vorliegen. Die ermittelten AKD-Gehalte liegen unterhalb des kalibrierten Bereichs auf sehr niedrigem Niveau (Abb. 71). Nahe der Oberfläche liegen keine bzw. nur geringe Faseranteile vor. Das bedeutet, dass hier AKD-Anteile nicht an Faseranteile gekoppelt sind, was auf die Migration von hydrolysiertem und damit ungebundenem AKD hindeutet. Bei den AKD-Gehalten zeigt sich insgesamt eine steigende Tendenz in Richtung Blattmitte, bei den SB-Gehalten ist es erwartungsgemäß umgekehrt. Bei Schnittserie SB-1-G31o liegt der Übergang zur Fasermatrix offenbar dichter an der Oberfläche, womit die AKD-Gehalte auch früher steigen und die SB-Gehalte früher fallen als bei SB1-F31u.

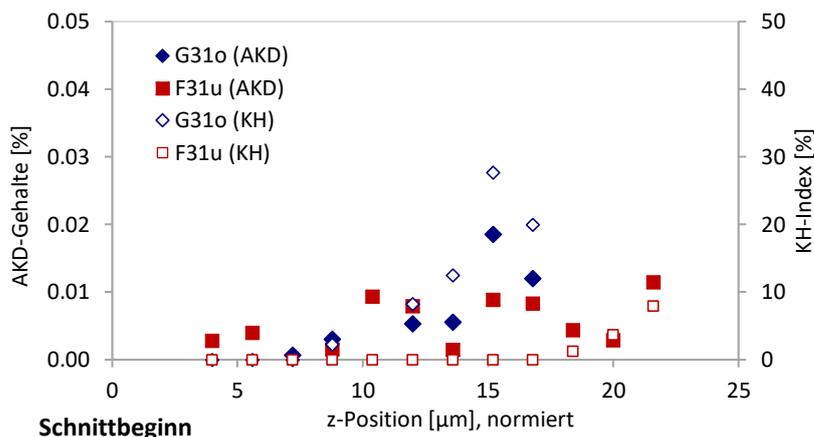


Abbildung 71: AKD-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in Teil-z-Profilen des Papiers SB1-A1. Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- (G31o) und Siebseite (F31u), dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 μm . Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (142/143 μm) normiert.

4.2.1.2.2 Papier SB1-A1 – Präparation mittels Surface-Grinder

Das Papier SB1-A1 (s Kap. 4.2.1.2.1) ist auch mittels Surface-Grinder (SG) bearbeitet worden. Hauptziel der Untersuchungen an der TU Dresden ist, durch das Abfräsen definierter Schichten mittels Surface-Grinder Untersuchungen an den verbleibenden Papierstreifen durchzuführen (Kap. 2.5.2). Über eine Absaugvorrichtung kann das abgefräste Probenmaterial für die Analyse mittels Py-GC/MS aufgefangen werden, wobei es durch statische Aufladung zu einem Verlust von Probenmaterial kommt (Wurdinger 2011). Gefräst wird aus Gründen der Stabilität des Reststreifens bis etwa zur halben Dicke des Papiers (Kap. 3.3.2.1). Die GC/MS-Parameter sind in Bezug auf das Splitverhältnis von 30:1 gegenüber den SB1-Analysen (10:1) im vorherigen Kapitel geändert, um die zu erwartenden SB-Gehalte zu berücksichtigen.

Die Abbildung 72 zeigt die Teilprofile der Surface-Grinder-Präparationen mit den Fräsdicken 3 μm (grün) und 5 μm (blau). Sie zeigen hohe SB-Gehalte im Bereich des Strichs gefolgt von einem deutlichen Abfall der SB-Gehalte. Die Verläufe der KH-Peakflächen steigen erwartungsgemäß im Übergang vom Strich zum Basispapier an.

Im Vergleich der Fräsdicken scheint es bei den Verläufen eine Verschiebung im z-Profil zu geben, die mit der gewählten Fräsdicke zusammenhängt. Deutlich sichtbar wird dies im Übergangsbereich vom Strich zum Basispapier bei 10–15 μm . Bei der Präparation mit 3 μm erreichen die SB-Gehalte deutlich früher niedrige Werte als bei der Fräsung mit 5 μm . Anders als bei den SB-Gehalten unterscheiden sich, abhängig von der Fräsdicke, bei den Verläufen der KH-Peakflächen die Steigungen im Übergangsbereich. Die ermittelten Unterschiede müssten weiter untersucht werden, um die Fräsdicken zu beurteilen. Jedoch scheint die Dicke der Strichschicht bei einem Strich mit über 25 g/m^2 nicht richtig erfasst zu werden, zumal Engström (2009) Strichgewichte von 8–12 g/m^2 und korrespondierende Strichdicken von 6–9 μm beschreibt.

Eine Überprüfung, ob diese Präparationsvariante ebenfalls zu symmetrischen und reproduzierbaren Profilen führen würde, kann nicht vorgenommen werden. Hierfür wäre eine durchgängige Präparation von der Ober- zur Unterseite (Siebseite) des Papiers nötig. Idealerweise sollte zusätzlich die umgekehrte Richtung von der Sieb- zur Oberseite des Papiers präpariert werden, um Artefakte der Probenvorbereitung in Bezug auf den Fräsbeginn auszuschließen.

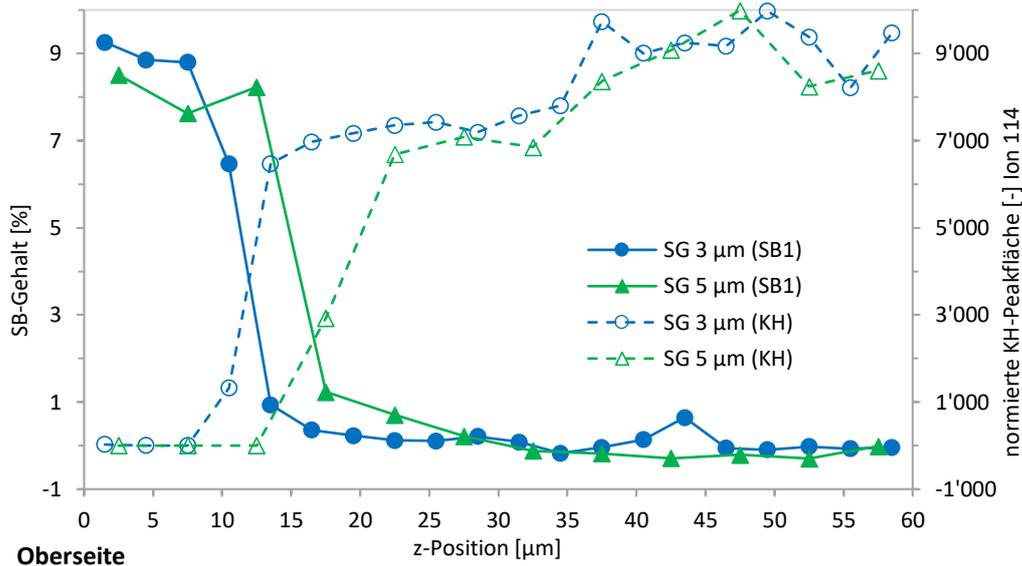


Abbildung 72: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-A1; die Präparation erfolgte mit dem Surface-Grinder (SG) in einem Fräs-Bereich von 0-60 µm; gefräst wurde in 3 µm-Schritten (grün) und 5 µm-Schritten (blau). Achsenbeschriftung der SB-Gehalte wegen teils negativer Quantifizierungsergebnisse von -1 % bis 10 %.

4.2.1.2.3 Papier SB1-A2

Im Vergleich zu Papier SB1-A1 hat das Papier SB1-A2 bei identischem Flächengewicht (170 g/m²) eine mittlere Dicke von durchschnittlich 145,5 µm bei Bogen 1 und 145,8 µm bei Bogen 2. Damit ist es geringfügig dicker als SB1-A1. Das Basispapier zu SB1-A2 ist gegenüber dem Basispapier zu Papier SB1-A1 geringfügig modifiziert. Es enthält doppelt so viel Massestärke und hat einen geringeren Aschegehalt. Das Basispapier hat zur Herstellung des Streichrohpapiers dieselbe pigmenthaltige Vorbehandlung (Filmpressenauftrag) erhalten, wobei die Auftragsmenge etwa 50 % höher war als bei SB1-A1. Der Strich (Vor- und Deckstrich) ist identisch zu SB1-A1. Das endgestrichene Papier SB1-A2 hat annähernd den gleichen Aschegehalt wie Papier SB1-A1. Die Bezeichnung der Probenquadrate, aus denen die einzubettenden Papiere entnommen werden, erfolgt analog zu Kap. 4.2.1.2.1. Es werden insgesamt zwei Bögen verwendet.

Die Abbildung 73 zeigt die SB-Gehalte und KH-Peakflächen in zwei z-Profilen des Papiers SB1-A2 (Bogen 1). Bei beiden Schnittserien ist der Schnittbeginn auf der Oberseite (G8o und A7o). Im Randbereich werden SB-Gehalte von 7,5–9,4 % ermittelt, wobei die Gehalte an der Oberfläche (Oberseite) deutlich geringer sind als in einer Tiefe von 10–15 µm (Abb. 74). Im Bereich von der Oberfläche bis 15 µm können auf beiden Seiten gleichzeitig keine beziehungsweise nur kleine Peakflächen des Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH) ermittelt werden. Dieses deutet darauf hin, dass dieser Bereich fast frei von Fasermaterial ist. Es zeigen sich bei beiden z-Profilen an der Oberseite hohe SB-Gehalte mit einem Maximum bei rund 12 µm und einem steilen Abfall der SB-Gehalte ab ca. 15 µm. Im Bereich 25–30 µm werden nur sehr geringe SB-Anteile unter 0,5 % SB-Latex ermittelt, gefolgt vom Matrix-Bereich ohne nennenswerte SB-Gehalte (< 0,2 %). Im Bereich fallender SB-Gehalte (ab 15 µm) steigen die KH-Peakflächen deutlich an, was belegt, dass hier bereits Teile der Fasermatrix zu finden sind.

Im Übergangsbereich von hohen zu niedrigen SB-Gehalten zeigt sich bei rund 20 µm von der Oberfläche in den Profilen jeweils eine Stufe (Abb. 73, 74). Gegenläufig zu den SB-Gehalten steigt ab 15 µm die Indikator-Kurve des KH-Abbauprodukts deutlich an, auch hier ist eine Stufe erkennbar. Möglicherweise ist die Stufe auf die höhere Auftragsmenge des Filmpressenauftrags zurückzuführen.

Die Steigung des SB-Gradienten verändert sich jedoch nicht. Jedoch sind diese Stufen im Verlauf der SB-Gehalte und KH-Peakflächen auf der Siebseite nur bei Schnittserie G8o zu sehen (Abb. 73). Die z-Profile weisen insgesamt einen symmetrischen Charakter auf, der erkennbar ist, obwohl auf der Siebseite Schnitte für vollständige Profile fehlen und keine Profile mit Schnittbeginn auf der Siebseite vorliegen. Idealerweise würden vollständige Profile oder ein weiteres Profil mit Schnittbeginn an der Siebseite das Bild vervollständigen.

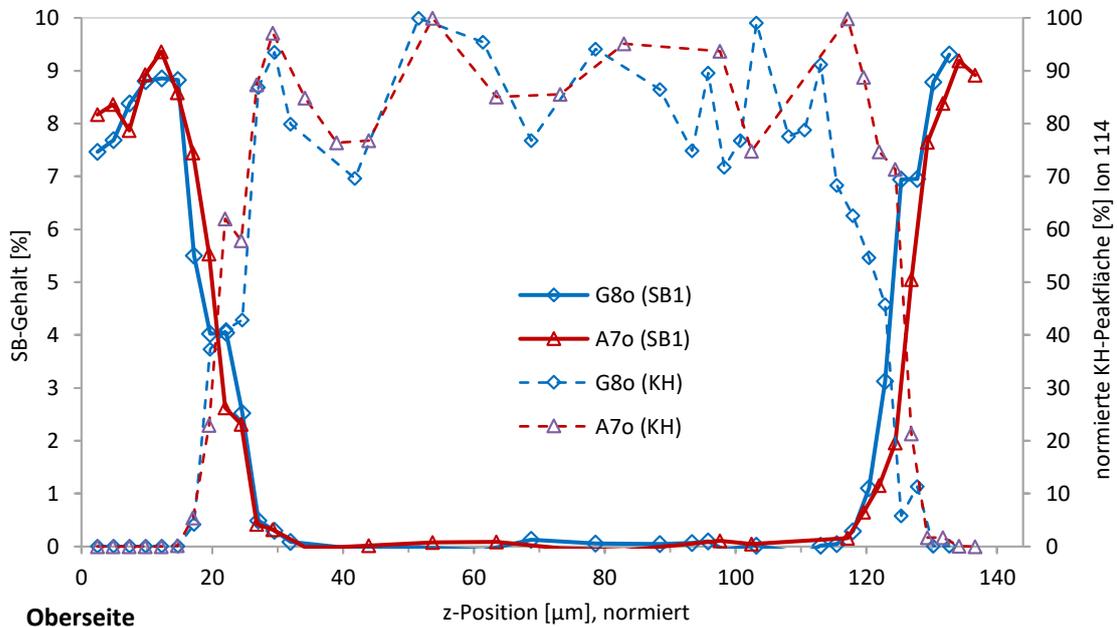


Abbildung 73: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei z-Profilen des Papiers SB1-A2 (Bogen 1); Schnittbeginn ist bei beiden Schnittserien G8o und A7o auf der Oberseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (144/145 µm) normiert.

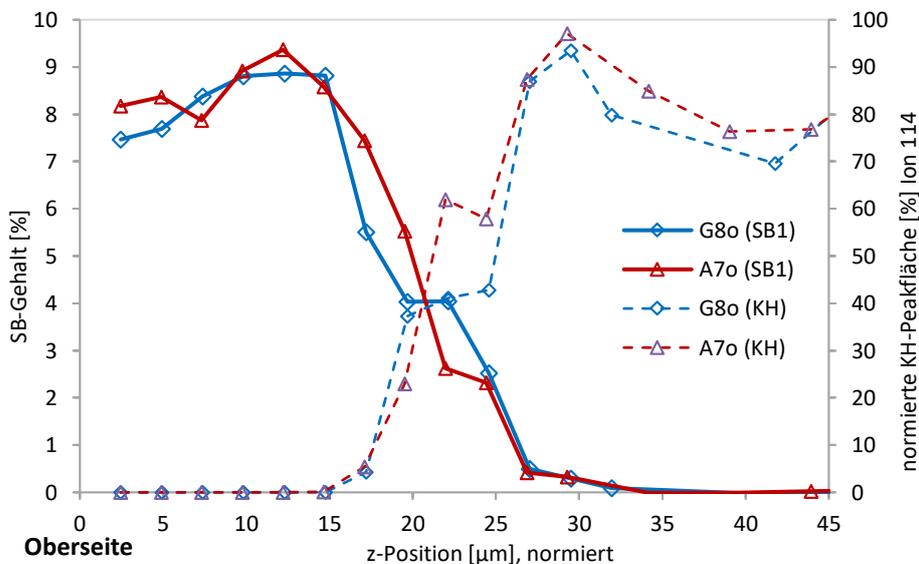


Abbildung 74: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-A2 (Bogen 1). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von zwei Schnittserien (G8o und A7o) mit Schnittbeginn auf der Oberseite; dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position ist auf die Papierdicke (144/145 µm) normiert.

Untersuchung der Strichschichten des Papiers SB1-A2 auf AKD

Die Strichschichten des Papiers SB1-A2 werden analog zu Papier SB1-A1 auf AKD untersucht. Die Präparationen erfolgen auch hier mit einem Mikrotom-Vorschub von 2 μm für die Ermittlung von Teil-z-Profilen bis mindestens 20 μm Tiefe. Für die Quantifizierung werden Kalibrierproben AKD-NO_Kal_B verwendet (Kap. 4.2.1.1.2). Wie in 4.2.1.2.1 im Abschnitt AKD beschrieben, werden Kalibrierproben mit 0,025-0,4 % AKD und 0,25-5 % SB1 plus Zellstoff als Nullprobe für die Analysen verwendet.

Wie auch bei SB1-A1 lässt sich bei SB1-A2 (Bogen 2) ein direkter Zusammenhang zwischen den Werten des KH-Index (Kap. 3.5.1.6, 4.1.2.2.1) und den ermittelten Gehalten von SB-Latex (Abb. 75) erkennen. Bei SB1-A2 ist dies zum Teil auch bei AKD so (Abb. 76). Dies ist bei beiden Schnittserien zu beobachten. Die SB-Gehalte starten auf einem hohen Niveau und steigen bis 4–6 μm leicht an. Während die SB-Gehalte bei Serie F14u einen erwartbaren Verlauf mit hohen Gehalten über einen weiten Bereich zeigen, werden gleichzeitig bis etwa 20 μm keine Peakflächen des Kohlenhydrat-Abbauprodukts ermittelt (Abb. 75). Ausgeprägt ist das Verhältnis der SB-Gehalte und der KH-Peakflächen der Serie E14o festzustellen. Hier sinken die quantifizierten SB-Gehalte bereits ab rund 6 μm , während der KH-Index ansteigt. Offensichtlich liegt hier eine Störung im Papiergefüge vor, da dies auch nicht mit den SB-Gradienten der Serie F14u und der Serien in Abbildung 73 übereinstimmt.

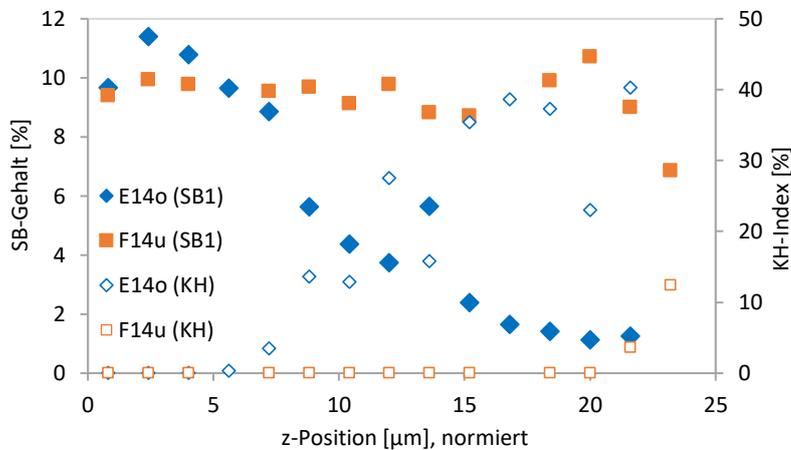


Abbildung 75: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB1-A2 (Bogen 2). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- und Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 μm . Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (144/145 μm) normiert.

Beim AKD können bei Schnittserie E14o wiederum bei hohen Werten des KH-Index hohe AKD-Gehalte von über 0,04 % quantifiziert werden (Abb. 76). Der Zusammenhang zwischen KH-Index und AKD-Gehalten ist bei dieser Schnittserie deutlich. Im oberflächennahen Bereich bleiben die AKD-Gehalte deutlich unter 0,01 %, mit steigenden KH-Werten werden bei rund 12 μm über 0,025 % AKD erreicht. Im Gegensatz zu E14o können bei Probe SB1-A2-F14u erst ab 20 μm Werte für den KH-Index ermittelt werden. Die AKD-Gehalte liegen bis zum steigenden KH-Index wie bei Serie F14u bei unter 0,01 %, gleichzeitig sind die SB-Gehalte durchgehend auf ähnlichem Niveau. Diese AKD-Werte von Serie F14u sind nicht auf Fasermaterial zurückzuführen. Auch mit steigendem KH-Index bleiben die AKD-Gehalte unter 0,02 %, während Die SB-Gehalte sinken.

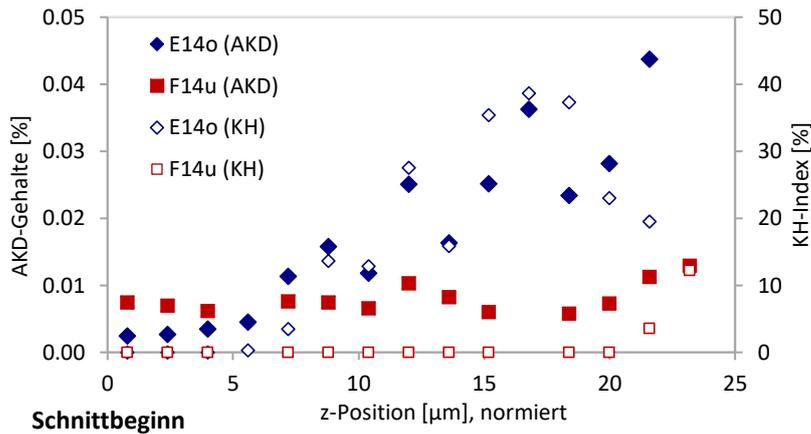


Abbildung 76: AKD-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB1-A2 (Bogen 2). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- und Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 μm . Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (144/145 μm) normiert.

4.2.1.2.4 Papier SB1-A3

Das Papier SB1-A3 (170 g/m^2) hat eine gemessene Dicke von durchschnittlich 141,5 μm . Der Aschegehalt des dazugehörigen Basispapiers ist identisch zum Basispapier von SB1-A1, enthält jedoch mehr Massestärke und deutlich weniger Streichausschuss. Die Rezeptur der Oberflächenbehandlung des Basispapiers zur Herstellung des Streichroh-papiers weicht von den beiden anderen Papieren ab. Das Basispapier hat über den Filmpressenauftrag eine Pigmentierung erhalten (Kap. 2.4.3). Die Pigmentierungs-Formulierung enthält neben Pigmenten und Stärke auch einen SB-Latex, der einen reduzierten Stärkeanteil in der Leimflotte ausgleicht. Der Aschegehalt des endgestrichenen Papiers liegt vier Prozentpunkte über den Papieren SB1-A1 und -A2.

Die Abbildung 77 zeigt ein z-Profil des Papiers SB1-A3 mit Schnittbeginn auf der Siebseite (Serie D4u). Nahe der Oberfläche werden SB-Gehalte von 7,7–9,3 % ermittelt. Auf der Oberseite zeigt sich ein deutlicher Anstieg der SB-Gehalte bis rund 12 μm , wobei hier Datenpunkte an der Oberfläche fehlen. Auf der Siebseite zeigen sich dagegen kaum Unterschiede in den SB-Gehalten der ersten 15 μm (Abb. 77, 78). Die Peakflächen des KH-Abbauprodukts liegen in den ersten 16 μm nahezu bei Null. Das deutet darauf hin, dass dieser Bereich frei von Fasermaterial ist. Dies gilt auch für die Oberseite. Es zeigen sich im z-Profil an der Ober- und Siebseite hohe SB-Gehalte mit einem Maximum bei rund 12 μm von der Oberfläche, gefolgt von einem sehr steilen Abfall der SB-Gehalte ab ca. 15 μm und sehr geringen SB-Anteilen bei 30 μm (Abb. 78). Im z-Profil zeigt sich im Bereich des Abfalls der SB-Gehalte vom Strich zum Basispapier auf beiden Seiten des Papiers eine Stufe. Nach dieser Stufe ändert sich die Steigung des SB-Gradienten. Möglicherweise kann die Stufe bei 20–25 μm dem Filmpressenauftrag zugeordnet werden. Diese Schicht enthält weniger SB-Latex (Abb. 77, 78). Richtung Blattmitte erklärt sie möglicherweise den Bereich 20–30 μm Tiefe, in den die pigmentierte Leimflotte mit relativ wenig SB-Latex eindringt.

Im Bereich fallender SB-Gehalte steigen die KH-Peakflächen deutlich an. Daher kann davon ausgegangen werden, dass hier bereits Teile der Fasermatrix anzufinden sind. Im zentralen Bereich des Papiers (30–107 μm) ist wegen der geringen SB-Gehalte von 0 % bis –0,35 % eine Angabe von Massenanteilen nicht sinnvoll. Die negativen SB-Gehalte sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Basispapier von Rohpapier SB1-A0, das für die Herstellung der Kalibrierung SB1-A0_Kal_B verwendet wird, durch einen deutlich höheren Anteil an Streichausschuss bereits mehr SB-Latex

enthält als das Basispapier des Papiers SB1-A3. Das z-Profil von Schnittserie D4u deutet auf einen symmetrischen Aufbau des Papiers hin (Abb. 77).

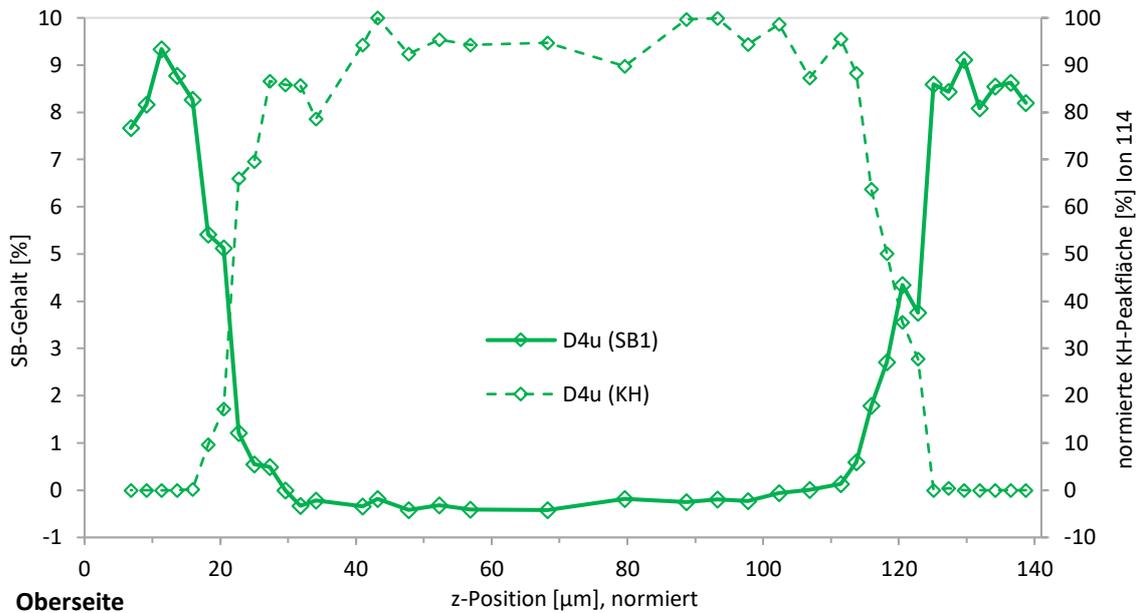


Abbildung 77: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Papiers SB1-A3; Schnittbeginn der Serie D4u ist auf der Siebseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (141 µm) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 %.

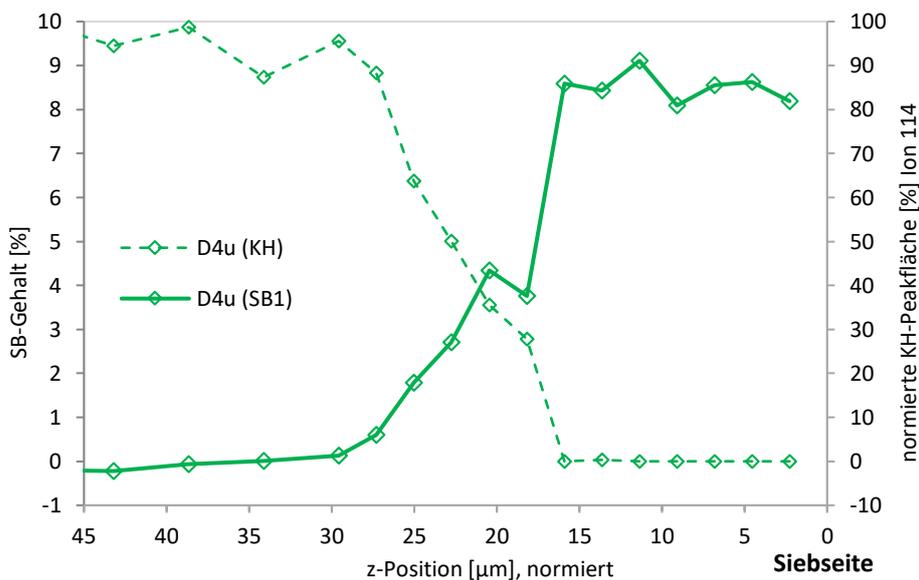


Abbildung 78: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Papiers SB1-A3; Schnittbeginn der Serie D4u ist auf der Siebseite; dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (141 µm) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 %.

4.2.1.2.5 Papier SB1-B1

Das Papier SB1-B1 hat ein Flächengewicht von 170 g/m² und eine gemessene Dicke von durchschnittlich 146,0 µm. Es basiert auf dem Rohpapier SB1-B0. Der Aschegehalt des Basispapiers ist identisch zu den Basispapieren von SB1-A1 und SB1-A3, enthält aber noch weniger Streichausschuss als SB1-A3. Zur Herstellung des Streichrohpapiers SB1-B0 hat das Basispapier einen Stärkeauftrag

mittels Filmpresse erhalten. Der Aschegehalt des endgestrichenen Papiers SB1-B1 liegt über dem Aschegehalt der Papiere SB1-A1, -A2, aber deutlich unter SB1-A3.

Bei diesem Papier werden zwei Teilprofile ermittelt. Der Schnittbeginn der beiden erstellten z-Profile ist einmal auf der Oberseite (F2o, Abb. 80) und einmal auf der Siebseite (E6u, Abb. 79). Im Bereich des Strichs werden SB-Gehalte von 7,8–10,3 % bestimmt. Gleichzeitig können keine bzw. nur kleine Peakflächen des KH-Abbauprodukts ermittelt werden. Dieses deutet darauf hin, dass dieser Bereich überwiegend frei von Fasermaterial ist. Es zeigen sich bei den Teilprofilen von der Oberfläche Richtung Blattmitte zunächst hohe Gehalte, gefolgt von einem geringen Abfall der Gehalte und einem Maximum bei rund 15 μm . Dem Maximum folgt, wie bei den anderen Papieren, ein steiler Abfall der SB-Gehalte. Sehr geringe SB-Gehalte unter 0,5 % SB-Latex werden ab 25–30 μm quantifiziert. Die Werte liegen ab 40 μm bei Serie F2o unter 0,1 % und danach teilweise knapp im negativen Bereich. Bei Serie E6u liegen die Werte zwischen 30–45 μm im negativen Bereich. In den Profilen zeigt sich im Übergangsbereich zwischen Strich und Basispapier auf beiden Seiten des Papiers eine Stufe im Verlauf der SB-Gehalte. Diese Stufe ist auch im Verlauf der KH-Peakflächen zu finden. Besonders deutlich ist sie bei Serie F2o zu erkennen. Im Bereich fallender SB-Gehalte steigen die KH-Werte deutlich an, daher kann davon ausgegangen werden, dass hier bereits Teile der Fasermatrix vorhanden sind. Wie auch bei den anderen SB1-Papieren verhält sich diese Indikator-Kurve des KH-Abbauprodukts gegenläufig zu den SB-Gehalten.

Für eine abschließende Beurteilung der Symmetrie fehlt eine durchgängige Schnittserie. Die beiden z-Profile weisen hohe SB-Gehalte im Strich und sehr geringe Gehalte im Basispapier auf. Bei beiden Profilen fehlt zwar ein Schnitt am Schnittbeginn, dennoch zeigt sich auf beiden Seiten ein Abfall der SB-Gehalte gefolgt von einem Maximum bei knapp 10–12 μm Tiefe. Auch die Stufe kann auf beiden Seiten des Papiers (Ober- und Siebseite) beobachtet werden. Möglicherweise kann die Stufe bei 20–25 μm erneut dem Filmpressenauftrag zugeordnet werden. Sie wirkt jedoch nicht in der Form, dass der Gradient sich ändert, sondern in einer Parallelverschiebung des sinkenden SB-Gehalts.

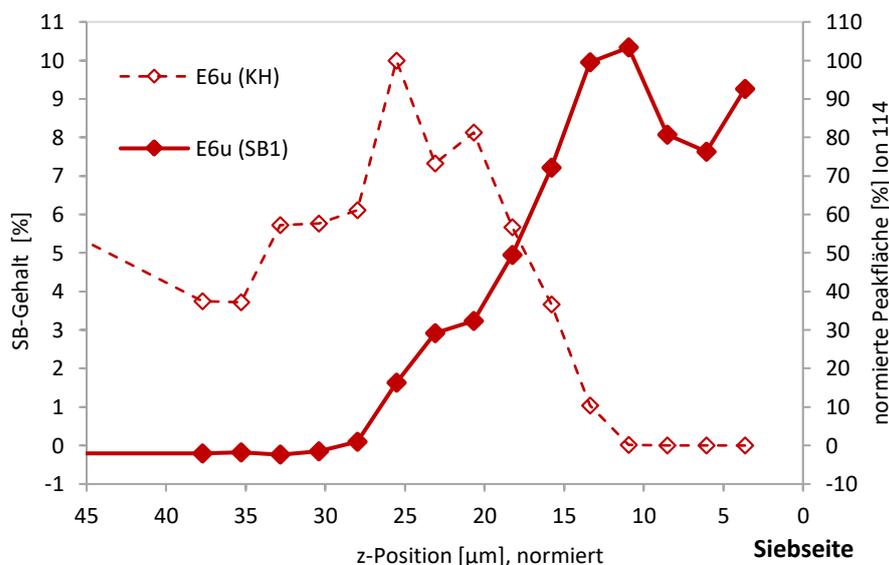


Abbildung 79: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Papiers SB1-B1. Schnittbeginn der Serie E6u ist auf der Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 μm . Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (146 μm) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 %.

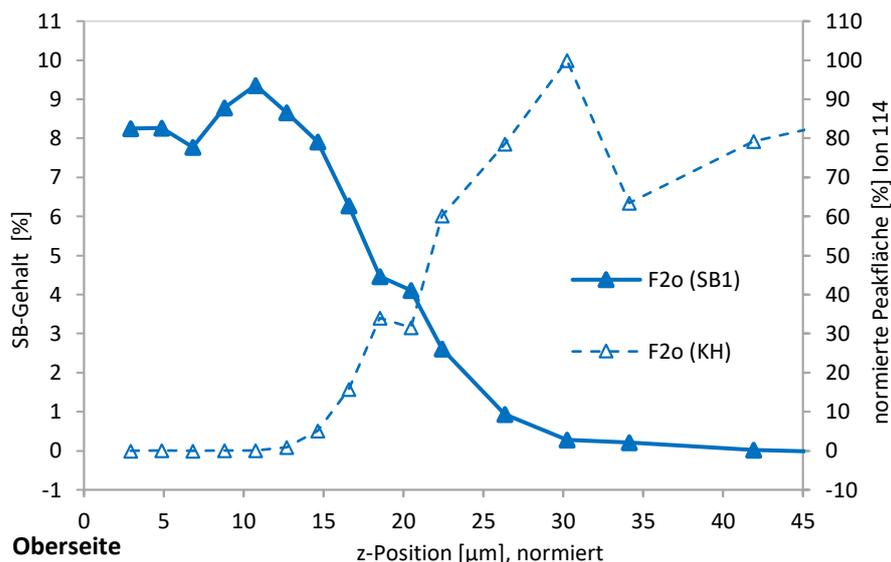


Abbildung 80: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Papiers SB1-B1. Schnittbeginn der Serie F2o ist auf der Oberseite, bei dieser Serie ist die z-Position mit einem Faktor von 65 % der Schnittdicke auf die Papierdicke (146 µm) normiert. Dargestellt vom Schnittbeginn bis 45 µm. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1 % bis 10 %.

4.2.1.2.6 Papier SB1-B2

Das Papier SB1-B2 hat ein Flächengewicht von 170 g/m² und eine gemessene Dicke von durchschnittlich 144,8 µm (Bogen 1) und 146,4 µm (Bogen 2). Die Art des Filmpressenauftrags und damit die Zuordnung zu Rohpapier SB1-A0 oder SB1-B0 ist möglich. Als Kalibrierproben wird die Kalibrierreihe SB1-A0_Kal_B verwendet (Kap. 4.2.1.1.1).

Anders als bei den zuvor beschriebenen Papieren wird die Eis-Einbettung des Papiermusters SB1-B2 in der neu entwickelten Vorrichtung 2 durchgeführt. Die GC/MS-Parameter sind gegenüber den oben genannten insbesondere in Bezug auf ein erhöhtes Splitverhältnis von 30:1 und ein schnelleres Temperaturprogramm des GC-Ofens (Ofenprogramm E) geändert.

In Abbildung 81 sind zwei z-Profile des Papiers SB1-B2 von Schnittserien (C2o und G6o) mit Schnittbeginn auf der Oberseite dargestellt. Im Bereich des Strichs werden höhere SB-Gehalte auf der Oberseite (7,6–8,9 %) ermittelt als auf der Siebseite (7,1–8,1 %). In diesem Bereich werden gleichzeitig keine bzw. nur geringe Peakflächen von Kohlenhydrat-Abbauprodukten ermittelt. Dieses deutet darauf hin, dass dieser Bereich auch bei diesem Papier mehr oder weniger frei von Fasermaterial ist.

An der Oberfläche ist der SB-Gehalt auch bei Papier SB1-B2 etwas geringer als im Bereich um 13 µm, wo die maximalen SB-Gehalte erreicht werden. Ab einer Tiefe von rund 13 µm fallen die SB-Gehalte stark ab, bei rund 22 µm flacht der Verlauf ab. Auf der Oberseite werden sehr geringe SB-Anteile bei etwa 35 µm erreicht (Abb. 81 und 82), auf der Siebseite ist dies deutlich früher der Fall. Ab etwa 15 µm steigen im Gegenzug die ermittelten Peakflächen des KH-Abbauprodukts deutlich an. Die SB-Gehalte liegen im Bereich 40–115 µm, also im Basispapier, größtenteils bei 0–0,1 %, Richtung Siebseite sind die quantifizierten Werte tendenziell höher (0–0,15 %). Die bei Serie C2o ermittelten SB-Gehalte im Bereich des Basispapiers liegen teilweise nur knapp im negativen Bereich.

Im z-Profil von Serie C2o zeigt sich zwischen dem SB-Maximum im Strich und den sehr geringen Gehalten im Basispapier ein Bereich (20–32 µm) mit lokal höheren SB-Gehalten, die deutlich von denen der Schnittserie G6o abweichen (Abb. 82). Weniger ausgeprägt scheint dies jedoch auch bei Serie C2o in Form einer Stufe bei 22–24 µm und veränderter Steigung des SB-Gradienten vorzuliegen.

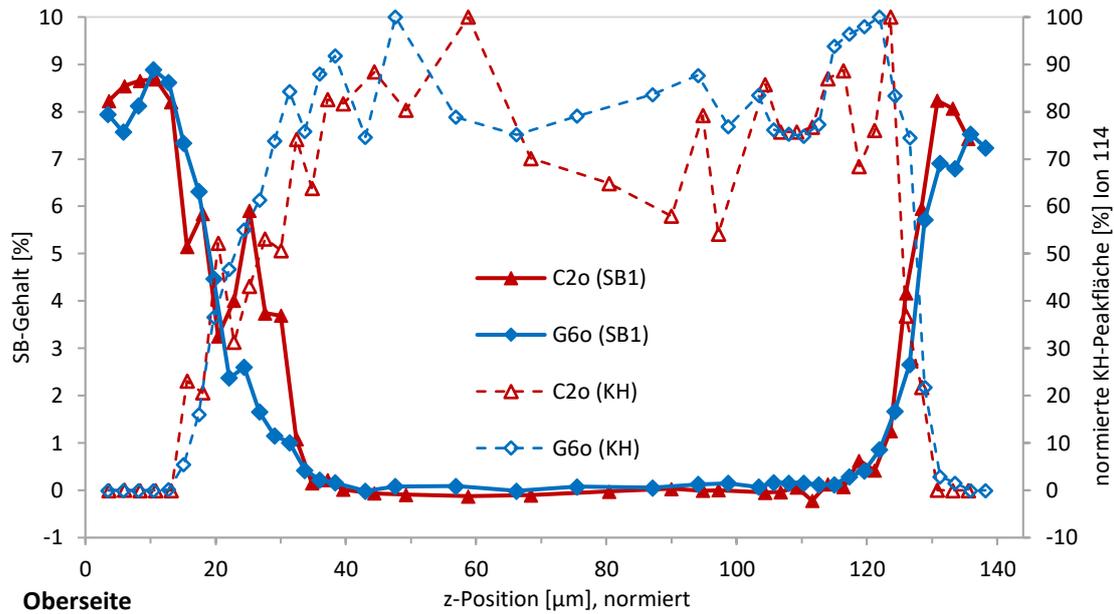


Abbildung 81: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-B2 (Blatt 1). Schnittbeginn der Serien C2o und G6o ist auf der Oberseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke ($144 \mu\text{m}$) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1% bis 10% .

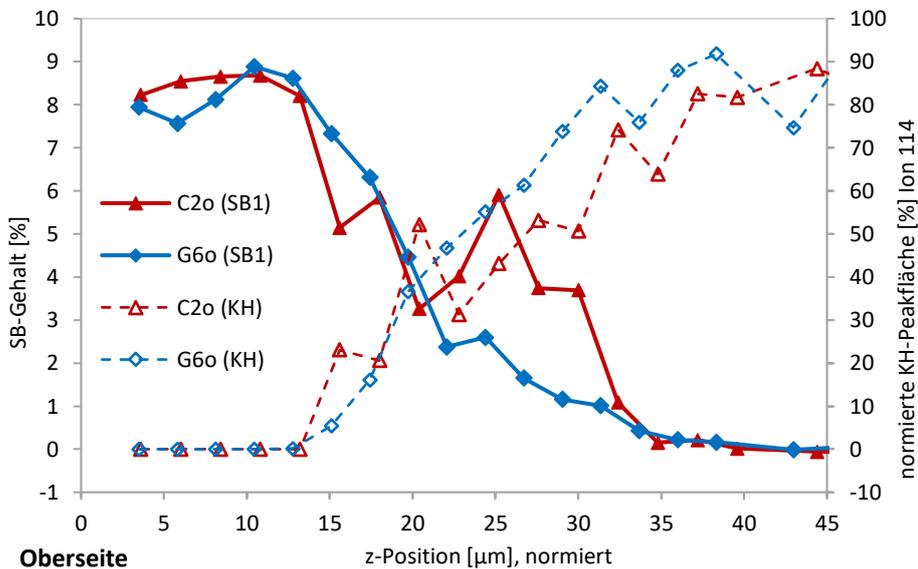


Abbildung 82: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z-Profilen des Papiers SB1-B2. Schnittbeginn der Serien C2o und G6o ist auf der Oberseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis $45 \mu\text{m}$. Die z-Position ist auf die Papierdicke ($146 \mu\text{m}$) normiert. Die Achsenbeschriftung der SB-Gehalte umfasst wegen negativer Quantifizierungsergebnisse einen Bereich von -1% bis 10% .

Die z-Profile weisen einen annähernd symmetrischen Charakter auf, wobei die SB-Gradienten vom Strich zur Blattmitte auf der Siebseite steiler sind als auf der Oberseite. Auf der Siebseite werden auch geringere SB-Gehalte im Strich ermittelt. Der Verlauf der SB-Gehalte von Serie G6o (Abb. 82) ähnelt dem Verlauf von Serie F2o (Abb. 80). Dies trifft auf den Verlauf im Strich mit einem Maximum bei rund $10 \mu\text{m}$ als auch im Übergangsbereich zwischen $20 \mu\text{m}$ und $35 \mu\text{m}$ mit dem ausgerundeten Verlauf Richtung Blattmitte.

Untersuchung der Strichschichten auf AKD

Die AKD-Gehalte in den Strichschichten sind bei Papier SB1-B2 an Bogen 2 separat über Teil-z-Profile bis 20 µm Schnitttiefe untersucht worden. Anders als bei der Einbettung für die Ermittlung der vollständigen z-Profile kommt hierbei die Einbettung in Eis in Vorrichtung 1 zum Einsatz. Die eingestellte Schnittdicke am Mikrotom beträgt, wie bei den detaillierten Untersuchungen der Strichschichten, ebenfalls 2 µm. Für die Quantifizierung werden Kalibrierproben AKD-NO_Kal_B verwendet. Wie in 4.2.1.2.1 im Abschnitt AKD beschrieben, werden Kalibrierproben mit 0,025–0,4 % AKD und 0,25–5 % SB1 plus Zellstoff als Nullprobe für die Analysen verwendet.

Die SB-Gehalte im Strich von Papier SB1-B2 zeigen von der Oberfläche bis 13–15 µm leicht steigende SB-Gehalte (Abb. 83). Es folgen sinkende Gehalte. Bis rund 18 µm können bei beiden Schnittserien keine Peakflächen von Kohlenhydrat-Abbauprodukten (Kap. 3.5.1.6, 4.1.2.2.1) ermittelt werden. Die Abwesenheit von KH-Abbauprodukten zeigt sich in Abbildung 83 in durchgängig hohen SB-Gehalten im gesamten Bereich. Sind dagegen KH-Abbauprodukte in der Analysenprobe enthalten, sind die ermittelten SB-Gehalte deutlich niedriger.

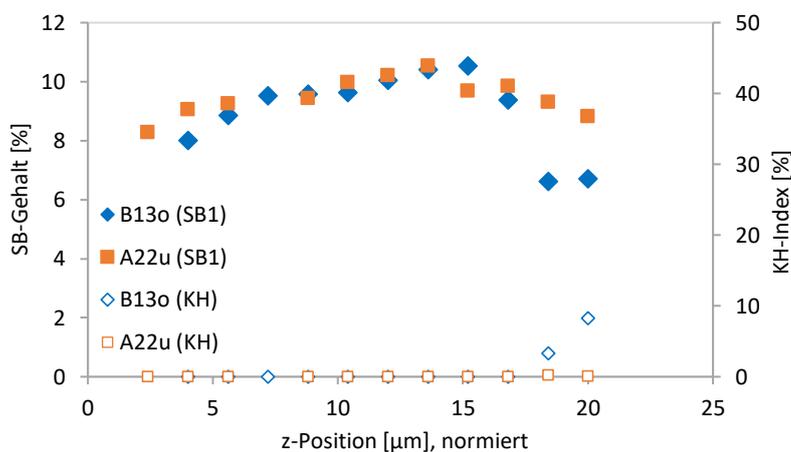


Abbildung 83: SB-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB1-B2 (Bogen 2). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- und Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 µm. Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (146 µm) normiert.

Bei Probe SB1-B2 werden im Strich, auch ohne Anwesenheit von KH-Abbauprodukten, AKD-Gehalte ermittelt, die größtenteils im Bereich von 0,01–0,02 % liegen (Abb. 84). Im Bereich zwischen Oberfläche und 6 µm werden bei Serie B13o die höchsten AKD-Gehalte mit über 0,025 % ermittelt. Es scheint einen leichten Trend zu höheren Werten Richtung Oberfläche zu geben. Bei Serie A22u schwanken die AKD-Gehalte zwischen 0,01–0,02 %. Bei dem hier ermittelten AKD handelt es sich, da keine Fasern in diesem Bereich ermittelt werden, nicht um gebundenes AKD, sondern um ungebundenes (hydrolysiertes) AKD, das aus dem Basispapier in den Strich migriert sein muss. AKD wird als Leimungsmittel im Basispapier eingesetzt und kann unter bestimmten Bedingungen in den Strich migrieren (Cates et al. 2005). Beim Bedrucken kann dies zu Problemen führen, was bei diesem Papier der Fall ist.

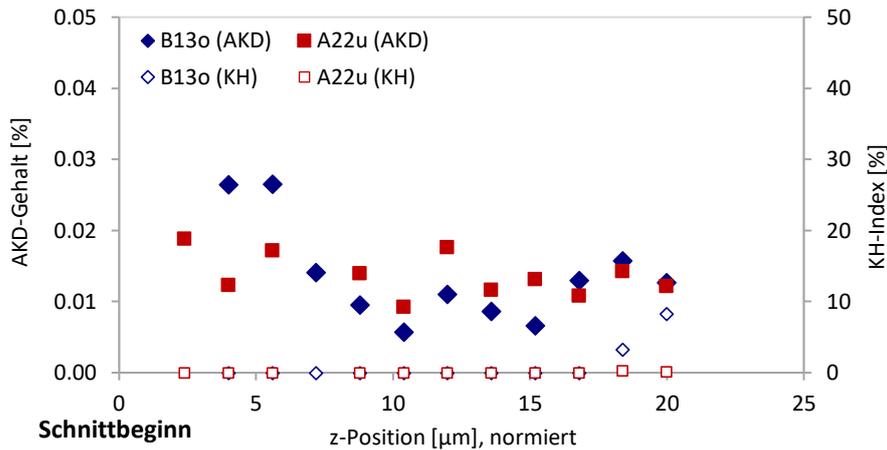


Abbildung 84: AKD-Gehalte und Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB1-B2 (Bogen 2). Gezeigt wird der oberflächennahe Bereich von je einer Schnittserie mit Schnittbeginn an Ober- und Siebseite, dargestellt vom Schnittbeginn bis 25 μm . Die z-Position bezieht sich hier auf den Schnittbeginn und ist auf die Papierdicke (146 μm) normiert.

4.2.1.2.7 Vergleich der Papiere SB1-A1 bis SB1-B2

Die z-Profile der untersuchten Papiere mit SB-Latex SB1 zeigen prinzipiell ähnliche Verläufe. Sie weisen im Bereich des Strichs hohe SB-Gehalte auf, wobei sich grundsätzlich nahe der Oberfläche geringere Gehalte zeigen als in einer Tiefe zwischen 10 μm bis 15 μm . Die SB-Gehalte fallen Richtung Blattmitte schnell ab und erreichen ungefähr im Bereich um 30 μm sehr niedrige SB-Gehalte. Im Bereich des Basispapiers bleibt der SB-Gehalt auf einem sehr niedrigen Niveau.

Quantifizierungsergebnisse, die nur knapp im negativen Bereich liegen, sind einerseits auf lokal geringere SB-Gehalte im Basispapier zurückzuführen oder aber auf den Effekt, der bei Kalibrierungen auftreten kann, bei denen die Funktion zweiten Grades eine bessere Anpassung liefert als eine lineare Regression (s. a. Kap. 4.1.2.2). Die negativen SB-Gehalte bei Papier SB1-A3 sind jedoch eher darauf zurückzuführen, dass das Basispapier zur Kalibrierung SB1-A0_Kal_B mehr SB-Latex über einen deutlich höheren Strichauschussanteil enthält als das Basispapier des Papiers SB1-A3.

Aussagen zur Wiederholbarkeit können an den Untersuchungen des Papiers SB1-A1 festgemacht werden. Der Einfluss der Probenpräparation wird erfasst, indem das Papier von unterschiedlichen Seiten, also von Ober- und Siebseite, angeschnitten wird. Ein Einfluss des Schnittbeginns, der sich durch Artefakte der Probenpräparation als „schiefe“ z-Profile zeigen würde, wird nicht festgestellt, da die Mehrfachbestimmungen mit unterschiedlichem Anschnitt gut übereinstimmen. Bei Papier SB1-A1 (Abb. 66) können unabhängig vom Schnittbeginn an der Oberseite, im Übergang von Strich zum Basispapier, die gleichen Merkmale festgestellt werden. Viele kleinere Unterschiede in den z-Profilen eines Papiers sind dagegen auf die (lokale) Inhomogenität der Papierproben zurückzuführen, da diese häufig mit den entsprechenden Abweichungen der gleichzeitig gemessenen Peakflächen des Kohlenhydrat-Pyrolyseprodukts zusammenfallen. Dies zeigt, dass die z-Verteilung des Latex gut erfasst werden kann.

Nach den vorliegenden Ergebnissen sind die Unterschiede in den z-Profilen des SB-Latex bei unterschiedlichen Vorbehandlungen der Basispapiere nur gering. Sie lassen sich aber ermitteln. Zur Herstellung des Streichrohpapiers, das dann offline einen Vor- und einen Deckstrich erhält, erfolgt online ein Filmpressenauftrag. Grundsätzliches Ziel dieses Filmpressenauftrags ist, eine gute Grundlage für die folgenden Strichschichten herzustellen (s. a. Kap. 2.4.3). Sie soll eine unkontrollierte Penetration der Streichfarbe und das Wegschlagen einzelner Streichfarbkomponenten verhindern,

um so bereits mit einer möglichst geringen Auftragsmenge der Vorstrich-Streichfarbe eine möglichst homogene Strichschicht herzustellen, die u. a. gleichmäßig benetzbar und saugfähig ist. Nur dann verhält sich die Streichfarbe des Deckstrichs nach dem Auftrag gleichmäßig. Dies sorgt dann beim Bedrucken dieses Papiers für eine gleichmäßige Qualität.

Die unterschiedlichen Auftragsvarianten mittels Filmpresse haben offensichtlich keinen Einfluss auf das Phänomen, dass der SB-Gehalt an der Oberfläche niedriger ist als in tieferliegenden Strichschichten. Aber die Papiere SB1-A1 und -A2 mit einem Surface-Filling weisen bis zu einer größeren Tiefe hohe SB-Gehalte im Strich auf. Die jeweiligen Übergänge vom Strich zu sehr niedrigen Gehalten sind eher abrupt. Ab einer Tiefe von etwa 15 μm fallen die Gehalte auf sehr niedrige Gehalte im Bereich von etwa 25 μm . Dies gilt für SB1-A1 (Abb. 67 und 68) und SB1-A2 (Abb. 74). Die höhere Auftragsmenge beim Surface-Filling bei SB1-A2 scheint den Übergangsbereich vom Strich zum Basispapier an der Oberseite zu beruhigen, was sich offenbar positiv auf die Gleichmäßigkeit der Dicke des Strichs auswirkt. Die Pigmentierung als Vorbehandlung bei Papier SB1-A3 hat wahrscheinlich einen ähnlichen Effekt auf die Tiefe, bis zu der hohe SB-Gehalte im Strich vorliegen, wie das Surface-Filling (Abb. 78). Der Übergang vom Strich zu den niedrigen Gehalten ist ähnlich abrupt. Der Stärkeauftrag bei Papier SB1-B1 führt offenbar dazu, dass das Maximum der SB-Gehalte etwas näher an der Oberfläche liegt und im Übergang vom Strich zum Basispapier die Gehalte etwas langsamer abnehmen. Sehr geringe Gehalte werden im Basispapier erst in etwas größerer Tiefe erreicht. Hierzu passen auch die z-Profile von Papier SB1-B2 (Abb. 82), bei dem allerdings die SB-Gehalte auf der Siebseite niedriger sind als auf der Oberseite des Papiers.

Den Einfluss des Filmpressenauftrags kann man auch an der z-Position erkennen, an der im Bereich des Strichs die erste Faseranteile anhand der Peakflächen des Kohlenhydrat-Abbauprodukts ermittelt werden. Bei den Papieren mit Surface-Filling SB1-A1 (Abb. 68) und SB1-A2 (Abb. 74) ist dies bei etwa 15 μm der Fall. Der Anstieg der KH-Peakflächen erfolgt erst flacher und wird ab 18 μm deutlich steiler. Bei dem Papier mit Pigmentierung SB1-A3 werden erst in etwas größerer Tiefe erste KH-Peakflächen ermittelt, der Anstieg erfolgt dann aber schlagartig (Abb. 78). Bei diesen Papieren enthalten die Leimflotten Pigmente und Stärke. Bei Papier SB1-A2 ist die Auftragsmenge höher als bei SB1-A1. Bei Papier SB1-A3 ist in dieser Filmpressen-Formulierung auch SB-Latex erhalten. Bei den Papieren SB1-B1 und -B2, die vermutlich beide einen Stärke-Filmpressenauftrag erhalten haben, werden erste KH-Peakflächen bereits in geringerer Tiefe von 11 μm (SB1-B1, Abb. 79) und 13 μm (SB1-B2, Abb. 82) ermittelt.

AKD wird in der Masse der Basispapiere aller untersuchten Papiere eingesetzt. Bei den Papieren mit Surface-Filling (SB1-A1 und -A2) werden nur sehr geringe AKD-Gehalte in den oberflächennahen Strichschichten quantifiziert (Abb. 71 und 76). Bei dem Papier SB1-B2 liegen die AKD-Gehalte deutlich darüber (Abb. 84). Hier scheint das Surface-Filling ebenfalls einen positiven Effekt zu haben.

Dies zeigt einerseits, dass mit dieser Methode artefaktfreie Verteilungskurven ermittelt werden können. Der Schnittbeginn auf Oberseite oder Siebseite hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Verteilungskurven. Andererseits kann der Einfluss von Modifikationen in der Produktion auf die z-Profile gezeigt werden.

4.2.2 Z-Profile von Styrol-Butadien-Latex SB2

An den Papieren SB2-C1 bis SB2-E1 werden die z-Gradienten des Strichbindemittels SB-Latex 2 untersucht. Die Papiere SB2-C1, -D1 und -E1 sind drei beidseitig gestrichene grafische Papiere mit einem Flächengewicht von 107 g/m^2 bis 115 g/m^2 . Bei den Mustern handelt es sich um Material aus Pilotversuchen an unterschiedlichen Produktionsstandorten. Die gefüllten Rohpapiere der untersuchten Papiere weisen Unterschiede bezüglich ihres Flächengewichts, ihres spezifischen

Volumens und ihrer Porosität auf. Die Auftragsmengen variieren beim Vorstrich. Vor- und Deckstrich haben unterschiedliche Rezepturen, sind aber bei den Papieren jeweils dieselben. So ist der SB-Anteil im Vorstrich geringfügig kleiner, enthält aber dafür Stärke und eine Pigmentsorte. Die Streichfarbe des Deckstrichs enthält dagegen zwei andere Pigmentsorten. Der Strich enthält optische Aufheller. Der Aschegehalt⁶³ der endgestrichenen Papiere liegt bei rund 45 %. Die Einbettung in Eis erfolgte mittels Vorrichtung 2.

4.2.2.1 Kalibrierungen mit SB-Latex SB2 auf den jeweiligen Rohpapieren

Die Papiere SB2-C1, D1 und E1 basieren auf verschiedenen Rohpapieren. Um mögliche Matrixeffekte auszuschließen, kommen für die Analysen der Papiere die Kalibrierreihen auf Basis der jeweiligen Rohpapiere SB2-C0, -D0 und -E0 zur Anwendung. Die kleinsten und größten SB-Gehalte liegen bei den Kalibrierreihen für SB-Latex SB2 zwischen 0,5 % und 12 % plus Nullproben ohne Latex SB2 (s. Kap. 4.1.2.1.1).

Die Parameter der Quantifizierungsmessungen weichen von denen bei SB1 gewählten ab. Das Splitverhältnis beträgt 75:1, das GC-Ofenprogramm ist analog zu SB1-B2 mit einer Gesamtlaufzeit von 25 min beschleunigt. Der für die Quantifizierung verwendete Styrol-Peak eluiert wie bei SB1 bei rund 6 min. Die SB-Gehalte werden über die Ionen m/z 104, 78, 51, 50 bestimmt und gemittelt. Zusätzlich werden als Marker für das Rohpapier das Ion m/z 194 des Lignin-Abbauprodukts 4-(1-Propenyl)-2,6-dimethoxyphenol und das Ion m/z 114 des KH-Abbauprodukts 4-Hydroxy-5,6-dihydro-pyran-(2H)-2-on erfasst (s. a. Kap. 4.1.2.2.1).

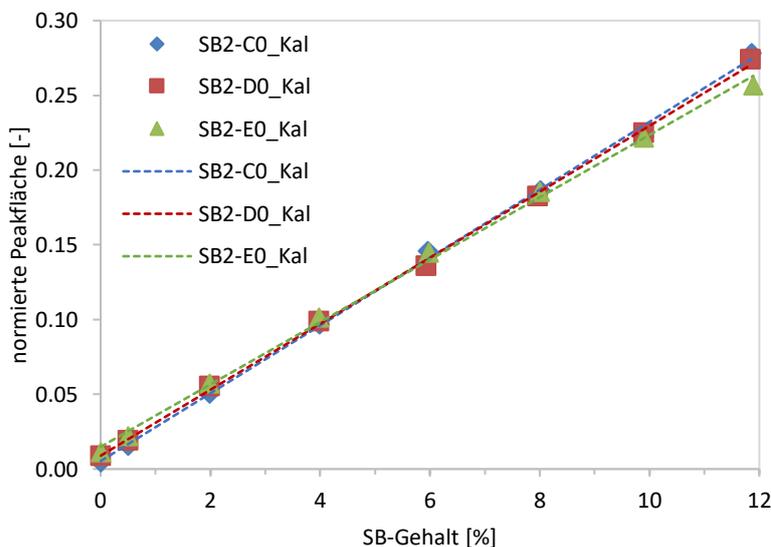


Abbildung 85: Kalibrierfunktionen (mind. 5 Messungen je Kalibrierpunkt) der Kalibrierreihen für SB-Latex SB2 auf Basis der Rohpapiere SB2-C0, -D0 und -E0. Peakflächen normiert auf die Summe der Peakflächen der Styrolpeaks (Ion m/z 104) der jeweiligen Kalibrierreihe.

Die dargestellten Kalibrierungen auf Basis der drei Rohpapiere sind jeweils gemittelt aus mindestens fünf Messreihen (Abb. 85). Für die Vergleichbarkeit werden, wie in Kapitel 4.2.1.1.1 beschrieben, die Peakflächen über die Summe der Peakflächen der Kalibrierreihe normiert. Mit den beschriebenen GC/MS-Parametern erreichen die Kalibrierreihen eine gute Korrelation von SB-Gehalt und Peakfläche.

⁶³ Spezifische Details zur Zusammensetzung der Streichfarben, zu Kennwerten der Papiere oder den Produktionsparametern dürfen nicht genannt werden.

Die gemittelten Kalibrierungen aus mindestens fünf Messungen je Kalibrierstufe weisen hohe Bestimmtheitsmaße auf (Tab. 28).

Tabelle 28: Kalibrierfunktionen der in Abbildung 85 dargestellten Kalibrierreihen für SB-Latex SB2 auf Basis der Rohpapiere SB2-C0, -D0 und -E0

| Kalibrierreihe | Regressionsgerade $y = m \cdot x + b$ | Bestimmtheitsmaß R^2 |
|----------------|--|---------------------------|
| SB2-C0_Kal | $y = 0.0227x + 0.0053$ | 0.9986 |
| SB2-D0_Kal | $Y = 0.0221x + 0.0089$ | 0.9992 |
| SB2-E0_Kal | $y = 0.0209x + 0.0149$ | 0.9980 |

Statistische Kennwerte der Kalibrierungen siehe Tabelle 42 im Anhang

Die Fläche des Styrol-Peaks (Ion 104) weist in den Null-Kalibrierproben auf Basis der Rohpapiere SB2-C0, -D0 und -E0 durchschnittlich 30 %, 43 % und 51 % der Peakfläche der dazugehörigen kleinsten Kalibrierprobe (0,5 %) auf. In den Rohpapieren ist also bereits ein geringer Bindemittelanteil enthalten. Dies ist der Grund dafür, dass die Regressionsgeraden nicht durch den Ursprung verlaufen. Das kann jedoch dazu führen, dass im z-Profil negative Werte quantifiziert werden, wenn der lokale SB-Gehalt einer Analysenprobe geringer ist, als der durchschnittliche Wert im Rohpapier.

4.2.2.2 Z-Profile von SB-Latex SB2 in beidseitig, mehrfach gestrichenen Papieren mit symmetrischem Aufbau: Papiere SB2-C1 bis SB2-E1

Bei den Papieren SB2-C1, -D1 und -E1 handelt es sich um drei beidseitig gestrichene Papiere. Die Flächengewichte liegen bei 107–115 g/m², die gemessene Dicke liegt zwischen 78 µm und 91 µm. Die gestrichenen Papiere haben einen Aschegehalt von etwa 45 %. Das Strichgewicht beim Deckstrich liegt bei 11 g/m² pro Seite, bei dem Vorstrich variiert es und liegt im Mittel bei 12 g/m². Da die Rohpapiere unterschiedliche Flächengewichte, spezifische Volumina und Porositäten aufweisen, ist zu erwarten, dass sich die Penetration der Streichfarben unterscheidet. Diese Unterschiede sollten dann in den z-Profilen sichtbar werden.

Zu den mehrfach gestrichenen Papieren SB2-C1, -D1 und -E1 werden jeweils mehrere z-Profile ermittelt. Dabei wird mindestens ein z-Profil einer Schnittserie mit Schnittbeginn auf der Oberseite und zusätzlich mindestens einer Serie mit Schnittbeginn auf der Siebseite (Unterseite) ermittelt. Erwartungsgemäß weisen die z-Profile der Papiere SB2-C1, -D1 und -E1 an der Ober- und Siebseite hohe SB-Gehalte im Strich auf und zeigen einen steilen Abfall der SB-Gehalte zur Blattmitte hin. Im mittleren Bereich der Papiere werden sehr geringe SB-Anteile ermittelt. Die z-Profile zeigen auch die Verläufe der einwaagenormierten Peakflächen der Lignin- und KH-Pyrolyseprodukte, die dem Basispapier zugeordnet werden (Kap. 4.1.2.2.1). Die z-Profile der Papiere sind annähernd symmetrisch, wie in den folgenden Kapiteln zu sehen ist.

4.2.2.2.1 Papier SB2-C1

Das beidseitig gestrichene Papier SB2-C1 hat ein Flächengewicht von 112 g/m² und eine gemessene Dicke von durchschnittlich 90,9 µm. Das Rohpapier SB2-C0 hat im Vergleich zu den Rohpapieren SB2-D0 und -E0 das höchste spezifische Volumen und die größte Porosität nach Bendtsen. Der Aschegehalt des Rohpapiers liegt, wie bei SB2-D1, bei 17 %. Das Strichgewicht des Vorstrichs liegt bei über 12 g/m² pro Seite.

Es werden in Abbildung 86 drei z-Profile des Papiers SB2-C1 dargestellt. Der Schnittbeginn ist bei einem z-Profil auf der Oberseite (G1o, rot), bei zwei Profilen auf der Unterseite (C4u, blau; B2u, grün). Es

werden jeweils in den äußeren 15 µm, die vermutlich der Dicke des Strichs entsprechen, SB-Gehalte von 3,7–7,3 % auf der Oberseite und 4,2–6,7 % auf der Siebseite ermittelt. An der Oberfläche werden der Ober- und Siebseite deutlich geringere SB-Gehalte ermittelt als in einer Tiefe von rund 10 µm, in der die maximalen SB-Gehalte in den Serien quantifiziert werden. Diese liegen mit bis zu 6,9–7,3 % SB₂ auf der Oberseite insgesamt höher als auf der Siebseite mit 6,1–6,6 % SB-Latex. Die Serie C4u bildet auf der Oberseite dabei mit geringeren Werten eine Ausnahme. Nach dem Maximum sinken die SB-Gehalte bis etwa 25 µm Schnitttiefe auf rund 1,5 % ab. Nur in einem kleinen Bereich rund um die Mitte des Papiers herum werden geringere SB-Gehalte als 0,5 % (0,05–0,4 %) ermittelt.

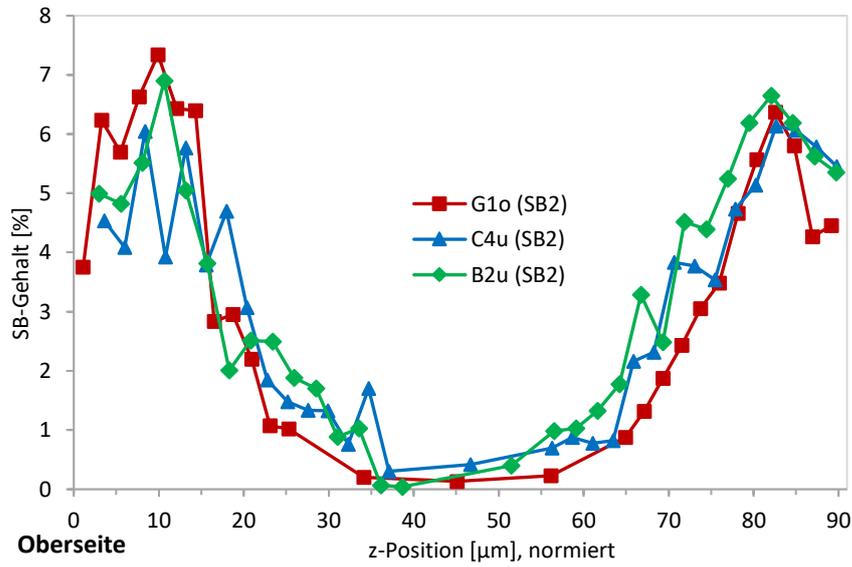


Abbildung 86: SB-Gehalte in drei z-Profilen des Papiers SB2-C1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei G1o an der Oberseite, bei C4u und B2u an der Siebseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (91 µm) normiert.

Die Verläufe der SB-Gehalte auf der Siebseite zeigen von der Oberfläche aus bei allen drei Serien zunächst ein Anstieg der Gehalte um mindestens 0,8 Prozentpunkte. Sie erreichen ein Maximum bei einer Tiefe von 10 µm (Abb. 86). Die Werte fallen bei Schnittserie G1o zunächst steil und dann flacher bis zur Blattmitte ab. Der Verlauf ist bei den beiden anderen Schnittserien bis zu einer Tiefe von 15 µm ähnlich.

Für die Schnittserie G1o werden zusätzlich die Peakflächen von Kohlenhydrat- (KH) und Lignin-Abbauprodukten⁶⁴ (L) dargestellt (Abb. 87). An den Oberflächen werden keine bzw. nur geringe KH- und Lignin-Peakflächen festgestellt. Hier liegen nur organische und anorganische Komponenten der Streichfarbe vor. Bereits im Bereich der SB-Maxima sind die Werte für die KH- und Lignin-Peakflächen deutlich angestiegen, was auf Fasermaterial hindeutet (Abb. 87). Dies gilt analog auch für die Schnittserien B2u und C4u (Abb. 88 und 89). Die Werte für beide Abbauprodukte steigen bereits ab einer geringen Tiefe von 4–5 µm an, was besonders auf der Seite des Schnittbeginns am besten zu erkennen ist. Dass hier offensichtlich Teile der Fasermatrix und nicht andere Bestandteile wie Stärke vorhanden sind, lässt sich daraus ableiten, dass die Werte für die Lignin-Abbauprodukte gleichzeitig mit den KH-Werten ansteigen.

⁶⁴ Die Peakflächen der Kohlenhydrat- (KH) und Lignin-Abbauprodukte sind auf 100 % normiert (s. a. Kap. 3.5.1.6 und 4.1.2.2.1).

Die erhöhten KH- und Lignin-Werte an der Siebseite bei Serie G1o (90 µm; Abb. 87) sind jedoch auf geringe Anteile der Holzunterlage im Mikrotom zurückzuführen, da die Lignin-Peakfläche um ein Vielfaches höher ist als die KH-Peakfläche.

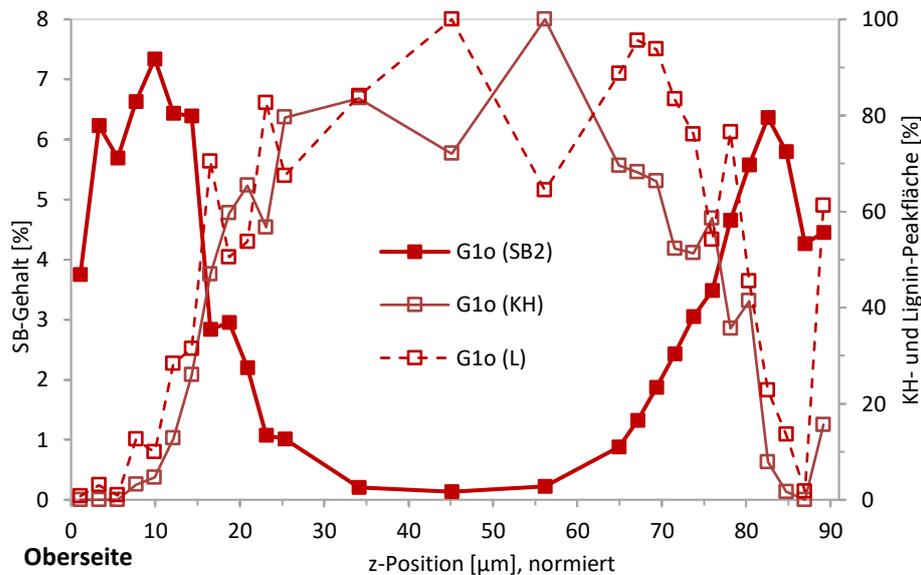


Abbildung 87: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-C1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie G1o ist an der Oberseite. Dargestellt sind auch die normierten Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (91 µm) normiert.

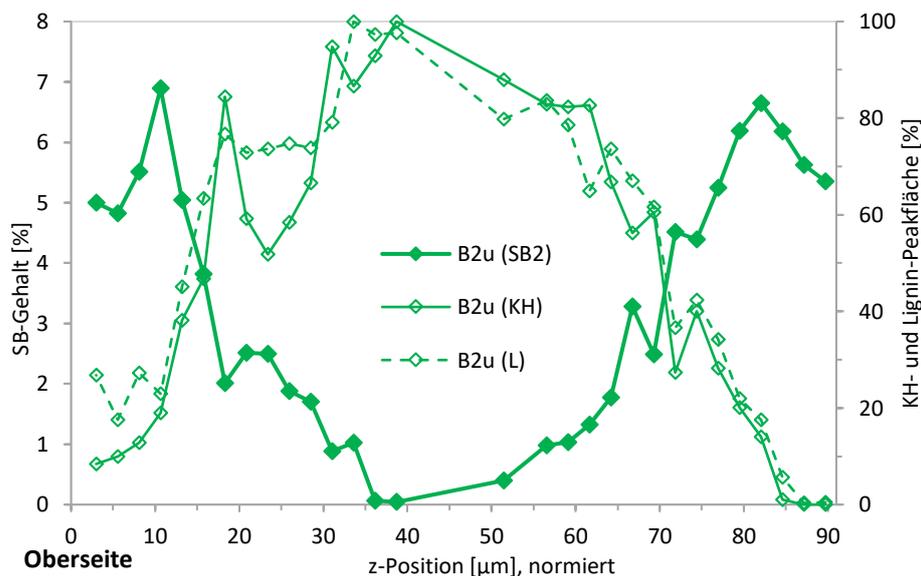


Abbildung 88: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-C1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie B2u ist an der Siebseite (Unterseite). Dargestellt sind auch die normierten Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (91 µm) normiert.

Beim Vergleich der Peakflächen des Kohlenhydrat- und Lignin-Abbauprodukts ist festzustellen, dass bei diesem Papier relativ hohe Peakflächen für das gewählte Lignin-Abbauprodukt ermittelt werden, die in der Größenordnung des KH-Abbauprodukts liegen. Möglicherweise enthält das Rohpapier Faserstoffanteile eines Faserstoffs mit erhöhtem Restligningehalt, zum Beispiel Altpapier oder Holzstoff mit ligninerhaltender Bleiche. In den Chromatogrammen des Rohpapiers (Abb. 97) können unter anderem verschiedene Syringol-Derivate (2,6-Dimethoxyphenol-Derivate) identifiziert werden

(s. a. Abb. 38, Tab. 20). Diese Lignin-Abbauprodukte zeigen, dass es sich dabei um ein Laubholz-Lignin handeln muss (Faix et al. 1987; Faix et al. 1990b). Die höhere Porosität ist möglicherweise auch auf den enthaltenen Anteil an Laubholz-Faserstoff mit vermutlich nicht kollabierten Gefäßen zurückzuführen.

Der Verlauf ist bei z-Profil C4u (SB2-C1) insbesondere auf der Oberseite unruhiger als bei den beiden anderen Profilen. Daher ist anzunehmen, dass hier eine Störung im Papiergefüge vorliegt und der Strich nicht homogen erfolgte bzw. die Abdeckung nur gering ist, zumal die ermittelten KH- und Lignin-Peakflächen für die Strichschichten atypisch hoch sind (Abb. 89).

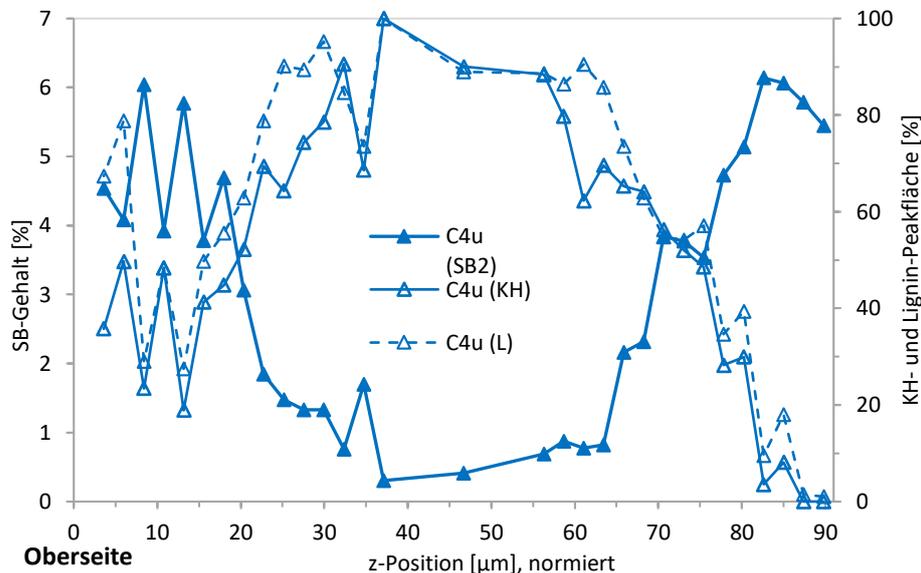


Abbildung 89: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-C1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie C4u ist an der Siebseite (Unterseite). Dargestellt sind auch die normierten Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (91 µm) normiert.

Die drei z-Profile des Papiers SB2-C1 zeigen im Bereich des Rohpapiers zwischen 20–70 µm, Unterschiede zu den z-Profilen der Papiere SB2-D1 und -E1. Hier sind die SB-Gehalte bei Papier SB2-C1 deutlich erhöht. Dies deutet darauf hin, dass die Streichfarbe tief in das Papier penetrieren kann. Vermutlich ist dies auf die höhere Porosität und das höhere spezifische Volumen zurückzuführen. Der Vorstrich kann daher leichter in das eher dünne Rohpapier penetrieren. Teilweise scheint dies von der Siebseite in größere Tiefen zu geschehen (Abb. 88, 89). Im Bereich zwischen 20–35 µm scheint es gleichzeitig einen Bereich erhöhter SB-Gehalte zu geben, was auch mit größeren Pigmentanteilen einher geht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich in den oberflächennahen Schichten ein einheitliches Verhalten erkennen lässt (Abb. 86). Insgesamt sind die SB-Gehalte an der Oberfläche an der Siebseite etwas höher als an der Oberseite, das Maximum in 10 µm Tiefe liegt jedoch auf der Oberseite auf einem höheren Niveau. In der Blattmitte sind geringe SB-Gehalte unter 0,5 % zu ermitteln. Der Übergang von hohen Werten im Strich zu geringen Werten in der Blattmitte ist in den z-Profilen der drei Schnittserien nicht einheitlich. Dies weist auf eine größere Heterogenität hin, die wahrscheinlich auf die höhere Porosität und das höhere spezifische Volumen zurückzuführen ist.

4.2.2.2.2 Papier SB2-D1

Das beidseitig gestrichene Papier SB2-D1 hat ein Flächengewicht von 115 g/m² und eine gemessene Dicke von durchschnittlich 84,0 µm. Das Rohpapier SB2-D0 hat im Vergleich zu den anderen Rohpapieren SB2-C0 und -E0 das geringste spezifische Volumen. Die Porosität⁶⁵ des Rohpapiers SB2-D0 liegt deutlich unter der von SB2-C0 und nur geringfügig über der Porosität des Rohpapiers SB2-E0. Das Strichgewicht des Vorstrichs ist geringer als beim Deckstrich. Der Aschegehalt des Rohpapiers liegt bei 17 %. Die Zusammensetzung des Faserstoffs des Rohpapiers ist anders als bei Papier SB2-C0, wie das Verhältnis der Peakflächen der Lignin- und KH-Abbauprodukte zeigt. Im Gegensatz zum Papier SB2-C0 liegen die für das Lignin-Abbauprodukt ermittelten Peakflächen bei unter 5 % des Kohlenhydrat-Abbauproduktes. Dies deutet auf einen hohen Anteil endgebleichten Zellstoffs hin.

Die Abbildung 90 zeigt drei z-Profile des Papiers SB2-D1. Der Schnittbeginn ist bei dem z-Profil der Schnittserie A3o (lila) auf der Oberseite, bei den Profilen der Schnittserien C1u und B9u (grün und rot) auf der Siebseite. Bei A3o und B9u handelt es sich um Teil-z-Profile. Im Bereich des Strichs werden SB-Gehalte von 4 % bis 6,8 % quantifiziert (Abb. 90). Sie weisen im Durchschnitt auf beiden Seiten ein ähnliches Niveau auf.

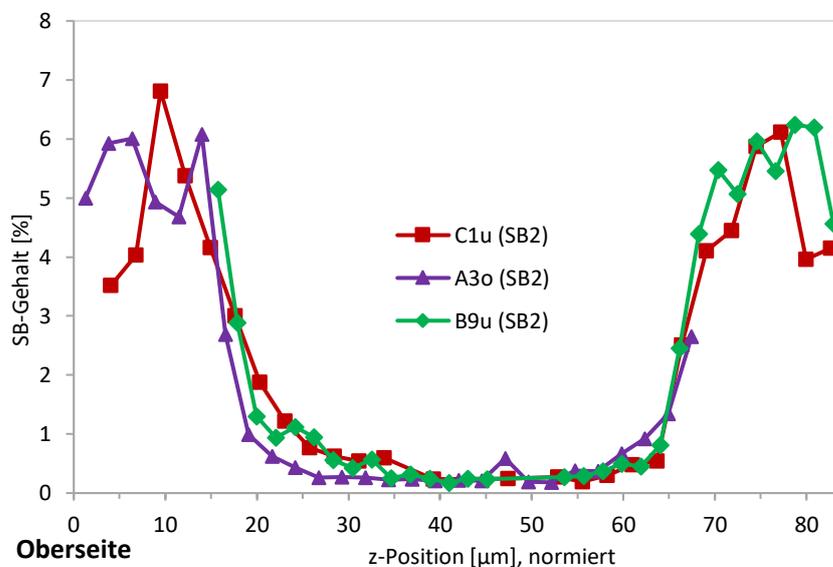


Abbildung 90: SB-Gehalte in drei z-Profilen des Papiers SB2-D1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei A3o an der Oberseite, bei C1u und B9u an der Siebseite (Unterseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (84 µm) normiert.

Die SB-Gehalte steigen jeweils von der Oberfläche zur Blattmitte an und erreichen bei etwa 10 µm unter der Oberfläche ihr Maximum (Abb. 90). Die Gehalte steigen bei den drei Serien vom jeweiligen Schnittbeginn um mindestens 1,0 Prozentpunkte auf 6,0–6,2 % an (Abb. 90). Bei Serie A3o (Oberseite) wird nach den fallenden SB-Gehalten in einer Tiefe von 14 µm ein zweites Maximum erreicht, ab dem die SB-Gehalte bis 19 µm nahezu linear fallen. Danach flacht der Verlauf deutlich ab und erreicht bei rund 27 µm einen SB-Gehalt von unter 0,3 %. Auf der Siebseite bei Serie B9u liegt das Maximum bereits bei einer Tiefe von etwa 3-5 µm. Danach sinken die SB-Werte in unstemem Verlauf bis zur Tiefe von 14 µm, ab der die SB-Gehalte ebenfalls annähernd linear bis zur Tiefe von 20 µm auf 0,8 % sinken. Bei einer z-Position von 56 µm oder einer Tiefe von 28 µm wird bei Serie B9u ebenfalls ein SB-Gehalt von 0,3 % unterschritten. Die z-Profile der Schnittserien zeigen im mittleren Bereich der Papiere über einen

⁶⁵ Porosität nach Bendtsen

weiten Bereich mit einer Weite von 30–40 μm niedrige Werte für den SB-Latex. Bei den Serien C1u und B9u liegen die SB-Gehalte bei z-Position 20–33 μm über denen von Serie A3o (Abb. 90).

Schließt man die Lignin- und KH-Peakflächen mit in die Betrachtung ein, zeigen die z-Profile allgemein geringere Werte im Bereich bis 15 μm (Abb. 91). Jedoch werden nur in den ersten 1–2 Schnitten sehr geringe Peakflächen ermittelt, was auf sehr kleine Faseranteile nahe der Oberfläche hindeutet. Ab einer Tiefe von rund 10 μm steigen die KH- und Lignin-Peakflächen deutlich an, was auf höhere Faseranteile hinweist. Offensichtlich wird erst mit dem Deckstrich eine vollständige Abdeckung erreicht. Die Werte nehmen ab 15 μm deutlich zu und erreichen im Bereich von rund 20 μm Tiefe ein Plateau (20–64 μm).

Aufgrund der geringeren Porosität und des geringeren spezifischen Volumens des Rohpapiers dringt die Streichfarbe des Vorstrichs weniger tief in das Rohpapier ein. Daraus resultiert, dass mehr Streichfarbe in der oberflächennahen Schicht des Papiers verbleibt. Zusammen mit dem Deckstrich sind in einem weiten Bereich hohe SB-Gehalte von rund 5–6 % bis zu einer Tiefe von etwa 15 μm zu erkennen. Die SB-Gehalte sinken etwa 20 μm vom Rand auf rund 1,0 % ab. Etwa 20 bis 15 μm um die Papiermitte herum sind sehr geringe SB-Gehalte von 0,2–0,4 % zu finden und bilden ein Plateau. Betrachtet man die Abbildungen 90 und 91, kann man bei dem Papier SB2-D1 anhand der z-Profile von Latex SB2 und den Abbauprodukten der Faseranteils des Papiers den symmetrischen Aufbau ableiten.

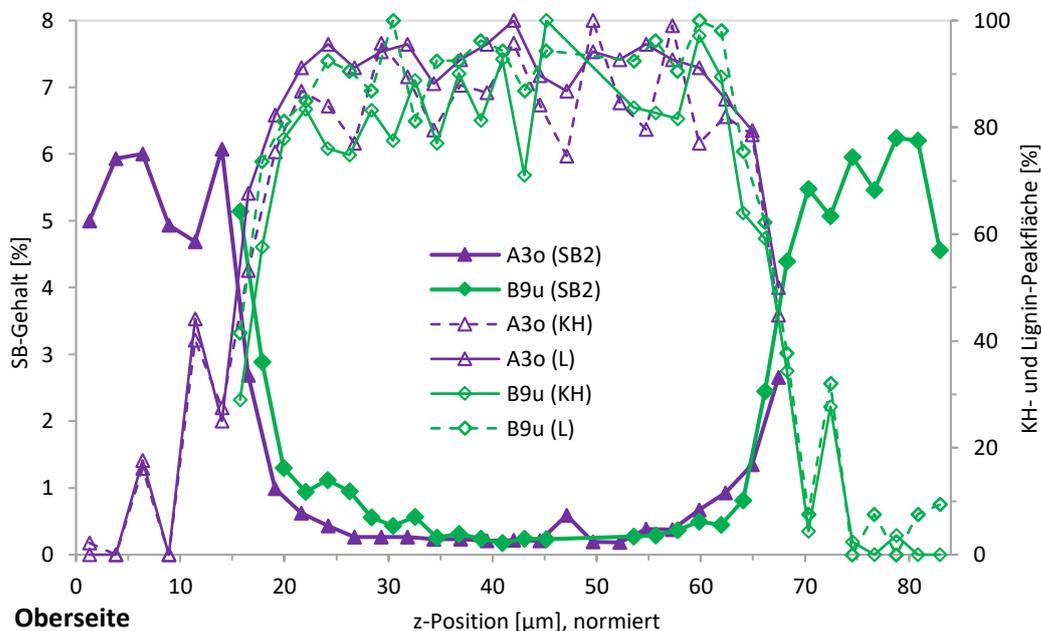


Abbildung 91: SB-Gehalte in zwei Teil-z-Profilen des Papiers SB2-D1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei Serie A3o an der Oberseite, bei Serie B9u an der Siebseite (Unterseite). Dargestellt sind auch die normierten Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (84 μm) normiert.

4.2.2.2.3 Papier SB2-E1

Das beidseitig gestrichene Papier SB2-E1 hat ein Flächengewicht von 107 g/m^2 und eine gemessene Dicke von durchschnittlich 78,2 μm . Das Strichgewicht des Vorstrichs liegt auf dem Niveau des Papiers SB2-C1.

Das spezifische Volumen des Rohpapiers SB2-E0 liegt zwischen den Rohpapieren SB2-C0 und -D0. Die Porosität und der Aschegehalt sind bei dem Rohpapier SB2-E0 am niedrigsten. Das Verhältnis der Peakflächen des Lignin-Abbauprodukts zu den Peakflächen des Kohlenhydrat-Abbauproduktes liegt

bei Rohpapier SB2-E0 bei etwa 5 %. Das weist darauf hin, dass die Zusammensetzung des Faserstoffs vermutlich ähnlich zu SB2-D0 ist und nur vollgebleichten Faserstoff enthält. In den z-Profilen können hohe Lignin-Peakflächen zum Ende einer Schnittserie auf Holzanteile der Schneidunterlage im Probenmaterial hindeuten. Durch die Normierung der Lignin-Peakflächen werden bereits sehr kleine Mengen überproportional groß dargestellt.

Es werden drei z-Profile ermittelt (Abb. 92). Die erreichte Schnitrtiefe liegt bei den Schnittserien bei 83–91% der Nenndicke. Die z-Profile des Papiers SB2-E1 weisen im Bereich des Strichs (0-15 µm) SB-Gehalte von bis zu 6,4 % auf (Abb. 92). Die Gehalte an der Oberfläche und die Verläufe bis 15 µm Tiefe unterscheiden sich an der Ober- und Siebseite erheblich. Im mittleren Bereich (20–58 µm) verlaufen die SB-Gradienten ähnlich. Die SB-Gehalte der Schnittserie D2o mit Schnittbeginn an der Oberseite liegen an der Oberfläche bei 5,1 %. Im Bereich bis 15 µm Tiefe liegen Werte bei 4,8–5,8 %. Bei 15 µm wird ein SB-Gehalt von 5,4 % ermittelt. Ab hier sinken die SB-Gehalte deutlich, zunächst flacher, aber ab 19 µm steiler. Bei rund 21 µm flacht der Verlauf ab und verbleibt von 29–51 µm unter 0,4 % SB-Latex. Es folgt dann wieder ein deutlicher Anstieg der SB-Gehalte. Auf der Siebseite werden bei den Schnittserien A1u und A9u mit Schnittbeginn auf der Siebseite an der Oberfläche mit 2,9 % und 3,5 % erheblich niedrigere SB-Gehalte quantifiziert. Die Verläufe weichen deutlich voneinander und vom Verlauf der Schnittserie D2o ab. Die SB-Werte steigen bei Serie A9u von 2,9 % an der Oberfläche auf 5,5 % bei rund 5 µm an, bleiben bis 9 µm auf diesem Niveau und sinken auf 4,7 % bei 12 µm ab. Der Maximalwert von 6 % wird bei 15 µm erreicht, bevor die SB-Gehalte deutlich zur Blattmitte hin sinken. Bei Schnittserie A1u steigen die SB-Gehalte von der Oberfläche (3,5 %) zunächst auf rund 4,1 % bei 7–9 µm Tiefe. Das Maximum wird in einer Tiefe von 11 µm erreicht. Von hier aus fallen die SB-Gehalte erst deutlich und ab rund 20 µm Tiefe langsamer ab. Sie erreichen bei einer z-Position von 50 µm einen Wert von unter 0,3 % SB-Latex.

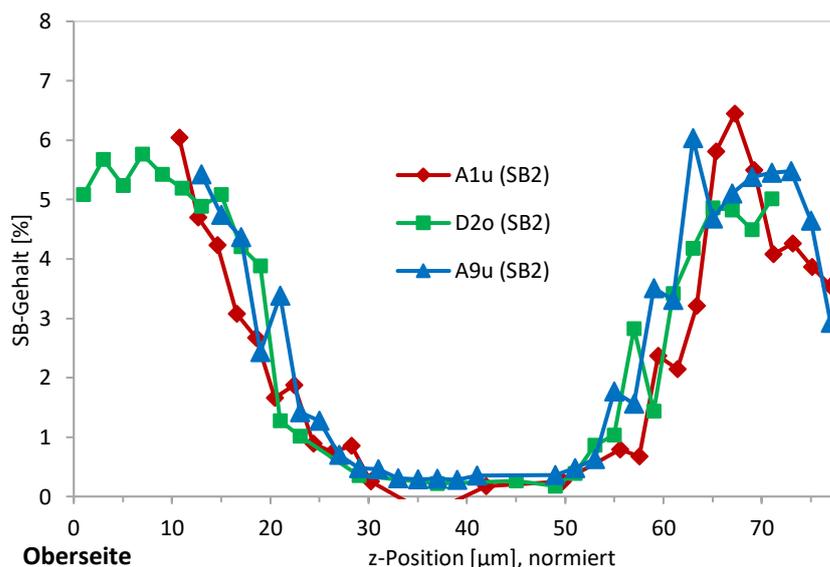


Abbildung 92: SB-Gehalte in drei z-Profilen des Papiers SB2-E1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei D2o an der Oberseite, bei A1u und A9u an der Siebseite (Unterseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (78 µm) normiert.

In den oberflächennahen Stichschichten werden keine bzw. nur geringe Peakfläche von Kohlenhydrat-Abbauprodukten ermittelt, was auch für die Lignin-Abbauprodukte gilt (Abb. 93–95). Dies deutet darauf hin, dass der Bereich des Deckstrichs und Teile des Vorstrichs mehr oder weniger frei von Fasermaterial sind. Auf der Seite des Schnittbeginns werden bei den Serien D2o und A1u in den ersten 7 µm bzw. 9 µm keine nennenswerten KH-Peakflächen ermittelt (Abb. 94, 95). Richtung Blattmitte

steigen die KH- und L-Werte deutlich an. Bei Schnittserie A9u werden bereits früher KH- und Lignin-Peakflächen ermittelt (Abb. 93), der Anstieg erfolgt ab 15 µm Tiefe. Dies deutet auf einen zunehmenden Anteil der Faseranteile hin, da die Werte für die Lignin-Abbauprodukte gleichzeitig mit den KH-Werten ansteigen. Bei Serie D2o ist auf der Oberseite zwischen 9–19 µm ein Bereich erhöhter Lignin- und KH-Peakflächen zu erkennen, gleichzeitig sind die SB-Gehalte in diesem Bereich etwas geringer (Abb. 94). Dies zeigt, dass hier ein breiterer Bereich vorliegt, in den die Streichfarbe relativ gleichmäßig penetriert. Bei Serie A9u sind auf der Siebseite ebenfalls in einer Tiefe bis 15 µm bereits höhere Lignin- und KH-Peakflächen zu sehen, die aber in ihrer Höhe schwanken. Bis ca. 20–25 µm vom Rand sinken die SB-Gehalte auf etwa 1,5 % ab. In der Blattmitte – in einem Bereich von 30–50 µm – werden nur sehr geringe SB-Gehalte von 0,2 % bis 0,4 % quantifiziert. In diesem Bereich werden auch die größten Lignin- und KH-Peakflächen ermittelt (Abb. 93).

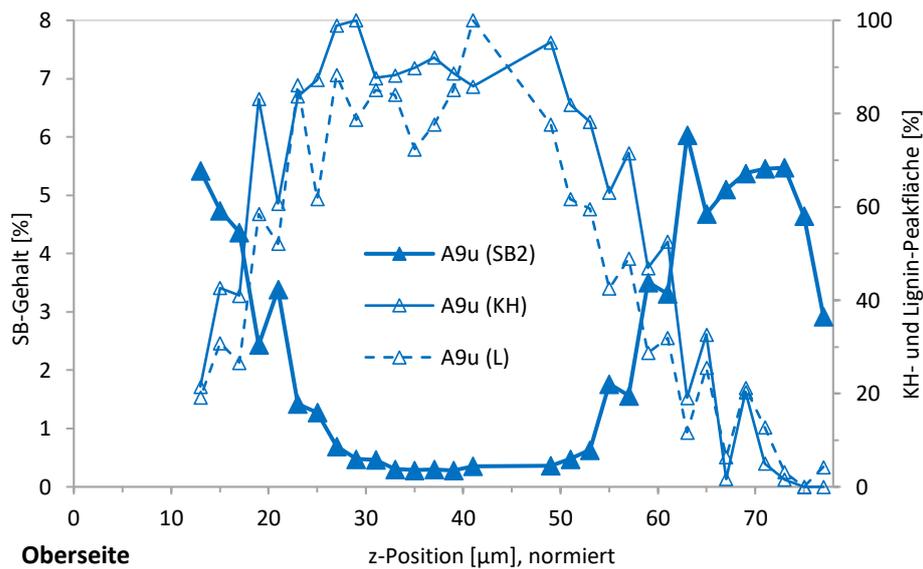


Abbildung 93: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-E1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie A9u ist an der Siebseite (Unterseite). Es handelt sich um ein Teil-Profil mit 83 % Schnitttiefe. Dargestellt sind auch die Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (78 µm) normiert.

Bei Serie A1u wird bei 36 µm ein negativer SB-Gehalt berechnet (Abb. 95). Dies ist vermutlich auf Materialverlust aus dem Tiegel vor der Pyrolyse zurückzuführen, da außerdem auch der KH- und Lignin-Verlauf an dieser Stelle einen auffällig niedrigen Wert aufweisen.

Das Papier SB2-E1 ist mit einer Dicke von 78 µm das dünnste Papier der drei Papiere mit SB-Latex SB2. Es weist zudem die geringste Porosität auf. Das spezifische Volumen des Rohpapiers SB2-E0 ist nur geringfügig höher als bei SB2-D0. Die z-Profile der SB-Gehalte zeigen einen weiten Bereich (0–17 µm) mit über 4 % SB-Latex, der dem Strich zuzuordnen ist. Da in den oberen Strichschichten keine oder nur sehr geringe Faseranteile anhand der KH- und Lignin-Peakflächen ermittelt werden können, kann offenbar über den Vorstrich eine weitgehende Abdeckung erzielt werden. Da das Papier eine geringere Porosität aufweist, penetriert die Streichfarbe des Vorstrichs nur begrenzt in das Rohpapier. So ergibt sich in der Mitte des Papiers ein Bereich von 30–50 µm, in dem nur geringe SB-Gehalte quantifiziert werden.

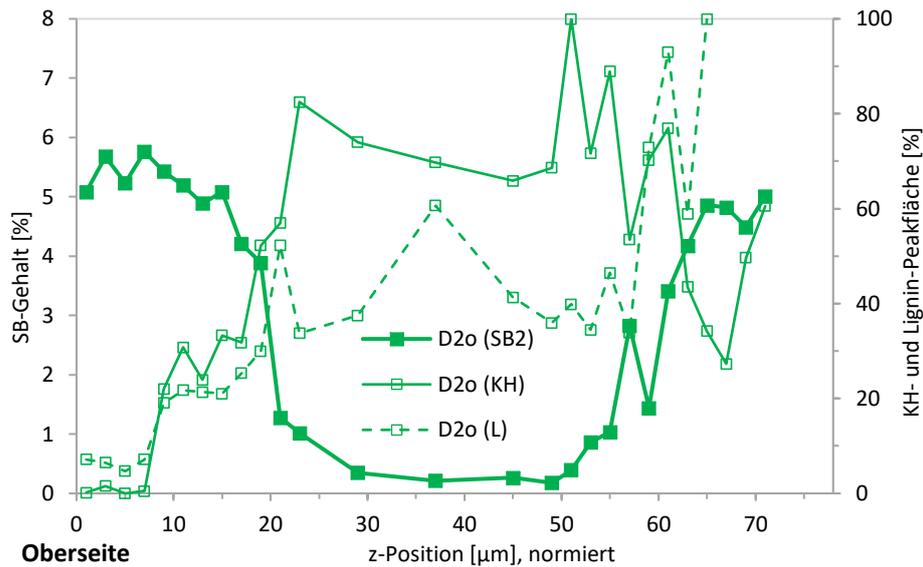


Abbildung 94: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-E1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie D2o ist an der Oberseite. Es handelt sich um ein Teil-Profil mit 91 % Schnitttiefe. Dargestellt sind auch die Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) und eines Lignin-Abbauprodukts (Ion m/z 194). Die z-Position ist auf die Papierdicke (78 µm) normiert.

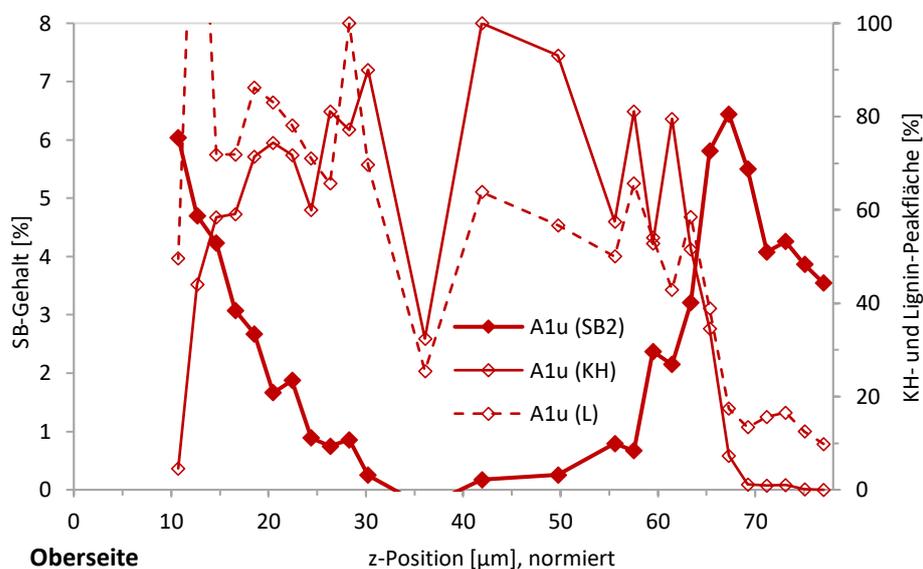


Abbildung 95: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB2-E1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserie A1u ist an der Siebseite (Unterseite). Es handelt sich um ein Teil-Profil mit 86 % Schnitttiefe. Dargestellt sind auch die Peakflächen eines Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114). Die z-Position ist auf die Papierdicke (78 µm) normiert.

4.2.2.2.4 Vergleich der Papiere SB2-C, -D und -E

Die beidseitig zweifach gestrichenen Papiere SB2-C1, -D1 und -E1 basieren auf unterschiedlichen Rohpapieren (SB2-C0, -D0 und -E0). Die z-Profile der drei Papiere zeigen Unterschiede, die auf die Kennwerte der Rohpapiere zurückzuführen sind. Die z-Profile der drei Papiere zeigen einen „wannenartigen“ Verlauf der SB-Gehalte. Dabei ist die Ausprägung des Randes, die Neigung der Flanken und die Form des Bodens unterschiedlich (Abb. 96). Bei allen Papieren können an der Oberfläche zum Teil deutlich geringere SB-Gehalte ermittelt werden als in tieferen Strichschichten.

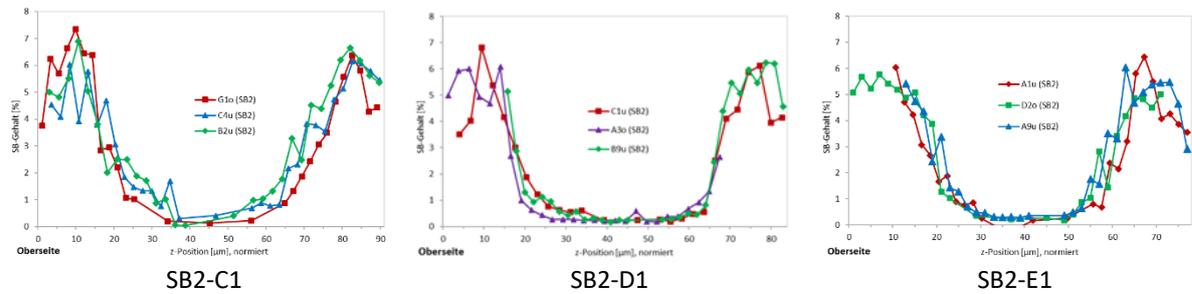


Abbildung 96: Vergleich der SB-Gehalte in z-Profilen der Papiere SB2-C1, -D1 und E1 (s. Abb. 86, 90 und 92)

Bei Papier SB2-C1 kann festgestellt werden, dass die Zusammensetzung des Faserstoffs anders als bei den beiden anderen Papieren sein muss. Das Papier enthält auch Laubholz-Faserstoff, der Restlignin aufweist (Abb. 97). Der Anteil dieses Faserstoffs sorgt möglicherweise auch für ein geringeres spezifisches Volumen und eine höhere Porosität. Aufgrund der Porosität penetriert die Streichfarbe des Vorstrichs stärker in das Rohpapier. Dies zeigt sich in den z-Profilen in der Blattmitte, in dem es im Vergleich zu den anderen Papieren keinen ausgeprägten Plateaubereich mit sehr niedrigen SB-Gehalten gibt.

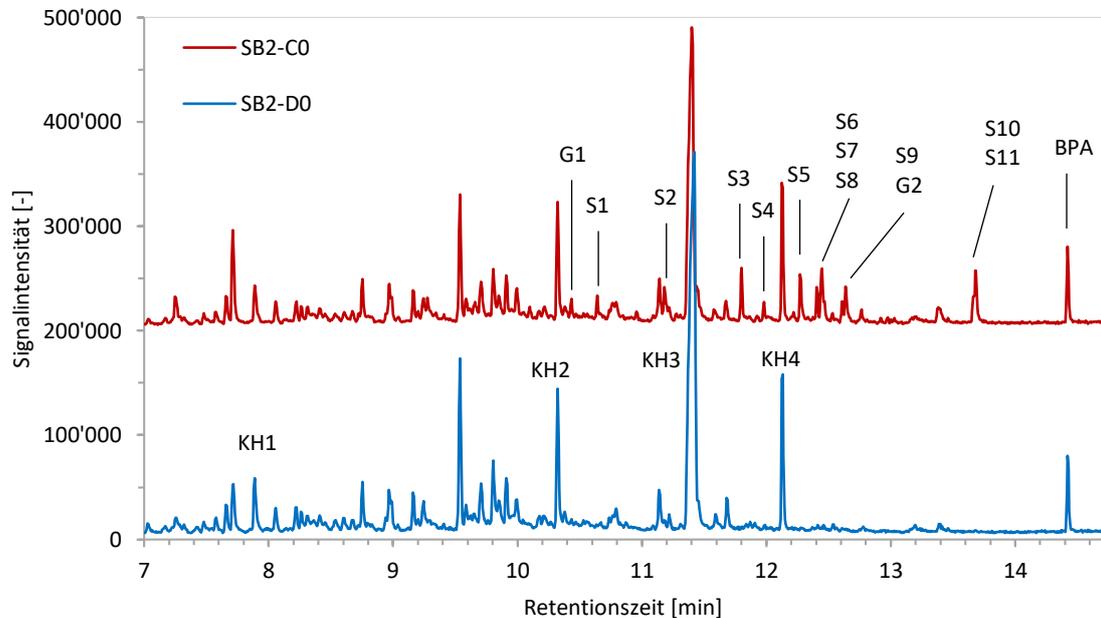


Abbildung 97: Vergleich der Pyrogramme der Rohpapiere SB2-C0 und -D0. Das Pyrogramm von SB2-E0 wird wegen der hohen qualitativen Übereinstimmung mit dem Pyrogramm von SB2-D0 nicht dargestellt. Dargestellt ist der RT-Bereich von 7–14,7 min. Das Pyrogramm von SB-C0 ist mit einem Offset von 400000 dargestellt. Die Pyrolyseprodukte KH1 (4-Hydroxy-5,6-Dihydro-Pyran-(2H)-2-on) und S7 (4-(1-Propenyl)-2,6-Dimethoxyphenol, trans) werden als Marker für den Faserstoff verwendet. Die weiteren markierten Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Der maximale SB-Gehalt zeigt sich bei SB2-C1 in etwa 10 µm Tiefe. Die SB-Gehalte sind mit 6,1–6,6 % SB2 auf der Siebseite geringer als auf der Oberseite mit 6,9–7,3 %. Letztere liegen damit über den Werten der anderen Papiere. Der Übergang von hohen zu niedrigen SB-Gehalten erscheint flacher und im Verlauf zu den niedrigen Gehalten in der Blattmitte mit sanfterem Übergang. Offensichtlich kann der Vorstrich deutlich weiter ins Papier eindringen als bei den anderen beiden Papieren.

Das Rohpapier SB2-D0 des Papiers SB2-D1 hat das geringste spezifische Volumen bei gleichem Aschegehalt wie SB2-C0. Die Porosität ist nur geringfügig höher als bei Rohpapier SB2-E0. Der Verlauf der SB-Gehalte weist keine reproduzierbaren Maxima im Strich auf der Ober- und Siebseite auf. Eher zeigt sich ein breiter Bereich mit ähnlichen SB-Gehalten von rund 5–6 % SB-Latex. Der Abfall von diesen

Gehalten im Strich zur Blattmitte hin ist auf beiden Seiten steil, die SB-Gehalte erreichen bei etwa 20 µm von der Oberfläche rund 1,0 %. Der Übergang zu dem niedrigen SB-Anteilen in der Blattmitte erfolgt schnell. Dies zeigt sich in dem ausgeprägten Plateau rund um die Blattmitte. Die geringere Penetration der Streichfarbe zeigt sich bei diesem Papier deutlich in den steileren Übergängen vom Strich zur Blattmitte.

Das Papier SB2-E0 hat die geringste Porosität. Das spezifische Volumen von Papier SB2-E0 liegt geringfügig über dem von SB2-D0. Der Aschegehalt liegt bei SB2-E0 deutlich unter dem der anderen Papiere. Vermutlich kann die Streichfarbe des Vorstrichs etwas stärker in das Rohpapier penetrieren als bei Papier SB2-D1. Daher zeigen die z-Profile des Papiers SB2-E1 im mittleren Bereich zwischen 20 µm und 70 µm einen eher runderen, wannenartigen Übergang der SB-Gehalte als bei Papier SB2-D1. Das bedeutet auch, dass der Übergang von geringen Gehalten zum Strich bei SB2-E1 nicht ganz so abrupt wie bei SB2-D1 erfolgt und die Anstiege der SB-Gehalte zu den Rändern bei SB-E1 nicht ganz so steil wie bei SB2-D1 sind. Bei den Papieren SB2-D1 und -E1 ist der Bereich mit geringeren Gehalten in der Mitte deutlich ausgeprägter, dies gilt insbesondere für SB2-D1. Das Papier SB2-E1 weist die beste Abdeckung durch die Strichschichten auf, gefolgt von SB2-D1. Dies liegt möglicherweise auch an einem etwas höheren Strichgewicht des Vorstrichs.

Bei der Betrachtung der z-Profile muss beachtet werden, dass das Papier SB2-E1 6 µm dünner ist als SB2-D1, das wiederum 7 µm dünner ist als SB2-C1. Die Übergänge vom Strich zum Papier sind bei SB2-C1 flacher und bei SB2-E1 etwas steiler als die direkte Gegenüberstellung der z-Profile zeigt (Abb. 96). Es lässt sich aber festhalten, dass offensichtlich die Porosität und spezifisches Volumen des Rohpapiers Faktoren sind, die neben der Rezeptur der Streichfarbe, großen Einfluss auf die Verläufe der SB-Gradienten haben.

4.2.3 Z-Profile von Styrol-Butadien-Latex SB3

Der SB-Latex SB3 wird vom Papierhersteller für den Strich von Etikettenpapieren eingesetzt. Es werden unterschiedliche Produkte untersucht. Die Papiere SB3-F, -G, -H und -J sind einseitig gestrichene Etikettenpapiere unterschiedlicher Grammaturen. Diese liegen bei 47/58 g/m² und weisen Dicken von 43–60 µm auf. Ziel der Untersuchung dieser Papiere ist, die Auswirkungen von Modifikationen⁶⁶ beim Streichen der Papiere zu ermitteln.

4.2.3.1 Kalibrierungen

Eine Herausforderung bei der Quantifizierung von Latex SB3 besteht darin, dass sehr hohe Mengen eingesetzt werden und daher ein sehr weiter Kalibrierbereich erforderlich ist. Einerseits sollen die SB-Gehalte an der Oberfläche des Strichs ermittelt werden, andererseits sollen geringe Gehalte im Verlauf der z-Profile bestimmt werden. Die Kalibrierproben der Kalibrierreihe SB3-F0_Kal enthalten 0,25–25 % SB-Latex SB3 und basieren auf Rohpapier SB3-F0 (s. Kap. 4.1.2.1.1). Die Analysen zeigen allerdings, dass der gewählte Bereich bei hohen SB-Gehalten teilweise nicht ausreicht. Das bedeutet, dass einige quantifizierte Werte außerhalb des Kalibrierbereichs liegen. Diese Werte sind dann mit einer Unsicherheit behaftet. Die Null-Kalibrierprobe ohne zusätzlichen SB-Latex zeigt im Chromatogramm bereits einen deutlichen Styrol-Peak. Dieser weist knapp 40 % der Peakfläche der Kalibrierprobe mit 0,25 % SB-Latex auf.

Auch für die GC-Trennung ist dieser große Kalibrierbereich eine Herausforderung, da abhängig von den GC-Parametern im oberen Kalibrierbereich bei SB-Gehalten von 25 % Überladungseffekte in der

⁶⁶ Die Modifikationen können nicht benannt werden.

Chromatografie auftreten können. Diese beeinflussen die Qualität der Kalibrierfunktionen in Bezug auf die Linearität. Mit den optimierten GC/MS-Parametern (Split 100:1, GC-Ofenprogramm E) erreicht die jeweilige lineare Regressionsfunktion eine gute Korrelation von SB-Gehalt und Peakfläche bei den ausgewählten Ionen (m/z 104, 78, 51, 50) für die Kalibrierreihe SB3-F0_Kal (Abb. 98, Tab. 29).

Die Prüfung⁶⁷ der Linearität nach Mandel (Kap. 3.5.1.5.2) für Kalibrierreihe SB3-F0_Kal zeigt, dass für die Ionen m/z 104 und 50 ein Polynom zweiten Grades besser geeignet ist als eine lineare Funktion, da der Prüfwert größer ist als der F-Wert (s. a. Kap. 3.5.1.5.2). Die bessere Anpassung des Polynoms zeigt auch Abbildung 98 zu Ion m/z 104. Die Abweichungen sind aber so gering, dass die lineare Regression (Tab. 29) trotzdem sehr gut zur Auswertung geeignet ist (Abb. 33 und 34 in Kap.4.1.2.2).

Da die Messdaten der Kalibrierreihen nicht streuen, führt bereits eine geringe Krümmung im Verlauf dazu, dass der Linearitätstest dem Polynom die bessere Anpassung bescheinigt. Dennoch würde die Verwendung der linearen Funktion zu keinen signifikanten Unterschieden führen. Der Vergleich der Bestimmtheitsmaße reicht daher zur Qualitätskontrolle der Kalibrierfunktion aus (Abb. 98, Tab. 29).

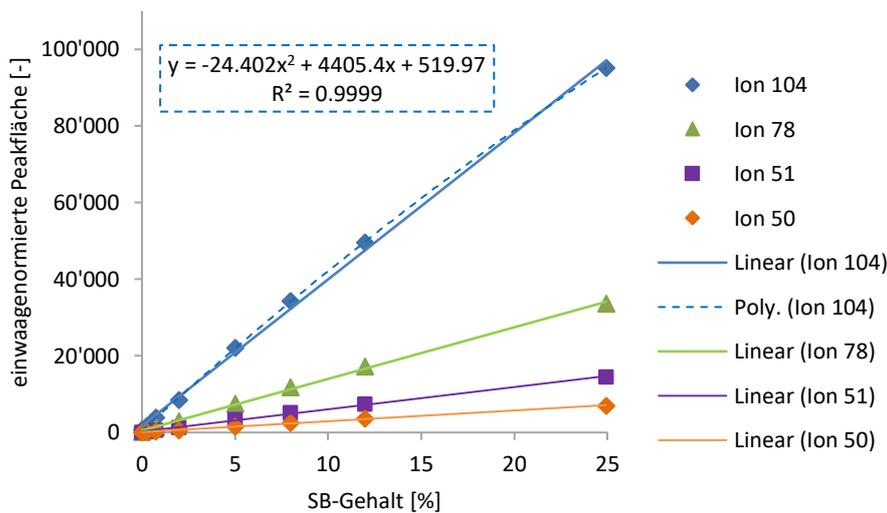


Abbildung 98: Kalibrierfunktionen der ausgewählten Massenspuren zur Quantifizierung von SB-Latex SB3 bei einem Splitverhältnis von 100:1. Die Funktion 2. Grades für Ion 104 ist zusätzlich im Diagramm angegeben. Funktionen der linearen Regression siehe Tabelle 29.

Bei einem geringeren Splitverhältnis von 50:1 (GC-Ofenprogramm E) sinkt das Bestimmtheitsmaß bei Ion m/z 104 deutlich (Tab. 29). Auch anhand des Kurvenverlaufs (Abb. 99) ist ersichtlich, dass eine lineare Regression hier nicht zulässig ist. Für Ion m/z 50 wird auch mit dem Split von 50:1 ein Verlauf erreicht (Abb. 99), der in der linearen Korrelation ein hohes Bestimmtheitsmaß aufweist (Tab. 29). Verwendet werden die Ionen m/z 104, 78, 51, 50.

⁶⁷ Berechnungen siehe Anhang, Split 100:1 s. Tab. 44, 46; Split s. 50:1 Tab. 43, 45

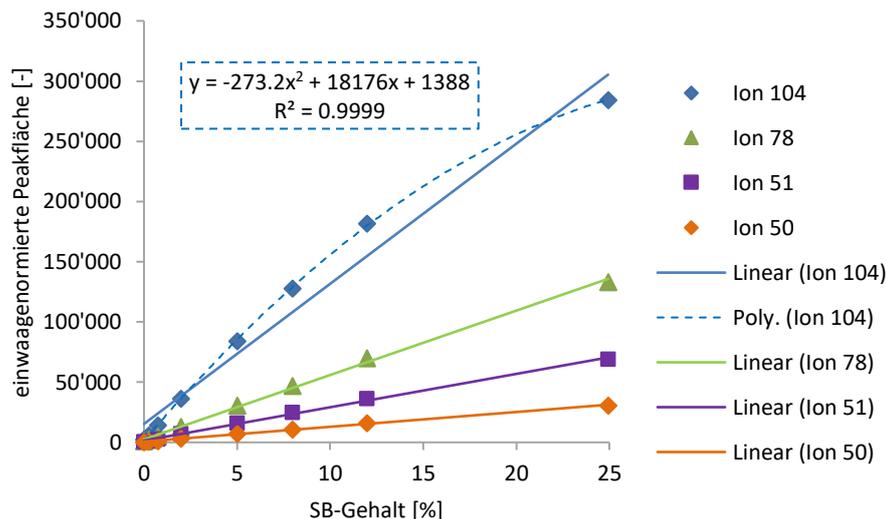


Abbildung 99: Lineare Kalibrierfunktionen der ausgewählten Massenspuren zur Quantifizierung von SB-Latex SB3 bei einem Splitverhältnis von 50:1. Die Funktion 2. Grades und das Bestimmtheitsmaß für Ion 104 sind zusätzlich im Diagramm angegeben. Funktionen der linearen Regression siehe Tabelle 29.

Tabelle 29: Lineare Kalibrierfunktionen und Bestimmtheitsmaße der in den Abbildungen 98 und 99 dargestellten linearen Kalibrierungen (SB3-F0_Kal) für SB-Latex SB3 bei den Splitverhältnissen von 100:1 und 50:1

| Splitverhältnis | Ion | Regressionsgerade $y = m \cdot x + b$ | Bestimmtheitsmaß R^2 |
|-----------------|-----|--|---------------------------|
| 100:1 | 104 | $y = 3821x + 1763$ | 0,9977 |
| | 78 | $y = 1347x + 510$ | 0,9986 |
| | 51 | $y = 580x + 244$ | 0,9984 |
| | 50 | $y = 282x + 117$ | 0,9985 |
| 50:1 | 104 | $y = 11634x + 15308$ | 0,9706 |
| | 78 | $y = 5348x + 2429$ | 0,9980 |
| | 51 | $y = 2769x + 1456$ | 0,9973 |
| | 50 | $y = 1229x + 608$ | 0,9976 |

4.2.3.2 Z-Profile einseitig mit Latex SB3 gestrichener Papiere: SB3-F, -G, -H und -J

Die einseitig gestrichenen Etikettenpapiere SB3-F, -G, -H und -J unterscheiden sich durch ihre Flächengewichte, die 47 g/m² und 58 g/m² betragen. Das geleimte Rohpapier SB3-F0 ist hier stellvertretend für alle untersuchten Etikettenpapiere ausgewählt worden, da die Zusammensetzung der jeweiligen Rohpapiere laut Hersteller jeweils dieselbe ist. Der Auftrag der Streichfarbe beträgt 5 g/m². Die Streichfarbe enthält neben Latex SB4 auch Pigmente.

4.2.3.2.1 Papier SB3-F1 (58 g/m²)

Das Papier SB3-F1 hat ein Flächengewicht von 58 g/m² und eine Dicke von 60,3 µm. Die Einbettung in Eis erfolgt in der Vorrichtung 1. Bei den Analysen wird ein leicht verkürztes GC-Ofenprogramm (B) verwendet, bei dem der Styrol-Peak im Bereich der Aufheizrate von 5 °C/min liegt (Kap. 4.1.2.2.1). Das Splitverhältnis beträgt 30:1.

Die Abbildung 100 zeigt die SB-Gehalte in fünf z-Profilen des Papiers SB3-F1. Der Schnittbeginn ist bei den Schnittserien F1o, B4o, C5o (a) und C5o (b) an der Oberseite und bei E3u an der Siebseite. Die

quantifizierten SB-Gehalte sind mit 22,8–28,7 % an der beschichteten Oberseite sehr hoch und nehmen bis etwa 20 μm fast linear ab. Der zunächst steile Abfall der SB-Gehalte wird ab rund 20 μm flacher, ab rund 45 μm ist ein gleichbleibend niedriges SB-Niveau erreicht. Die z-Profile der Schnittserien B4o und der Doppelbestimmung von C5o weisen keine auffälligen Störungen auf und die Verläufe liegen dicht beieinander. Die beiden Probenquadrate B4o und C5o liegen im Probenblatt dicht beieinander. Die Verläufe der Serien E3u und F1o liegen im Bereich von 15 μm bis 40 μm deutlich unter denen der anderen Serien. Dies zeigt auch Abbildung 101 mit den Datenpunkten der SB-Gehalte der fünf beschriebenen Schnittserien. Der Verlauf der Gesamtdaten wird durch ein Polynom sechsten Grades beschrieben (Abb. 101). Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgeführt.

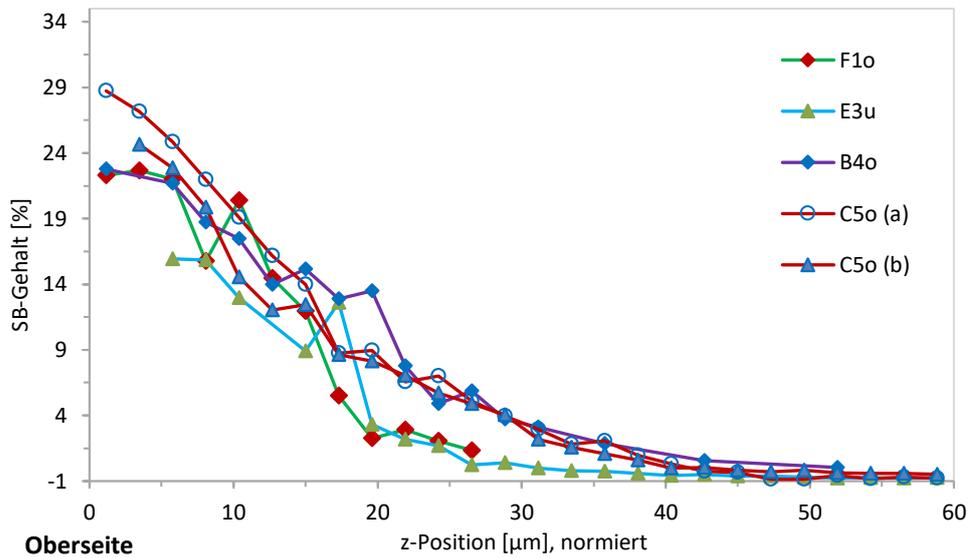


Abbildung 100: SB-Gehalte in fünf z-Profilen des Papiers SB3-F1. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist bei F1o, B4o, C5o (a, b) an der Oberseite, bei E3u an der Siebseite (Unterseite). Die z-Position ist auf die Papierdicke (60 μm) normiert.

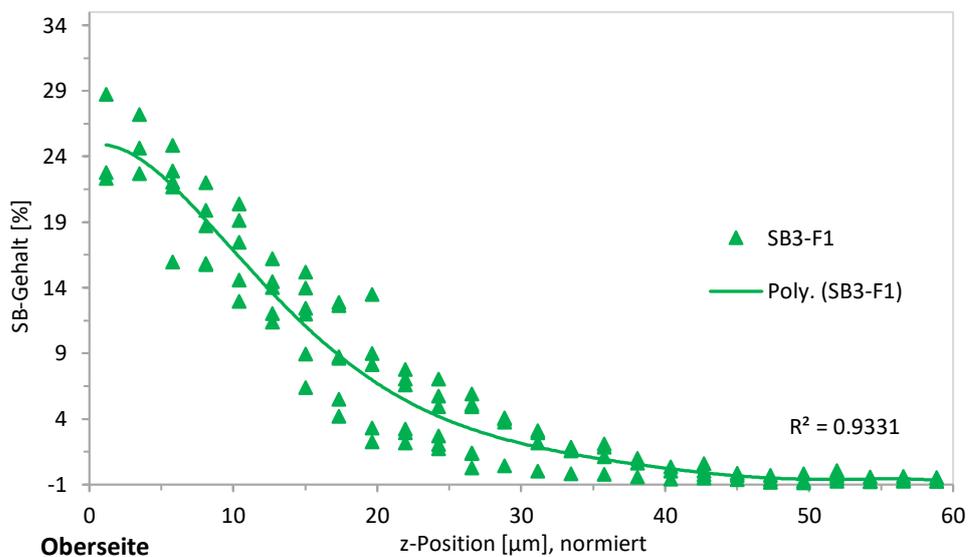


Abbildung 101: SB-Gehalte im z-Profil des Papiers SB3-F1 dargestellt mit den Datenpunkten der Schnittserien F1o, B4o, C5o (a, b) und E3u. Der Verlauf wird durch ein Polynom 6. Grades dargestellt. Das Polynom ist in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (60 μm) normiert.

4.2.3.2.2 Papiere SB3-G1 und -G2 (58 g/m²)

Bei den Papieren SB3-G1 und -G2 handelt es sich um Muster von Rand (-G1) und Mitte (-G2) derselben Papierbahn. Die Frage ist, ob in den z-Profilen Unterschiede in Abhängigkeit von der Position auf der Papierbahn festzustellen sind. Die Proben SB3-G1 (56,3 µm) und -G2 (57,0 µm) haben geringfügig abweichenden Dicken. Die Einbettung erfolgte mittels Vorrichtung 2. Die Einteilung der Probenblätter erfolgte in einem Raster mit 20 mm Kantenlänge (s. Kap. 4.1.1.1.1). Für die Analysen wird das beschleunigte GC-Ofenprogramm (E) genutzt, bei dem der Styrol-Peak im Bereich der Aufheizrate von 10 °C/min liegt (Kap. 4.1.2.2.1). Das verwendete Splitverhältnis beträgt 100:1.

Die z-Profile der Papiere SB3-G1 (Rand, rote Linien) und -G2 (Mitte, blaue Linien) weisen an der Oberfläche sehr hohe SB-Gehalte auf (Abb. 102 und 103). Die Werte an der Oberfläche liegen am Rand der Papierbahn (SB3-G1) bei 27,9–34,8 % und fallen von der Oberseite zur Blattmitte annähernd linear. Ab rund 20 µm flacht der Verlauf ab und erreicht bei knapp 30 µm ein gleichbleibend niedriges Niveau. Die SB-Gehalte von SB3-G2, also in der Mitte der Papierbahn, liegen an der Oberfläche der Oberseite bei 21,3–28,5 %. Die SB-Gehalte fallen im oberflächennahen Bereich zunächst langsamer und dann fast linear bis zu einer Tiefe von 25 µm auf einen Wert von 3,5 % SB-Latex. Ab hier flacht der Verlauf ab und nähert sich ab 35 µm sehr niedrigen SB-Gehalten an.

Die z-Profile von SB3-G1 und -G2 werden in Abbildung 103 jeweils durch Polynome sechsten Grades dargestellt und verglichen. Im mittleren Bereich des z-Profiles liegen die SB-Gehalte von Papier SB3-G2 (Mitte) über den Werten des Papiers SB3-G1 (Rand). Die Polynome in Abb. 103 suggerieren einen größeren Abstand als die Darstellung der einzelnen Profile der Serien (Abb. 102). Insgesamt können aber Unterschiede in den Gehalten an der Oberfläche und den Verläufen der z-Profile in den oberflächennahen Schichten festgestellt werden. Auffällig ist der eher unruhige Verlauf der SB-Gehalte bei Schnittserie SB3-G2-A14o (Mitte) im Bereich 10–20 µm.

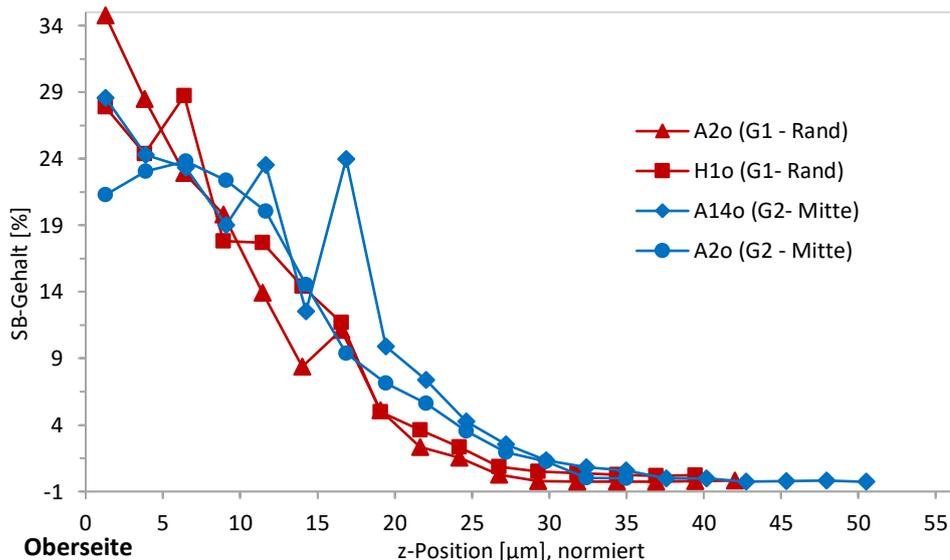


Abbildung 102: SB-Gehalte in z-Profilen von je zwei Schnittserien der Papiere SB3-G1 und -G2. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist an der Oberseite. Die Verläufe der Serien vom Rand der Papierbahn SB3-G1-A2o und -H1o sind durch rote, bei den Serien aus der Mitte der Papierbahn SB3-G2-A2o und -A14o durch blaue Linien gekennzeichnet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (56/57 µm) normiert.

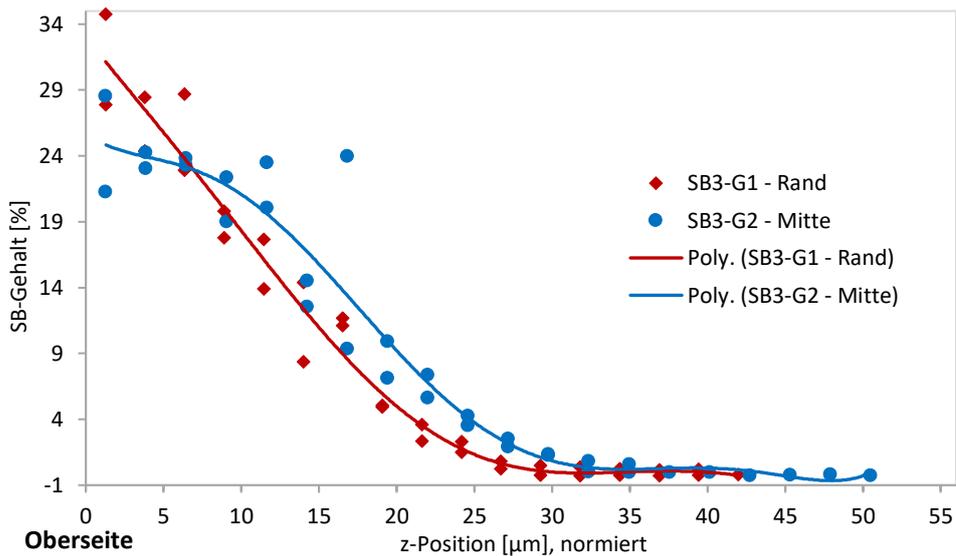


Abbildung 103: SB-Gehalte in z-Profilen des Papiers von Rand (SB3-G1, rot) und der Mitte der Papierbahn (SB3-G2, blau). Die Verläufe werden durch ein Polynom 6. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (56/57 µm) normiert.

4.2.3.2.3 Vergleich der Papiere SB3-F1, -G1 und -G2 (58 g/m²)

Trotz abweichender Dicken ist ein direkter Vergleich von SB3-F1 (60,6 µm) mit SB3-G1 (56,3 µm) und SB3-G2 (57,0 µm) sinnvoll. Die z-Profile der beiden Papiere SB3-F1 und SB3-G1/-G2 zeigen, dass die Streichfarbe, beziehungsweise der Bindemittelanteil, sehr weit in die Papiere eindringt (Abb. 104). Die SB-Gehalte sind jeweils an der Oberfläche sehr hoch. Bei Papier SB3-F1 (grün) liegen sie an der Oberfläche bei 22,8–28,7 %. Die SB-Gehalte nehmen zunächst langsam und ab 4 µm bis etwa 20 µm fast linear ab. Danach flacht der Verlauf ab und erreicht ab 45 µm ein gleichbleibend niedriges Niveau.

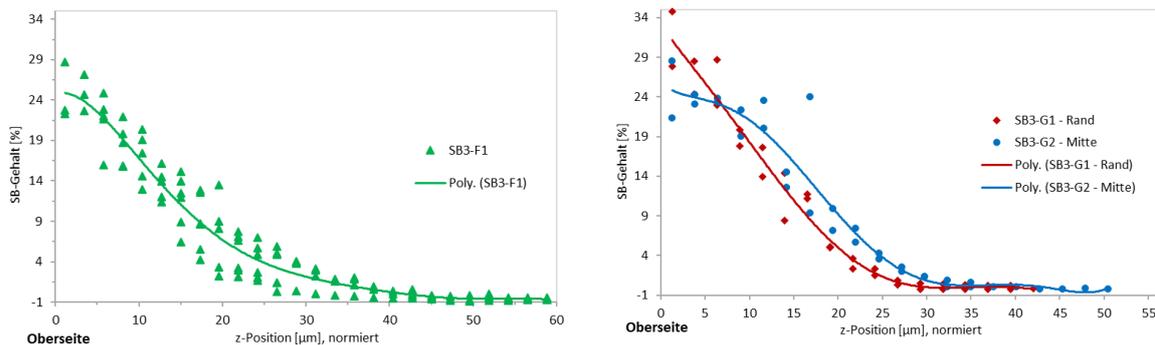


Abbildung 104: SB-Gehalte in z-Profilen des Papiers SB3-F1 und der Papierproben von Rand (SB3-G1, rot) und der Mitte der Papierbahn (SB3-G2, blau). Die Verläufe werden durch Polynome 6. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke normiert.

Die oberflächlichen SB-Gehalte der Papierbahn vom Rand (SB3-G1) sind im Vergleich zur Mitte (SB3-G2) derselben Bahn aber auch im Vergleich zum Papier SB3-F1 mit 27,9–34,8 % am höchsten. Die Werte fallen bei SB3-G1 unmittelbar mit linearem Verlauf bis etwa 20 µm Tiefe, in der der Verlauf abflacht. Bei rund 30 µm wird ein gleichbleibendes Niveau geringer SB-Gehalte erreicht. An der Oberfläche der Mitte der Papierbahn (SB3-G2) sind die SB-Gehalte bei 21,3–28,5 % ähnlich wie bei SB3-F1.

Bei Papier SB3-F1 liegen die SB-Gehalte zwar an der Oberfläche auf gleichem Niveau wie bei Papier SB3-G2, der SB-Gradient ist bei SB3-F1 aber insgesamt flacher und es werden erst bei einer Tiefe von 45 μm sehr niedrige Gehalte ermittelt. Die Streichfarbe dringt bei Papier SB3-F1 offensichtlich insgesamt weiter in das Papier ein, was über den SB-Latex ermittelt werden kann.

4.2.3.2.4 Papiere SB3-H1 und -H2 (47 g/m^2)

Die Papiere SB3-H1 und -H2 sind einseitig mit einer SB-haltigen Streichfarbe gestrichen und weisen eine Grammatur von 47 g/m^2 auf. Die Probendicken variieren zwischen beiden Papieren geringfügig. Bei SB3-H1 liegt die durchschnittlich gemessene Dicke bei 47,1 μm (Bogen 1) und 47,2 μm (Bogen 2). Bei SB3-H2 werden durchschnittlich 46,5 μm (Bogen 1) und 47,3 μm (Bogen 2) gemessen. Die Standardabweichung liegt bei SB3-H1 bei 0,9 μm , bei SB3-H2 bei 1,1 μm . Die Papiere unterscheiden sich in der Verfahrensweise der Strichapplikation.

Die Einbettung in Eis erfolgte überwiegend mittels Vorrichtung 2. Für die Analysen werden die Splitverhältnisse 50:1 mit GC-Ofenprogramm D, sowie 75:1 und 100:1 mit GC-Ofenprogramm E genutzt (Kap. 4.1.2.2.1), was sich aber nicht auf die z-Profile auswirkt (Anhang, Abb. 134).

Das Papier SB3-H1 zeigt hohe SB-Gehalte von 26,7–28,9 % an der Oberseite (Abb. 105). Die Werte fallen von der Oberfläche zur Blattmitte zunächst deutlich. Im Bereich 15–35 μm sinken die SB-Gehalte zunehmend langsamer und erreichen bei rund 35 μm sehr geringe Werte von durchschnittlich 0,15 %. Hier liegt die Hälfte der Werte im negativen Bereich.

Bei dem Papier SB3-H2 beginnen alle Schnittserien an der Oberseite. Die SB-Gehalte liegen an der Oberseite bei 24,1–33,2 %, wobei die meisten Werte zwischen 24,1–29,2 % liegen (Abb. 106). Im Bereich von der Oberfläche zur Blattmitte fallen die SB-Gehalte stetig bis auf 8,4–10,6 % bei rund 20 μm , dort flacht der Verlauf ab. Bei 32 μm werden noch 2,5 % SB-Latex quantifiziert und erst nach 40 μm wird ein SB-Gehalt von 0,5 % erreicht. Zur Unterseite des Blattes ist also nur eine sehr dünne Schicht nicht vom Streichmittel imprägniert.

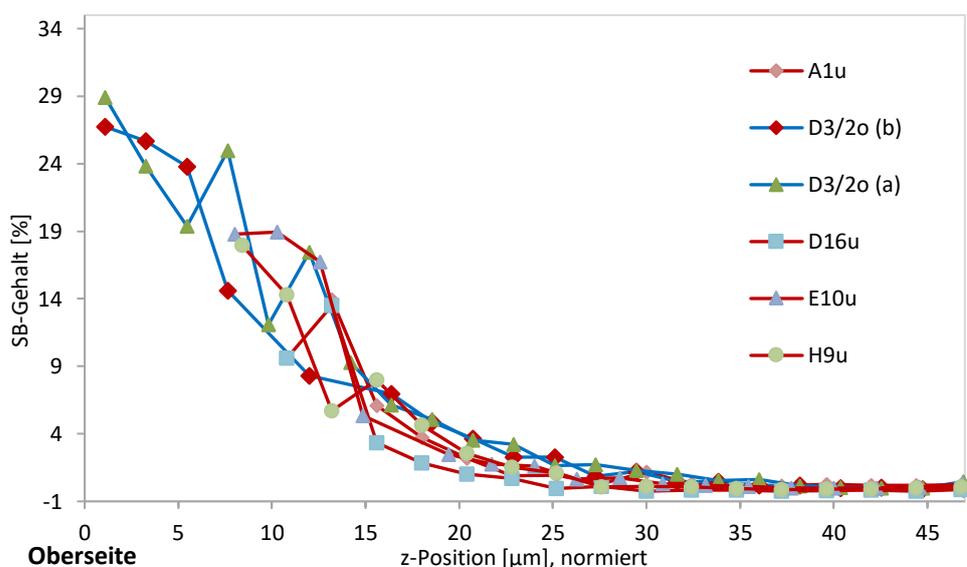


Abbildung 105: SB-Gehalte in z-Profilen von Schnittserien des Papiers SB3-H1. Die Schnittserien D3/2o (a) und D3/2o (b) mit Schnittbeginn an der Oberseite sind durch blaue Linien, die Verläufe der Serien A1u, D16u, E10u und H9u mit Schnittbeginn auf der Unterseite sind durch rote Linien gekennzeichnet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (47 μm) normiert.

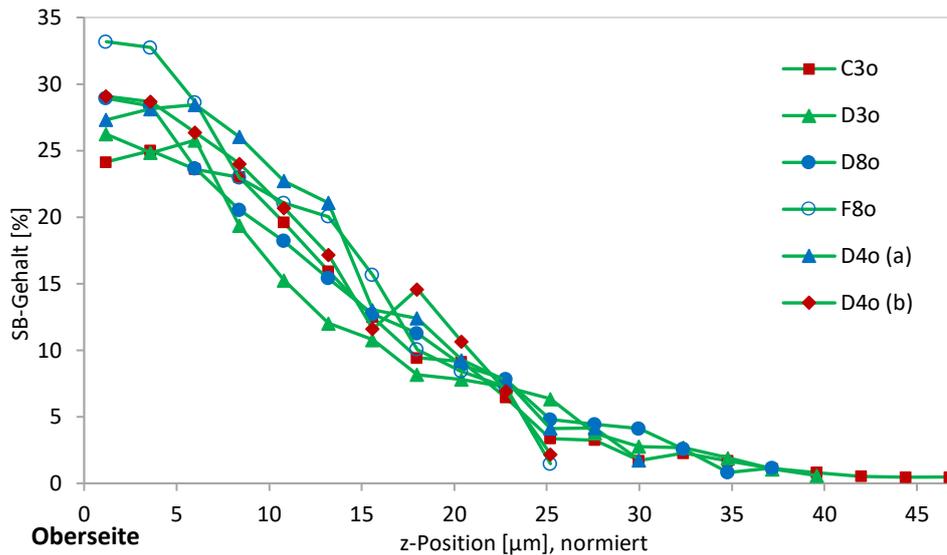


Abbildung 106: SB-Gehalte in z-Profilen des Papiers SB3-H2. Der Schnittbeginn der Schnittserien C3o, D3o, D8o, F8o, D4o (a) und D4 (b) ist an der Oberseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (47 µm) normiert.

Im Vergleich der beiden Papiere sind die quantifizierten SB-Gehalte direkt an der Oberseite annähernd gleich und liegen durchschnittlich bei 27,8 % (SB3-H1) und 28,1 % (SB3-H2). Bei Papier SB3-H1 (rot, Abb. 107) fallen die Werte von der Oberseite zur Blattmitte in nahezu linearen Verlauf. Ab 15 µm erfolgt eine verlangsamt Abnahme und erreicht bereits bei rund 25–30 µm ein sehr niedriges Niveau. Dagegen liegt der SB-Gehalt bei Papier SB3-H2 (grün, Abb. 107) in den ersten 1–4 µm bei etwa 28 %. Erst danach fallen die Werte nahezu linear bis rund 20 µm auf durchschnittlich 9,2 %. In der gleichen Tiefe liegt bei SB3-H1 der Wert bei 2,6 %. Im Bereich von 20–35 µm erfolgt eine weitere geringere Abnahme der SB-Gehalte. Danach bleibt der Gehalt konstant und beträgt lediglich 0,5 %. Das bedeutet, dass sich die z-Profile der Papiere deutlich voneinander unterscheiden. Die SB-Gehalte von Papier SB3-H2 liegen bereits nach den ersten Schnitten über den Werten von SB3-H1. Die Verläufe sind zwischen 5 µm und 25 µm fast parallel. Bei dem Papier SB3-H1 (rot) ist bei 50 % der Blattdicke nur noch ein SB-Gehalt von max. 3,2 % bzw. durchschnittlich 1,7 % zu ermitteln, bei Papier SB3-H2 (grün) liegt der SB-Gehalt an dieser Stelle mit durchschnittlich 7,2 % mehr als doppelt so hoch.

So ist bei den Papieren trotz geänderter Produktionsparameter der SB-Gehalt an der Oberfläche etwa gleich. Bei SB3-H2 bleibt er jedoch in den ersten Mikrometern auf diesem hohen Niveau. Insgesamt penetriert die Streichfarbe in größeren Mengen in das Papier SB3-H1 ein. Die Penetrationstiefe ist so hoch, dass erst kurz vor der Blattunterseite niedrige Werte erreicht werden.

Prinzipiell ist es das Ziel, bei der Probenpräparation Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite und der Unterseite des Papiers zu erstellen. Bei den beidseitig gestrichenen Papieren mit den SB-Latices SB1 und SB2 ist die Präparation von beiden Seiten durchgeführt worden (s. Kap. 4.2.1 und 4.2.2). Dabei zeigt sich in den z-Profilen, dass der Präparationsbeginn keinen erkennbaren Einfluss auf die z-Profile hat.

Bei Papieren wie SB3-H1 und -H2, die mit einer latexhaltigen Streichfarbe eine einseitige Beschichtung erhalten haben, funktionierte die Präparation mit Schnittbeginn auf der Oberseite erheblich besser als von der Unterseite.

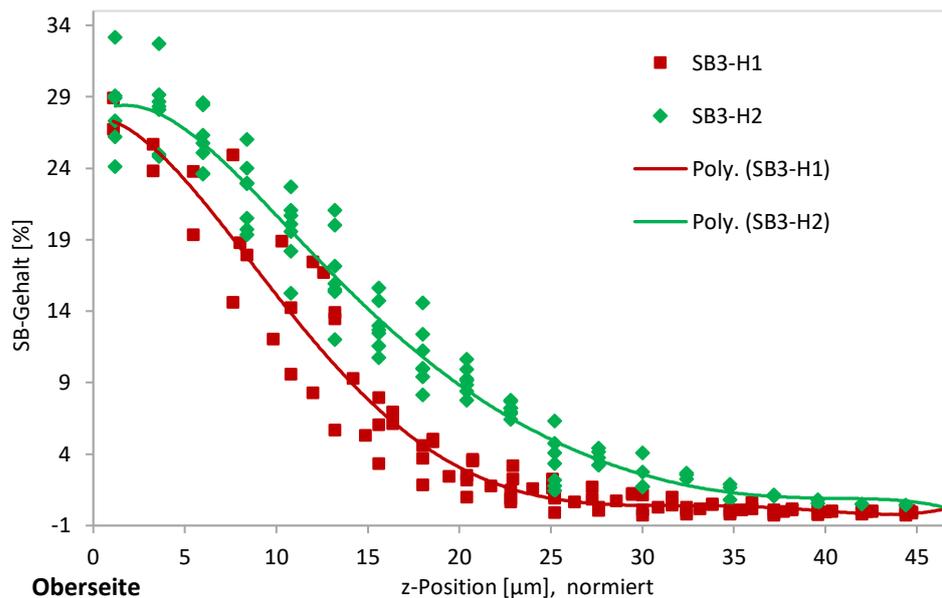


Abbildung 107: SB-Gehalte in z-Profilen der Papiere SB3-H1 und -H2. Die Verläufe werden durch ein Polynom 6. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (47 µm) normiert.

Grund für dieses Verhalten bei der Präparation dürften die sehr hohen SB-Gehalte der Beschichtung sein. Denn für den Schnittbeginn auf der Unterseite muss die beschichtete Seite nach der Eis-Einbettung auf den Holzklötz aufgefroren werden. Die SB-Beschichtung mit sehr hohen SB-Gehalten führt an der Oberseite zu einer eher hydrophoben Oberfläche (Kap. 2.4.2.2.5), welche die Haftung reduziert. Geringere SB-Gehalte führen, wie bei den beidseitig gestrichenen Papieren mit den SB-Latices SB1 und SB2 (s. Kap. 4.2.1 und 4.2.2), zu weniger Störungen. Da der Präparationsbeginn bei den beidseitig gestrichenen Papieren keinen Einfluss auf die z-Profile hat, kann davon ausgegangen werden, dass dies auch hier der Fall ist und daher eine Präparation mit Schnittbeginn an der Oberseite ausreichend ist.

4.2.3.2.5 Papiere SB3-J1 und -J2 (47 g/m²)

Die Muster der Papiere SB3-J1 und -J2 mit 47 g/m² stammen vom Rand (-J1) und der Mitte (-J2) der Papierbahn. Die Proben weisen eine sehr ähnliche gemessene Dicke von 43,3 µm (-J1) und 43,4 µm (-J2) auf. Die Eis-Einbettung erfolgte ausschließlich mittels Vorrichtung 2.

Auch in den z-Profilen sind sie sehr ähnlich (Abb. 108). Bei beiden Papieren liegen die SB-Gehalte an der Oberfläche der Oberseite bei rund 20,6–21,8 %. Bis zu einer Tiefe von etwa 10 µm bleiben die Werte zunächst auf einem sehr hohen Niveau und fallen dann erst ab rund 10 µm steil ab. Bei 20 µm sind die Gehalte bereits auf 1,7–4,0 % und bei 25 µm auf 0,3–0,9 % gesunken und es wird ein sehr niedriges Niveau erreicht.

Die beiden Schnittserien A1o und A2o (SB3-J2) aus der Mitte der Papierbahn (Abb. 108, rot) stammen aus benachbarten Quadranten des Papierbogens. Sie zeigen beide an der Oberfläche einen etwas höheren SB-Gehalt als beim zweiten Schnitt, gefolgt von einem Anstieg um 2,5–3,5 Prozentpunkte. Bei der Schnittserie der Randbahn (SB3-J1, blau) wird dagegen beim zweiten Schnitt der höchste SB-Gehalt ermittelt.

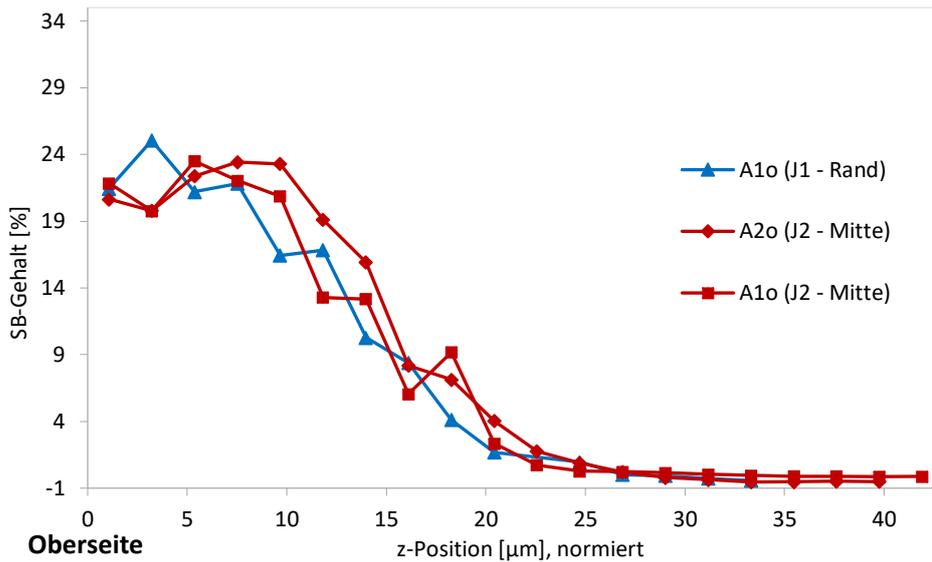


Abbildung 108: SB-Gehalte in z-Profilen von Schnittserien der Papiere SB3-J1 und -J2. Schnittbeginn der dargestellten Schnittserien ist an der Oberseite. Die Verläufe der Serie SB3-J1-A1o vom Rand der Papierbahn sind durch blaue, bei den Serien SB3-J2-A2o und -A1o aus der Mitte der Papierbahn durch rote Linien gekennzeichnet. Die z-Position ist auf die Papierdicke (43 µm) normiert.

4.2.3.2.6 Vergleich der Papiere SB3-H und -J (47 g/m²)

Die Papiere SB3-H1 und -H2, SB3-J1 und -J2 weisen mit etwa 47 µm (H1, H2) und 43 µm (J1, J2) etwas unterschiedliche Dicken auf. Bei der Präparation wirkt sich dies in maximal zwei Schnitten Unterschied aus. Die z-Profile der Papiere SB3-J1 und -J2 werden gemeinsam dargestellt (Abb. 109). Die Papiere SB3-H1 und -H2 sind unterschiedliche Ausführungen einer Papiersorte, bei denen die Streichparameter variiert wurden. Bei SB3-J1 und -J2 handelt es sich um Papiermuster vom Rand und der Mitte derselben Papierbahn.

Vergleicht man die Papiere SB3-H1, -H2 und -J1/J2 miteinander, so fällt zum einen der maximale SB-Gehalt an der Oberfläche auf (Abb. 109). Dieser liegt bei der Probe SB3-H1 bei 27,8 % (rot) und bei SB3-H2 bei 28,1 % (grün). Diese Gehalte liegen deutlich über denen von SB3-J1/J2 mit 21,3 % (blau). Bei SB3-J1/J2 bleibt dieses Niveau an der Oberseite für rund 10 µm erhalten, der Verlauf ist dann aber steiler als bei den anderen beiden Papieren. In der zweiten Blatthälfte ist der Verlauf bei SB3-H1 und -J1/J2 ähnlich und bei beiden Papieren sind die SB-Gehalte auf niedrigem Niveau. Insgesamt liegen die ermittelten SB-Gehalte bei SB3-H2 über den gesamten Querschnitt oberhalb der SB-Gehalte der Papiere SB3-H1 und SB3-J1/J2.

Die Verläufe der z-Profile zeigen, dass neben variierten Streichparametern möglicherweise auch Unterschiede der Papierstruktur zu unterschiedlichen z-Profilen an der Oberfläche und über den Querschnitt führen können. Zwischen den Papieren SB3-H (H1, H2) und SB3-J (J1, -J2) besteht ein Unterschied in der Papierdicke bei gleicher Grammat. Ob das geringere spezifische Volumen bei SB3-J1/J2 allein dazu führt, dass im Vergleich zu den Papieren SB3-H1 und -H2 die SB-Gehalte bei dem Papier SB3-J1/J2 an der Oberfläche niedriger sind und im Bereich bis 10 µm auf einem hohen Niveau bleiben, oder ob andere Faktoren die z-Profile ebenfalls beeinflussen, kann nicht geklärt werden. Jedenfalls führt die Modifikation der Streichparameter bei SB3-H2 zu einer deutlich stärkeren Penetration der Streichfarbe, wobei die mittleren Gehalte an der Oberfläche bei SB3-H1 und -H2 mit 27,8 % (SB3-H1) und 28,1 % (SB3-H2) auf gleichem Niveau liegen.

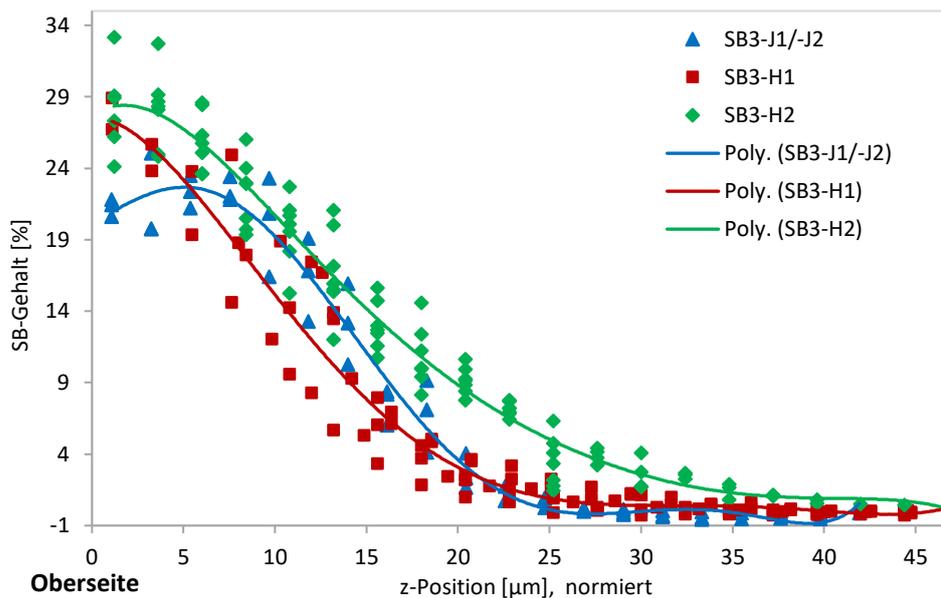


Abbildung 109: SB-Gehalte in z-Profilen der Papiere SB3-H1, -H2 und der Papierproben von Rand/Mitte (SB3-J1/-J2, blau) der Papierbahn. Die Verläufe werden durch ein Polynom 6. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf die Papierdicke normiert.

4.2.4 Z-Profile von Styrol-Butadien-Latex SB4

Bei dem einseitig gestrichenen Faltschachtelkarton SB4-K1 werden die Gradienten des SB-Latex SB4 untersucht. Die weitere Zusammensetzung der Streichfarbe ist nicht bekannt. Der gestrichene Karton SB4-K1 weist bei den beiden untersuchten Bögen eine Grammatur von 300 g/m^2 und eine Dicke von $387,5 \pm 2,6 \text{ µm}$ und $386,5 \pm 3,1 \text{ µm}$ auf. Der ungestrichene Rohkarton SB4-K0 weist ein Flächengewicht von 296 g/m^2 auf. Die SEM-Aufnahme des Kartonquerschnitts bestätigt, dass der Karton SB4-K1 aus mehreren Lagen besteht (Abb. 114).

4.2.4.1 Kalibrierungen

Die Kalibrierreihe SB4-K0_Kal_A enthält den SB-Latex 4 in Gehalten von 0,13 % bis 12 % und basiert auf dem Rohkarton SB4-K0 (Kap. 4.1.2.1.1). Die Analysen werden mit einem Splitverhältnis 75:1 und dem GC-Ofenprogramm E mit einer Laufzeit von 25 min durchgeführt. Die SB-Gehalte werden über die Ionen m/z 104, 78, 51 und 50 des Styrols bestimmt.

Bei der Quantifizierung der ersten Schnittserie werden im Bereich des Strichs SB-Gehalte über 12 % ermittelt. Sie liegen damit außerhalb des Kalibrierbereichs der Kalibrierreihe SB4-K0_Kal_A. Die zweite Kalibrierreihe SB4-K0_Kal_B mit SB-Gehalten von 0,67 % bis 16 % erfüllt die Anforderungen an den Kalibrierbereich. Beide Kalibrierreihen erreichen eine gute Korrelation von SB-Gehalt und Peakfläche (Abb. 110, Tab. 30).

Die normierten Peakflächen des Styrol-Peaks (Ion m/z 104) der Null-Kalibrierproben SB4-K0_Kal_B-0 liegen bei 60 % der Peakfläche der kleinsten Kalibrierprobe SB4-K0_Kal_B-1 mit 0,67 % SB-Latex 4. Dies bedeutet, dass auch im ungestrichenen Rohkarton bereits SB-Latex vorhanden ist. Durch die Schwankung im Rohkarton können also auch hier in Bereichen mit geringeren SB-Gehalt rechnerisch negative Werte für SB-Latex SB4 ermittelt werden.

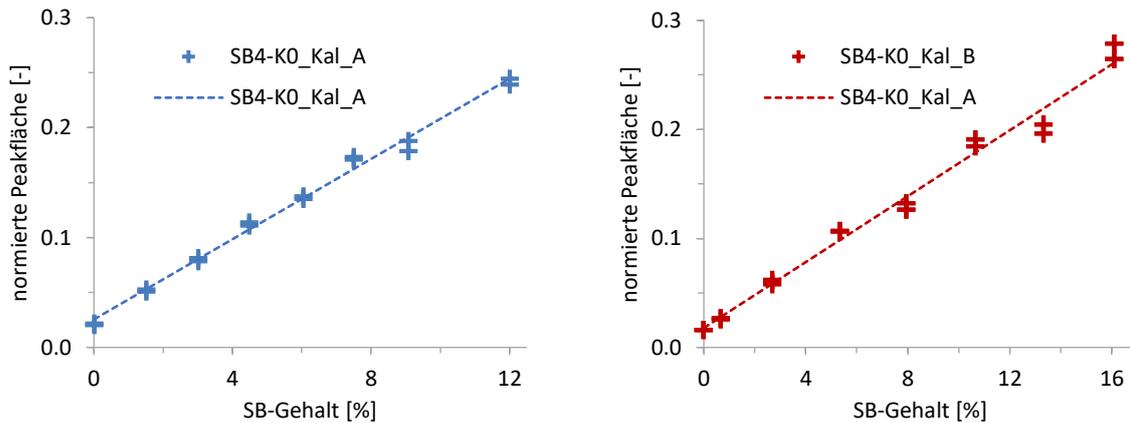


Abbildung 110: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe SB4-KO_Kal_A (links) und SB4-KO_Kal_B (rechts) für die Quantifizierung von Schnittserien von SB4-K1. Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 30 gelistet. Die dargestellten Peakflächen sind Mittelwerte der vier Ionen des Styrol-Peaks (Ion m/z 104, 78, 51 und 50) und sind jeweils über die Summe der Peakflächen normiert.

Tabelle 30: Funktionen der Regressionsgeraden der in Abb. 107 dargestellten Kalibrierreihen SB4-KO_Kal_A und SB4-KO_Kal_B für SB-Latex SB4 auf Basis des Rohkartons SB4-KO (Daten im Anhang, Tab. 48)

| Kalibrierreihe | Regressionsgerade $y = m \cdot x + b$ | Bestimmtheitsmaß R^2 |
|----------------------------|--|---------------------------|
| SB4-KO_Kal_A ¹⁾ | $y = 0.0183x + 0.0255$ | 0.9934 |
| SB4-KO_Kal_B ²⁾ | $y = 0.0151x + 0.0178$ | 0.9864 |

¹⁾ Doppelbestimmung; ²⁾ 4-Fachbestimmung

Da der Rohkarton auf Altpapier basiert, ist eine Vorbelastung mit Latex aus dem Altpapier gegeben. Vermutlich enthält der für die Herstellung der Kalibrierproben verwendete Karton mehr Latex als das für den Strich eingesetzte Produkt. Dies ist oft unvermeidbar, da die Probennahme einer Referenzprobe nicht identisch zur gestrichenen Probe aus dem Produktionsprozess sein kann.

4.2.4.2 Z-Profile mit SB-Latex 4

Der einseitig gestrichene Faltschachtelkarton ist mit einem Flächengewicht von 300 g/m² und einer gemessenen Dicke von 387 µm das dickste Material, das in dieser Arbeit untersucht wird. Die Einbettung in Eis erfolgt in Vorrichtung 2.

Um die Anwesenheit der Papiermatrix besser sichtbar zu machen, werden neben dem KH-Abbauprodukt auch die Lignin-Abbauprodukte 4-(1-Propenyl)-Syringol (Ls) und Coniferylalkohol (Lg) erfasst und dargestellt (Kap. 4.1.2.2.1). Um die einwaagenormierten Peakflächen beider Pyrolyseprodukte darstellen zu können, sind sie auf 100 normiert.

4.2.4.2.1 Einseitig gestrichener Karton SB4-K1 mit 300 g/m²

Zu dem einseitig gestrichenen Karton SB4-K1 mit einer gemessenen Dicke von durchschnittlich 387 µm werden drei z-Profile ermittelt. Aufgrund der Dicke und der hohen Anzahl der Messpunkte, die sich bei einer Schnittdicke (Vorschub) von 3 µm über den gesamten Querschnitt ergeben würden, wird bei der ersten Schnittserie (A1o) mit einem Vorschub von 5 µm gearbeitet (Abb. 111, blau). Ab Schnitt 17 wird nur jeder fünfte Schnitt analysiert. Die beiden weiteren Schnittserien (A6o und A7o) werden für die bessere Auflösung bis mindestens 99 µm mit einem Vorschub von 3 µm geschnitten (Abb. 112, rot und

grün). Ab 99 μm wird der Vorschub auf 10 μm erhöht. Für die Analysen werden die Schnitte 1-33 und danach jeder vierte Schnitt ausgewählt.

An der Oberseite des Kartons werden hohe SB-Gehalte von rund 14 % ermittelt, die bis rund 13 μm ein Plateau mit Gehalten bis 15 % SB-Latex bilden (Abb. 112). Bei allen Schnittserien fallen die SB-Gehalte danach ab. Bei der Serie A6o (grün) setzt sich dieser Trend bis zur Tiefe von 30 μm fort, in der 1,5 % SB-Latex ermittelt werden, und bei rund 40 μm wird ein SB-Gehalt von 0,5 % unterschritten. Bei den anderen Serien A7o und A1o (rot, blau) fallen die SB-Gehalte bei ca. 15–18 μm auf etwa 9–10 % ab und steigen dann erneut auf 14 % bei etwa 21 μm an. Die KH-Peakflächen verlaufen gegenläufig zu den SB-Gehalten. Die KH-Peakflächen steigen ab rund 13 μm an und fallen bei rund 21 μm wieder auf null. Ab hier steigen die KH-Peakflächen bei fallenden SB-Gehalten an. Bei 40–45 μm erreichen auch die Schnittserien A7o und A1o (rot, blau) niedrige SB-Gehalte. Bei rund 45 μm werden bei allen Schnittserien nur sehr geringe SB-Gehalte ermittelt. Für den Rest des in Abbildung 112 gezeigten Querschnitts liegen erhöhte SB-Gehalte von bis zu 2 % SB-Latex vor. In der vollständigen Schnittserie A1o (SB4-K1) ist zu erkennen (Abb. 111), dass dieser SB-Gehalt von circa 2 % bis zu etwa 100 μm vorliegt. Danach geht der SB-Gehalt gegen Null.

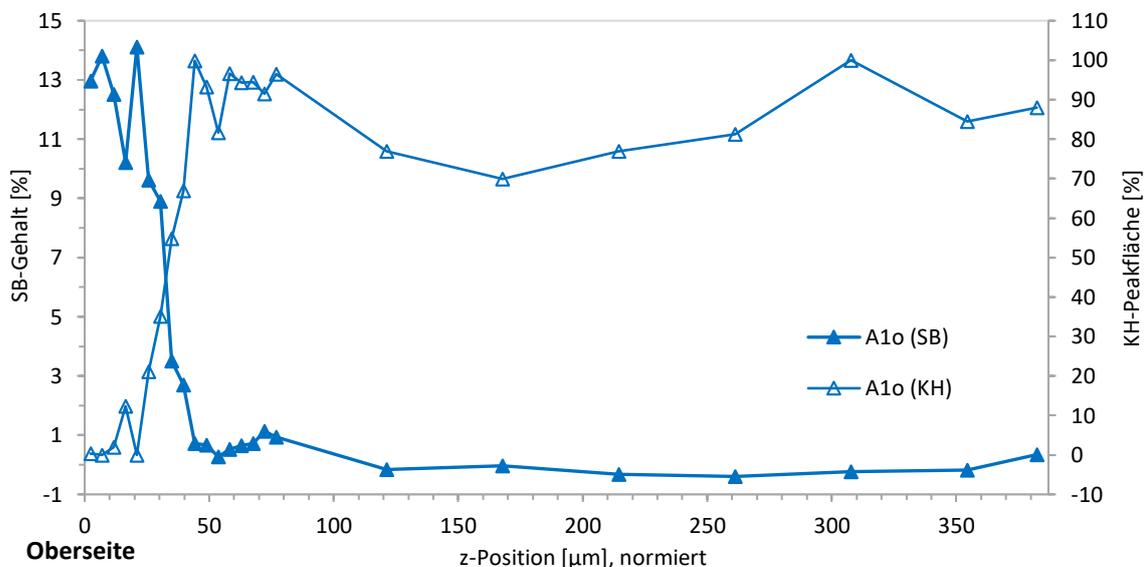


Abbildung 111: SB-Gehalte und Peakflächen des Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) im z-Profil des Kartons SB4-K1. Dargestellt sind die Verläufe der SB-Gehalte und der KH-Peakflächen für die Schnittserie von der gestrichenen Oberseite bis zur Unterseite. Die z-Position ist auf die Kartondicke (387 μm) normiert.

Im Bereich des Strichs werden bis zu einer Schnitttiefe von 13 μm keine bzw. nur geringe Peakflächen der KH-Abbauprodukte ermittelt (Abb. 112 und 113). Dies bedeutet, dass die oberflächennahen Schichten frei von Fasermaterial sind. Mit fallenden SB-Gehalten steigen gleichzeitig ab 13 μm die Peakflächen des KH-Abbauprodukts deutlich an. Nach dem Anstieg fallen die KH-Werte bei den Schnittserien A7o (rot) und A1o (blau) jedoch bei 21 μm wieder auf Null, um dann wieder zu steigen. Daher kann dies als Übergangsbereich von Strich und Fasermatrix angesehen werden, in dem Komponenten der Streichfarbe in die Fasermatrix penetrieren. Die unterschiedlichen Verläufe der z-Profile von A7o (rot) und A1o (blau) gegenüber A6o (grün) lassen sich vermutlich auch auf Ungleichmäßigkeiten beim Strich zurückführen. Dies wird auch durch die elektronenmikroskopische Aufnahme (SEM) des Karton-Querschnitts gezeigt (Abb. 114). Dies deutet auch auf einen mehrschichtigen Strichauftrag mit Vor-, Mittel- und Deckstrich hin, der bei dieser Produktart üblich ist und eine Auftragsmenge von bis zu 30–35 g/m^2 hat (Paltakari et al. 2009a; Saari 2000; Sangl et al. 2013a; Sangl 2021).

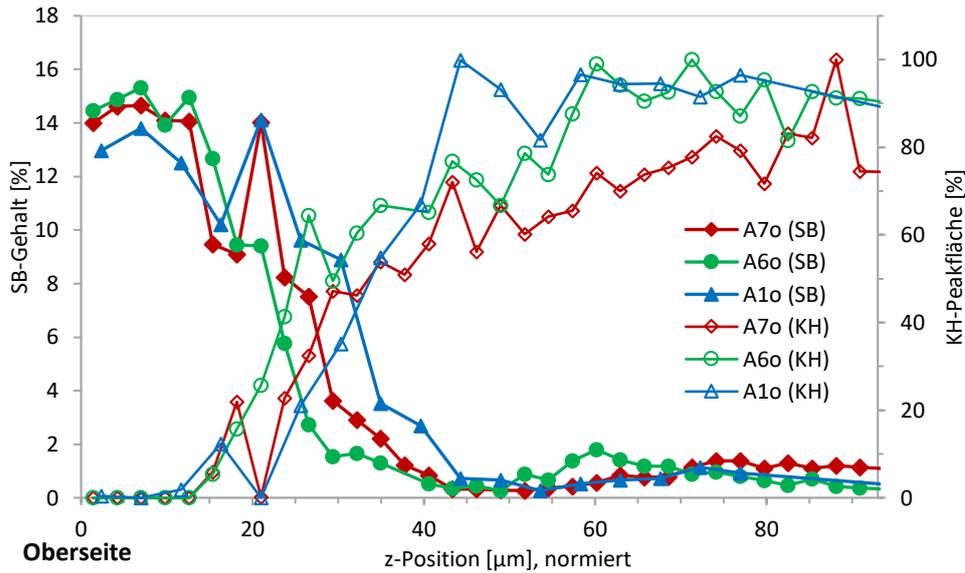


Abbildung 112: SB-Gehalte und Peakflächen des Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z -Profilen des Kartons SB4-K1. Dargestellt sind die Verläufe der SB-Gehalte und der KH-Peakflächen im Bereich von der Oberseite bis $93 \mu\text{m}$. Die z -Position ist auf die Kartondicke ($387 \mu\text{m}$) normiert.

Für die Schnittserien A6o und A7o werden in Abbildung 113 auch die Peakflächen der Lignin-Pyrolyseprodukte Ls (4-(1-Propenyl)-Syringol) und Lg (Coniferylalkohol) und die Peakflächen des KH-Abbauprodukts verglichen (s. a. Kap. 4.1.2.2.1). Die Peakflächen des Lignin-Pyrolyseprodukts Ls verhalten sich in den ersten $50 \mu\text{m}$ ähnlich wie die KH-Peakflächen (Abb. 113). In dem Bereich bis $20 \mu\text{m}$ werden keine Peakflächen des zweiten Lignin-Abbauproduktes Lg (Coniferylalkohol) ermittelt. Die Lg-Peakflächen steigen zunächst flach an, ab $40 \mu\text{m}$ (A7o) bzw. $50 \mu\text{m}$ (A6o) erfolgt dann ein steiler Anstieg.

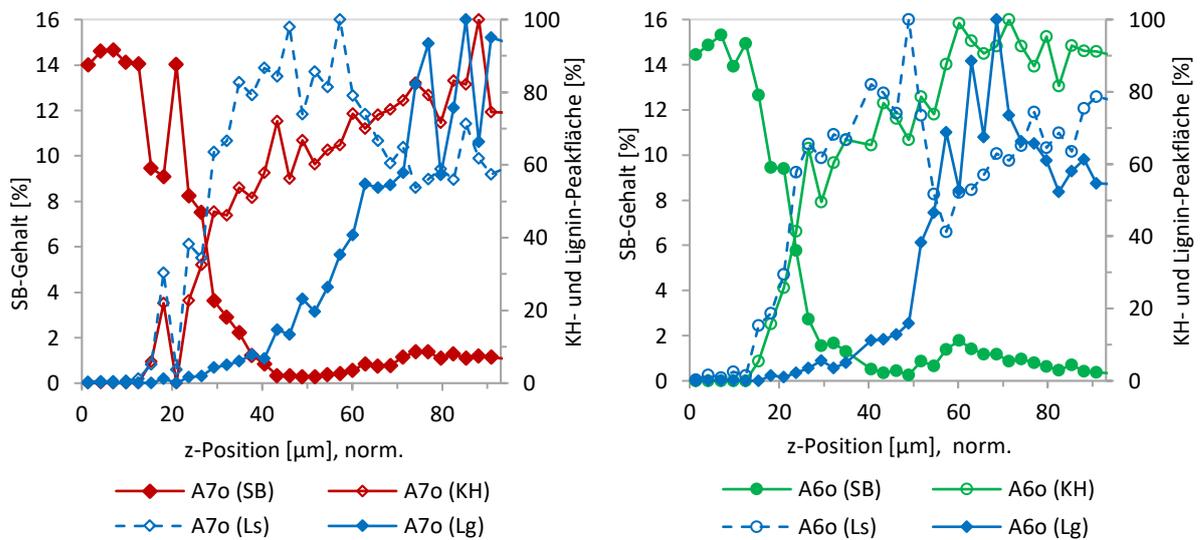


Abbildung 113: SB-Gehalte und Peakflächen des Lignin- (Ls; m/z 194; Lg; m/z 133) und Kohlenhydrat-Abbauprodukts (KH; Ion m/z 114) in z -Profilen des Kartons SB4-K1. Dargestellt sind die Verläufe für die Schnittserien A7o (links) und A6o (rechts) im Bereich von der Oberseite bis $93 \mu\text{m}$. Die z -Position ist auf die Kartondicke ($387 \mu\text{m}$) normiert.

Für die Schnittserien A6o und A7o liegen im Bereich bis rund $50\text{--}55 \mu\text{m}$ die Peakflächen des Lignin-Abbauprodukts Ls über denen des KH-Abbauprodukts (Abb. 113). Ab hier beginnt ein Bereich, in dem sich dieses Verhältnis umkehrt. Zudem steigen hier auch die Peakflächen des zweiten Lignin-

Abbauprodukt Lg (Coniferylalkohol), dessen einwaagenormierte Peakflächen bei rund 45–50 µm etwa so groß sind wie die von Ls (4-(1-Propenyl)-Syngol). Dies weist auf eine Mehrlagigkeit des Kartons und den Einsatz unterschiedlicher Rohstoffe hin. Im mittleren Bereich (45–55 µm) liegt offenbar ein Lagenwechsel vor (Abb. 113). In dem Bereich zwischen 20 µm und dem steilen Anstieg basiert der Faserstoff vermutlich überwiegend auf Laubholz, danach steigen die Nadelholzanteile im Faserstoff. Im Bereich von etwa 40–50 µm liegen die SB-Gehalte bereits auf sehr niedrigem Niveau, steigen dann aber mit dem Lagenwechsel auf bis zu 2 % SB-Latex wieder an (Abb. 113). Der eingesetzte Faserstoff in dieser Lage enthält offensichtlich bereits Anteile eines Styrol-Copolymers.

Hinweise auf eine Mehrlagigkeit des Kartons lassen sich auch in einer elektronenmikroskopischen Aufnahme des Karton-Querschnitts erkennen (Abb. 114). Ab etwa zwei Drittel der Kartondicke (258 µm), in einem Bereich von etwa 60–80 µm Richtung Unterseite ist in der Aufnahme eine weitere Lage zu erkennen, die sich Richtung Ober- und Unterseite deutlich von dem umgebenden Material abzeichnet. Das bedeutet, dass sich Richtung Unterseite eine weitere, vierte Lage anschließt.

Diese Kartonsorte besteht offensichtlich aus mindestens vier Lagen, die sich über die z-Profile und die SEM-Aufnahme ermitteln lassen. Dies deckt sich mit den Aussagen von [Saari \(2000\)](#), dass White Lined Chip Board (WLC) aus drei bis vier Lagen besteht. Da der Fokus auf der Ermittlung der Gradienten des Strichbindemittels des Strichs auf der Oberseite liegt, ist auch die Unterseite weniger intensiv untersucht worden. Anhand der Schnittserie A1o (Abb. 111, blau) wird gezeigt, dass die Präparation über den gesamten Querschnitt erfolgen kann. Mit einer höheren Auflösung im Bereich von 90 µm bis zur Unterseite könnten auch weitere Informationen gewonnen werden. Dies gilt auch für die aktuellen Schnittserien, bei denen in diesem Bereich nur jeder fünfte Schnitt bei einem Vorschub von 10 µm analysiert wurde. Für die eingehendere Untersuchung der Änderung der Zusammensetzung des Kartons und für die Ermittlung der verschiedenen Lagen hätten weitere Pyrolyseprodukte von Fasermatrix und Papieradditiven oder Zusatzstoffen, die in Altpapier vorliegen können, ermittelt werden können. Dies könnten beispielsweise Styrol-Acrylat-Bindemittel oder Leimungsmittel sein.

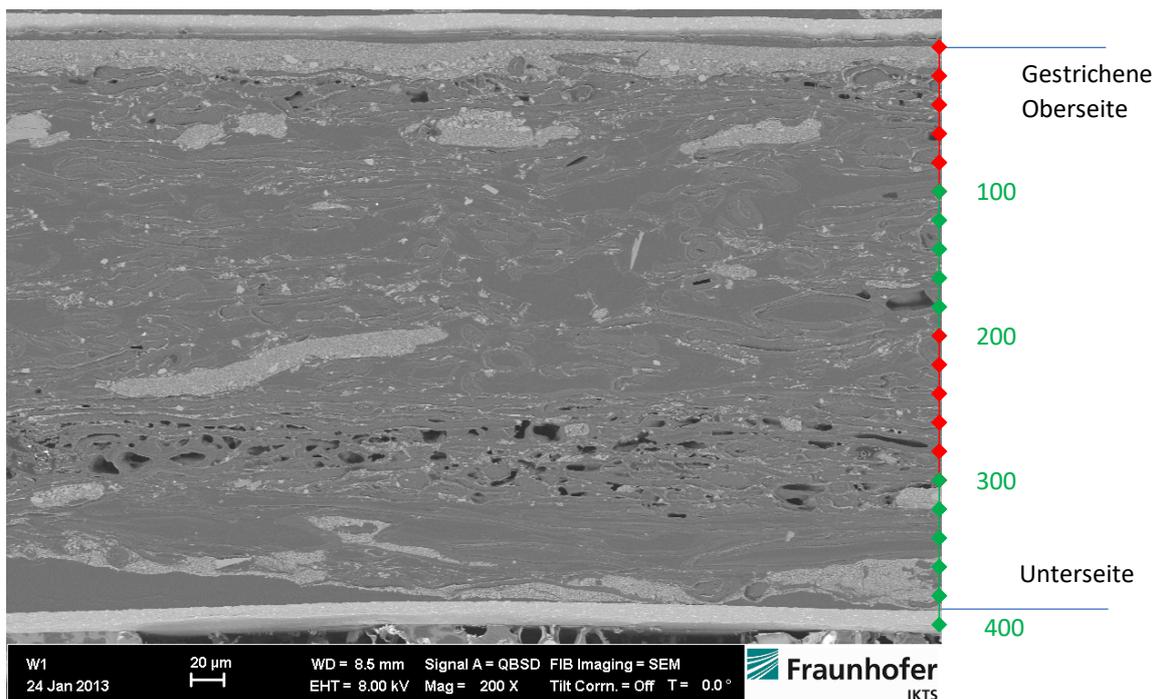


Abbildung 114: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitt des Kartons SB4-K1 ([Zelm 2013](#)). Der eingefügte Maßstab (rechts) dient nur zur Orientierung.

4.2.5 Z-Profile von Zink-Salicylat

Die Farbnehmerschichten der untersuchten Selbstdurchschreibepapiere enthalten ein Zink-Salicylat (Kap. 2.4.3.2.2). Es handelt sich bei den untersuchten Papieren (SZ-L1 und -L2) jeweils um das Mittelblatt eines mehrlagigen Durchschreibepapiers (Abb. 115). Kommt dieses Zink-Salicylat mit einer Komponente des gegenüberliegenden Papiers zusammen, erfolgt eine Farbreaktion auf der Oberseite des Durchschreibepapiers (Kap. 2.4.3.2.2 und 4.1.2.2.2).

Das Oberblatt und das Mittelblatt sind auf der Unterseite mit einer Farbbildnerschicht (CB – coated back) versehen (Abb. 115). Diese CB-Schicht enthält Mikrokapseln mit den gelösten farblosen Farbbildner (Kap. 2.4.3.2.2). Die Oberseite des Mittelblatts und des Endblatts ist mit der Farbnehmerschicht ausgestattet. Diese enthält das Zinksalicylat als Farbnehmer. Das Mittelblatt wird aufgrund seines Aufbaus mit einer Farbnehmerschicht auf der Oberseite und dem Farbbildner auf der Unterseite CFB-Papier (coated front and back) genannt (Abb. 115). Beim Beschreiben des Oberblatts wird durch den ausgeübten Druck in den CB-Seiten der gelöste noch farblose Farbbildner freigesetzt. Gelangt der Farbbildner auf die CF-Seiten des Mittel- und Endblatts, erfolgt dort die Reaktion zwischen Farbnehmer⁶⁸ und Farbbildner⁶⁸.

Die untersuchten Papiere SZ-L1 und -L2 sind die Mittelblätter (CFB) von Durchschreibepapieren. Das Rohpapier SZ-L0 ist mit einem beidseitigen Basisstrich versehen. Auf diesen Strich wird einseitig ein Strich mit dem Zink-Salicylat aufgebracht, um die Farbfunktionalität herzustellen. Dieser Strich erfolgt mit einer wässrigen Dispersion, die zu über 80 % aus der funktionellen Komponente besteht. Der Anteil von Bindemitteln ist geringer als 20 %. Die quantifizierten SZ-Gehalte stehen synonym für das eingesetzte Additiv und nicht nur für das im Additiv enthaltene Zink-Salicylat. Ziel der Untersuchung ist die Bestimmung des z-Profiles bezüglich des Zink-Salicylates. Es werden zwei Proben verglichen, die auf unterschiedliche Produktionsbedingungen zurückgehen.

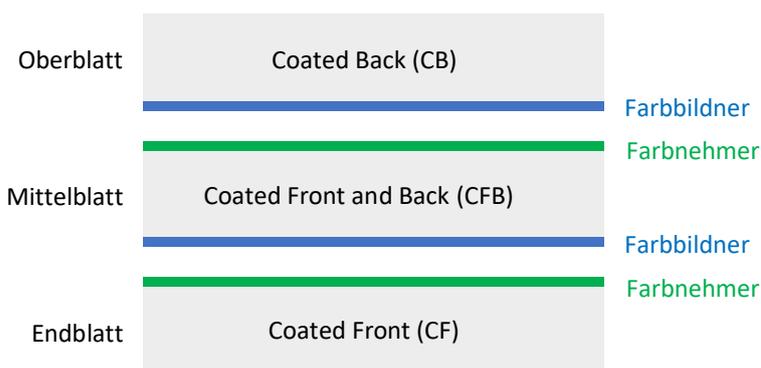


Abbildung 115: Schematischer Aufbau eines dreilagigen Selbstdurchschreibepapiers

4.2.5.1 Kalibrierungen

Die Papiere ZS-L1 und -L2 basieren auf dem Rohpapier SZ-L0. Die Kalibrierproben SZ-L0_Kal1 enthalten das Zink-Salicylat-Additiv in Gehalten von 0,02 % bis 5 % (Kap. 4.1.2.1.3).

Gemessen wird mit GC-Ofenprogramm M06 mit einer Laufzeit von 20 min (Kap. 4.1.2.2.2). Für die Quantifizierungs-Analysen werden Splitverhältnisse von 30:1 und 60:1 verwendet. Die Abbildung 116

⁶⁸ Details zur Zusammensetzung der verschiedenen enthaltenen Komponenten sind vertraulich. Die z-Profile werden nur anhand des Zink-Salicylats diskutiert.

zeigt die 8-Fachbestimmung der Kalibrierreihen der Ionen m/z 287 und 302. Die dazugehörigen Funktionen der Regressionsgeraden werden in Tabelle 31 aufgeführt.

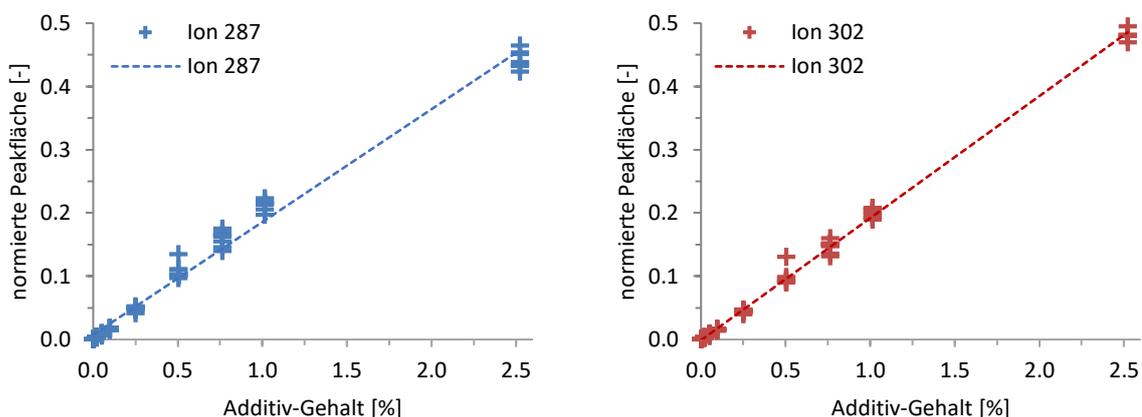


Abbildung 116: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe ZS-L0_Kal1 der Ionen m/z 287 (links) und 302 (rechts) für die Quantifizierung von Schnittserien von SZ-L1 und -L2. Die Funktionen der Regressionsgeraden sind in Tabelle 31 aufgeführt. Die dargestellten Peakflächen der Ionen m/z 287 und 302 sind jeweils über die Summe der Peakflächen der Kalibrierreihe normiert.

Tabelle 31: Funktionen der Regressionsgeraden der Ionen m/z 287 und 302 der in Abbildung 116 dargestellten Kalibrierreihen ZS-L0_Kal1 mit dem Additiv SZ auf dem Rohpapier SZ-L0

| Kalibrierreihe | Regressionsgerade $y = m \cdot x + b$ | Bestimmtheitsmaß R^2 |
|--------------------------|--|---------------------------|
| ZS-L0_Kal1 ¹⁾ | $y = 0.0183x + 0.0255$ | 0.9886 |
| ZS-L0_Kal1 ¹⁾ | $y = 0.0151x + 0.0178$ | 0.9978 |

¹⁾ 8-Fachbestimmung

4.2.5.2 Z-Profile einseitig mit Zink-Salicylat beschichteter Papiere: SZ-L1 und -L2

Bei den Papieren handelt es sich um Mittelblätter eines dreilagigen Selbstdurchschreibepapiers mit einem Flächengewicht von 75 g/m². Die ermittelte Dicke liegt bei beiden Papieren bei rund 70 µm. Das Rohpapier ZS-L0 hat einen beidseitigen Basisstrich erhalten, auf den die funktionellen Schichten für die Farbreaktionen auf der Ober- und Unterseite aufgetragen werden. Der einseitige Strich mit dem ZS-Additiv wird hier als Oberseite des Papiers bezeichnet. Bei Papier ZS-L1 handelt es sich um die Standardausführung und bei SZ-L2 um eine modifizierte Variante. Die Art der Modifikation bei SZ-L2 ist dabei vertraulich. Die Einbettung der Papiere in Eis erfolgte in der Vorrichtung 2.

4.2.5.2.1 Mittelblatt ZS-L1: einseitig mit Additiv ZS gestrichenes Papier

Das Papier ZS-L1 ist die Standardausführung des CFB-Mittelblatts eines Selbstdurchschreibepapiers mit einem Flächengewicht von 75 g/m². Die Dicke eines Blattes beträgt 69,9 µm (SD 1,3 µm). Von den sieben analysierten Schnittserien liegt der Schnittbeginn bei den drei Serien G1o, H5o und E10o auf der Oberseite (CF) und bei den vier Serien H4u, D7u, B9u und D10u auf der Unterseite (CB). Die Analyse erfolgt bei den Schnittserien H5o und E10o mit einem Split von 60:1, bei allen anderen Serien mit einem Split von 30:1.

Die z-Profile von Papier ZS-L1 zeigen an der Oberseite (CF) einen maximalen ZS-Gehalt von 1,5 % (Abb. 117). Bei den Serien G1o und H5o fehlt der erste Schnitt. Beim zweiten Schnitt der Serien G1o und H5o

liegt der SZ-Gehalt bei 1,0 %, bei Serie E10o bei 1,1 %. Die Serie E10o unterschreitet zwischen 5–9 µm die Marke von 1 %. Die ZS-Gehalte erreichen bei rund 27 µm 0,15 % und weniger. Im Bereich bis 45 µm werden die geringsten Gehalte um 0,05 % ermittelt, bevor es einen leichten Anstieg Richtung Unterseite gibt. Nahe der Unterseite liegen die ZS-Gehalte bei 0,06–0,15 %. Hier sind die Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Unterseite von besonderer Bedeutung, auch wenn ihnen an der Oberseite Schnitte fehlen. Diese Schnittserien garantieren, dass der erneute leichte Anstieg zur Unterseite kein Artefakt durch verschlepptes Additiv ist. Eine Migration des Zink-Salicylats auf die Unterseite kann zu einer Farbreaktion auf der Unterseite des Mittelblatts führen, wenn Farbbildner freigesetzt wird.

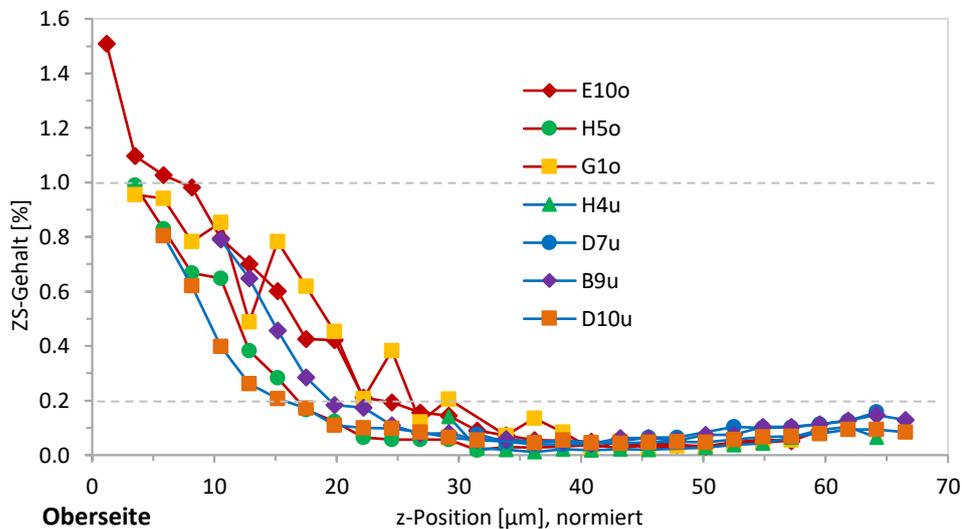


Abbildung 117: ZS-Gehalte in z-Profilen des Papiers ZS-L1. Dargestellt sind die ZS-Gehalte von drei Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite (G1o, H5o und E10o) und vier Serien mit Schnittbeginn auf der Unterseite (H4u, D7u, B9u und D10u). Die gestrichelten Linien markieren ZS-Gehalte von 0,2 % und 1,0 %. Die z-Position ist auf 70 µm normiert.

4.2.5.2.2 Mittelblatt ZS-L2: einseitig mit Additiv ZS gestrichenes Papier

Bei dem zweiten Papier SZ-L2 handelt es sich um die modifizierte Variante von SZ-L1. Das Papier weist eine Dicke von 70,2 µm (SD 1,2 µm) auf. Von den vier analysierten Schnittserien liegt der Schnittbeginn bei den Serien D12o und A3o auf der Oberseite (CF) und bei den Serien A3u und H8u auf der Unterseite (CB). Bei den Schnittserien H8u und D12o beträgt das verwendete Splitverhältnis 60:1, bei den Serien A3o und A3u beträgt es 30:1.

Die Abbildung 118 zeigt die z-Profile der vier Schnittserien. An der Oberseite wird bei einer Serie ein maximaler SZ-Gehalt von 2,1 % ermittelt. In einer Tiefe von rund 10 µm werden ZS-Gehalte von 0,7–1,2 % (Ø 1,0 %) ermittelt. Im Bereich bis 30 µm fallen die ZS-Gehalte bis auf 0,15 % und weniger ab. Zwischen 35 µm und 45 µm werden mit 0,05–0,10 % die geringsten ZS-Gehalte quantifiziert. Von hier an zeigen sich steigende Gehalte, die nahe der Unterseite im Mittel knapp 0,2 % erreichen.

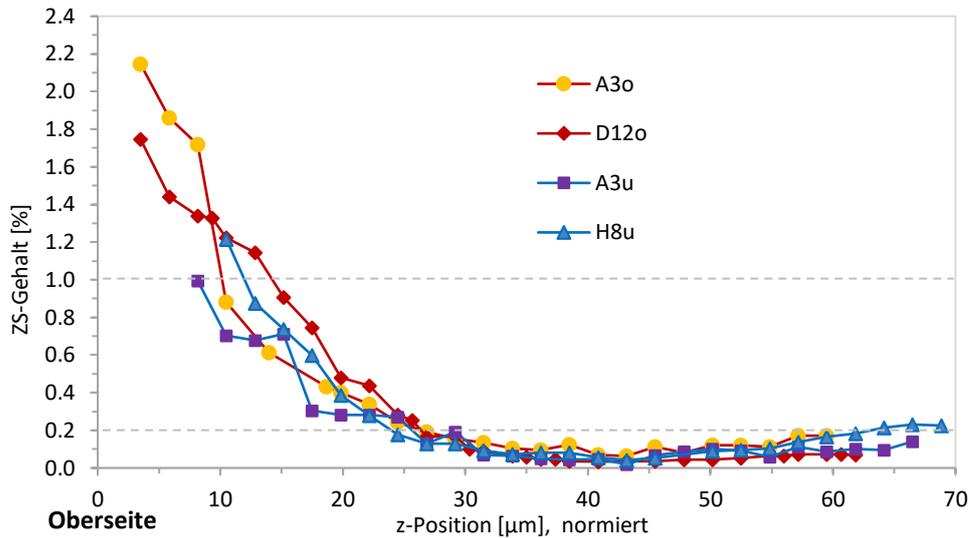


Abbildung 118: ZS-Gehalte in z-Profilen des Papiers ZS-L2. Dargestellt sind die ZS-Gehalte von zwei Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite (D12o und A3o) und zwei Serien mit Schnittbeginn auf der Unterseite (A3u und H8u). Die gestrichelten Linien markieren ZS-Gehalte von 0,2 % und 1,0 %. Die z-Position ist auf 70 µm normiert.

4.2.5.2.3 Vergleich der Papiere ZS-L1 und -L2

Der Vergleich der beiden Mittellagen-Papiere zeigt, dass bei der Standard-Mittellage auf Ober- und Unterseite geringere ZS-Gehalte quantifiziert werden als bei der modifizierten Mittellage ZS-L2 (Abb. 119). Im Bereich von 35 µm bis 45 µm liegen die Gehalte bei beiden Papieren auf ähnlich niedrigem Niveau.

Die z-Profile der einzelnen Schnittserien eines Papiers weisen zum Teil deutliche Unterschiede auf (Abb. 117 und 118). Es ist davon auszugehen, dass diese Unterschiede zu einem erheblichen Teil auf die Heterogenität des Papiers zurückzuführen sind. Ob diese Unterschiede auch das Kennzeichen einer Verfahrensweise der Streichapplikation sein können, kann nicht geklärt werden.

Von der Ober- und Unterseite bis zur Blattmitte zeigen sich grundsätzlich bei beiden Papieren ähnliche Verlaufsformen, jedoch auf unterschiedlichem Niveau (Abb. 119). Nur in der Papiermitte (35–45 µm) zeigen sich ähnliche Gehalte, die bei ZS-L2 in der Tendenz über dem Standardpapier ZS-L1 liegen. Im Bereich der Unterseite sind die Gehalte im Mittel beim modifizierten Papier im Vergleich zum Standard-Papier deutlich erhöht und erreichen bis zu 0,2 % (Abb. 120). An der Oberfläche der Oberseite sind sie rund 0,6 % höher als beim Standardpapier (Abb. 119). Es können also deutliche systematische Unterschiede zwischen den Papieren ZS-L1 und ZS-L2 festgestellt werden. Die Untersuchungen stützen die vom Hersteller beobachtete Tendenz, dass das auf der Oberseite aufgetragene ZS-Additiv auf die Unterseite migriert und sich vermutlich unter bestimmten Produktionsparametern an der Oberfläche der Unterseite anreichert. Durch die angewandte Methodik können bei den Papieren mit dem Zink-Salicylat-Strich systematische Unterschiede in den Additiv-Verteilungen zwischen verschiedenen Produktionsvarianten detektiert werden.

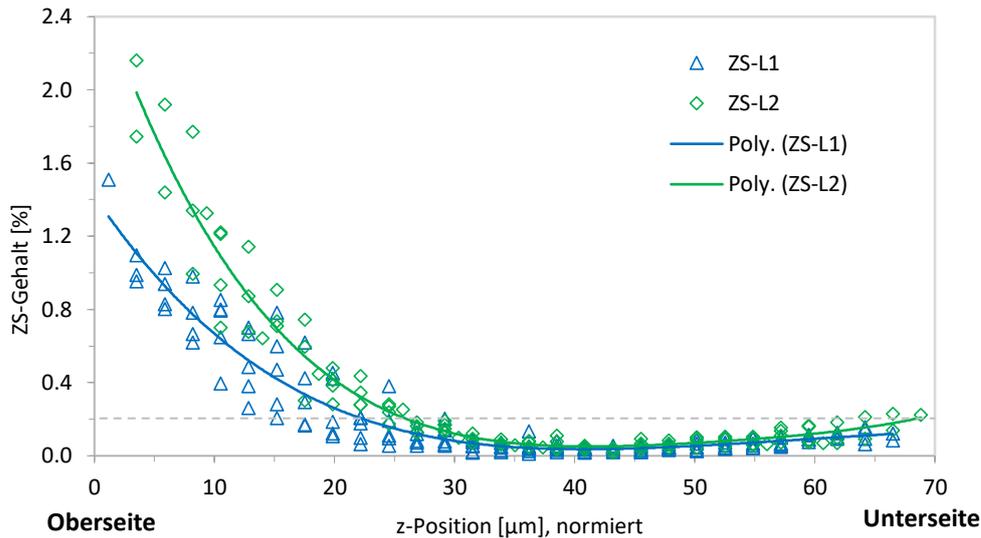


Abbildung 119: SZ-Gehalte in z-Profilen der Papiere ZS-L1 und ZS-L2 (modifiziert). Die Verläufe beider Papiere sind mit einem Polynom 4. Grades dargestellt. Die Polynome sind in Tabelle 47 (Anhang) aufgelistet. Die z-Position ist auf 70 μm normiert.

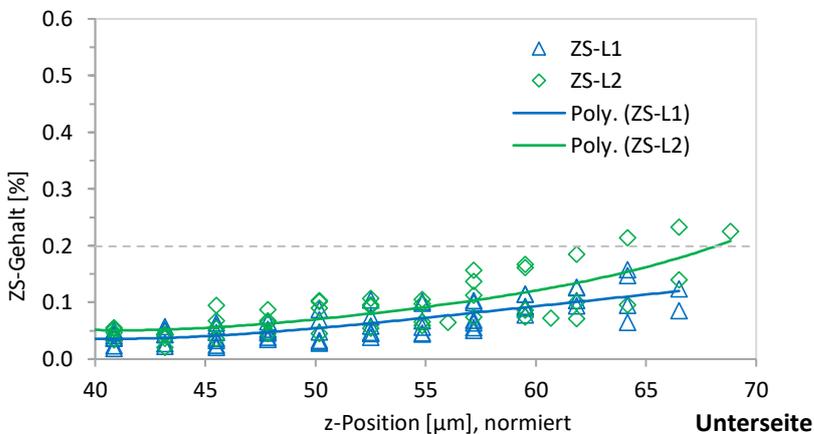


Abbildung 120: Ausschnitt der z-Profile der Papiere ZS-L1 und ZS-L2 (modifiziert) für den Bereich 40-70 μm (Abb. 119). Die Verläufe beider Papiere sind mit einem Polynom 4. Grades dargestellt (s. Abb. 119). Die z-Position ist auf 70 μm normiert.

4.2.6 Z-Profile von ASA

Das reaktive Leimungsmittel Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) wird zur Hydrophobierung eingesetzt (Kap. 2.4.2.2.3). Das Ziel, ist über die Masseleimung mit ASA die Benetzbarkeit und Saugfähigkeit des Papiers zu steuern (Gliese und Kleemann 2021). Die mit ASA geleimten Papiere ASA-M1 und -M2 kommen beispielsweise bei Service-Verpackungen (Einschlagpapier), in Verbundmaterialien oder als Tischdecken zur Anwendung.

Die Papiere ASA-M1 und -M2 haben Flächengewichte von 40 g/m² und 35 g/m² und Dicken von 69 μm und 59 μm. Das Papier ASA-M2 ist stärker geleimt als ASA-M1. Als Matrix für die Kalibrierproben werden vom Papierhersteller erzeugte ASA-freie Laborblätter ASA-M0 verwendet. Diese basieren auf dem Faserstoff, aus dem die untersuchten Produkte ASA-M1 und -M2 bestehen.

4.2.6.1 Kalibrierungen

Die hergestellten Kalibrierproben enthalten das Leimungsmittel ASA (Handelsware) in Gehalten von 0,016 % bis 0,5 % in dreizehn Kalibrierstufen (Kap. 4.1.2.1.4). Für die Quantifizierung werden von drei C18-ASA-Peaks acht Ionen-Peaks der Ionen m/z 55, 67, 181, 350 verwendet (Tab. 32). Die Quantifizierungsergebnisse werden für die Ermittlung der z-Profile gemittelt. Es wird das GC-Ofenprogramm M08 und das Splitverhältnis von 10:1 verwendet (Kap. 4.1.2.2.3).

Für die Quantifizierung von ASA in Papier ASA-M1 werden acht Kalibrierstufen von 0,05–0,4 % ASA in äquidistanter Abstufung (0,05 %) verwendet (Abb. 121, Tab. 32).

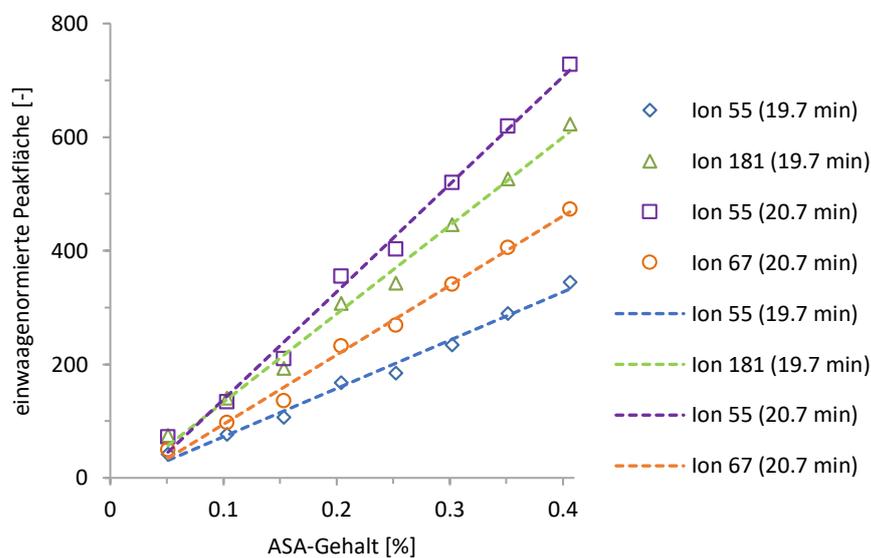


Abbildung 121: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe ASA-M0-Kal1 (0,05–0,40 %) zur Quantifizierung von ASA in Schnittserien des Papiers ASA-M1. Gemessen mit dem Standard-MS-Parameter: Gain Factor 1 (OP42249–54). Die Funktionen der linearen Regression sind in Tabelle 32 aufgelistet.

Tabelle 32: Funktionen der in den Abb. 121 und 122 dargestellten Regressionsgeraden der Kalibrierreihen ASA-M0_Kal, gemessen mit den MS-Parametern Gain Factor 1 (Standard) und Gain Factor 2 (modifiziert)

| MS-Parameter | Gain Factor: 1 ^{a)} | | Gain Factor: 2 ^{b)} | | |
|--------------------|------------------------------|--|------------------------------|--|---------------------------|
| | Ionen (RT) | Regressionsgerade $y = m \cdot x + b$ | Bestimmtheitsmaß R^2 | Regressionsgerade $y = m \cdot x + b$ | Bestimmtheitsmaß R^2 |
| Ion 55 (19.7 min) | | $y = 849,7x - 12,5$ | 0,9891 | $y = 1717,6x + 17,3$ | 0,9954 |
| Ion 181 (19.7 min) | | $y = 1555,1x - 22,3$ | 0,9926 | $y = 3236,0x + 29,6$ | 0,9959 |
| Ion 55 (20.7 min) | | $y = 1864,6x - 51,8$ | 0,9930 | $y = 3858,8x + 51,8$ | 0,9946 |
| Ion 67 (20.7 min) | | $y = 1222,2x - 27,9$ | 0,9934 | $y = 2644,2x - 5,7$ | 0,9954 |
| Ion 350 (20.7 min) | | $y = 975,1x - 28,8$ | 0,9910 | $y = 2173,0x - 3,8$ | 0,9934 |
| Ion 55 (20.8 min) | | $y = 1441,6x - 41,7$ | 0,9925 | $y = 3163,1x + 9,1$ | 0,9962 |
| Ion 67 (20.8 min) | | $y = 941,1x - 19,1$ | 0,9878 | $y = 2247,5x - 7,7$ | 0,9847 |
| Ion 350 (20.8 min) | | $y = 788,0x - 23,6$ | 0,9904 | $y = 1923,7x - 14,5$ | 0,9948 |

^{a)} OP42249– OP42254; ^{b)} OP41723– OP41730, Retentionszeiten um –0,1 min verschoben

Für die Quantifizierung der Schnittserien des Papiers ASA-M2 werden sechs Kalibrierstufen mit 0,026–0,5 % ASA verwendet, die im Bereich 0,1–0,5 % in einer äquidistanten Abstufung (0,1 %) vorliegen (Abb. 122, Tab. 32). Zur Erhöhung des Detektorsignals erfolgt die Detektion bei den Analysen des Papiers ASA-M2 mit dem Gain Factor 2 statt der Standardeinstellung Gain Factor 1 (Kap. 4.1.2.2.3). Mit den gewählten GC/MS-Parametern wird bei der Kalibrierreihe ein gute Korrelationen von ASA-Gehalten und Peakflächen erzielt (Abb. 122, Tab. 32).

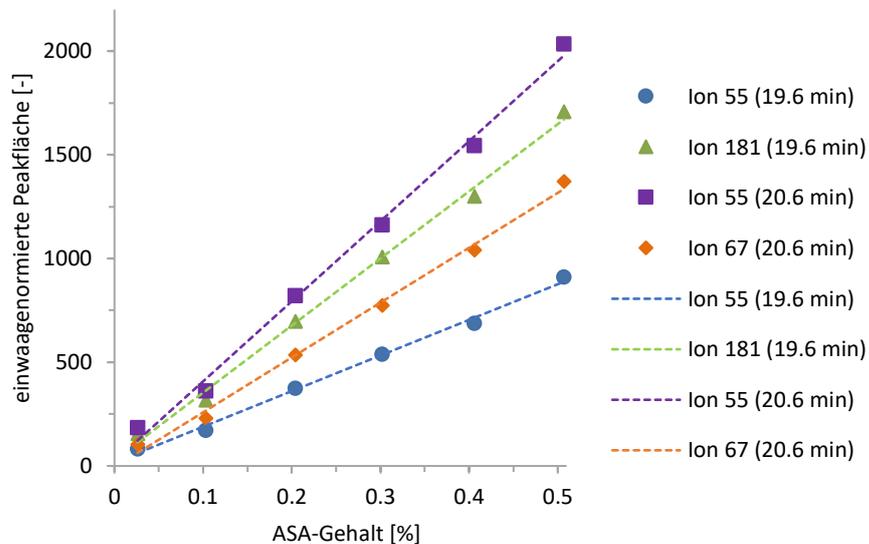


Abbildung 122: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe ASA-M0-Kal1 (0,26–0,50 %) zur Quantifizierung von ASA in Schnittserien des Papiers ASA-M2. Gemessen mit dem modifizierten MS-Parameter: Gain Factor 2 (OP41723–30); Die Funktionen der linearen Regression sind in Tabelle 32 aufgelistet.

4.2.6.2 Z-Profile ASA-geleimter Papiere

Die mit ASA geleimten Papiere ASA-M1 und -M2 haben Flächengewichte von 40 g/m² und 35 g/m². Die ermittelten Dicken liegen bei 69 µm und 59 µm. Die eingesetzte ASA-Menge ist bei Papier ASA-M2 deutlich höher als in Papier ASA-M1. Die Anwendungsfelder dieser Papiere überschneiden sich, sind aber nicht deckungsgleich. Die Präparation der Papiere gestaltet sich aufgrund der ASA-Leimung als schwierig. Die Einbettung in Eis erfolgt in der Vorrichtung 2. Wegen der hydrophobierenden Wirkung der ASA-Leimung funktioniert die Imprägnierung mit Wasser und damit die Einbettung in Eis schlechter als bei anderen Papieren. Die AKD-Leimung bei den Papieren SB1-A und -B wirkt sich aufgrund der geringeren AKD-Mengen bei der Produktion dagegen nicht so deutlich auf die Einbettung aus. Die Präparation der Schnitte erfolgt mit einer eingestellten Schnittdicke von 4 µm und 5 µm.

4.2.6.2.1 Papier ASA-M1

Das Papier ASA-M1 hat ein Flächengewicht von 40 g/m² und eine gemessene Dicke von durchschnittlich 68,6 µm (SD 1,8 µm). Der Füllstoffgehalt ist geringer als bei Papier ASA-M2. Durch einen geringeren Füllstoffgehalt hat das Papier höhere Festigkeitswerte. Daher kommt es für Anwendungen in Frage, bei denen die Festigkeiten wichtiger sind. Das Papier enthält laut Hersteller 0,25 % ASA. Bei der Schnittserie H12o (a) beträgt die eingestellte Schnittdicke 5 µm. Bei den anderen beiden Serien H12o (b) und H12u beträgt sie 4 µm. Es werden die z-Profile von Schnittserien des Papiers ASA-M1 mit Schnittbeginn an der Oberseite (H12o (a und b)) und Unterseite (H12u) ermittelt (Abb. 123). In den z-Profilen zeigt sich trotz der Schwankungen im Verlauf und unabhängig vom Schnittbeginn auf Ober- oder Unterseite des Papiers ein Ansteigen der ASA-Gehalte Richtung

Unterseite. An der Oberseite liegen die ASA-Gehalte im Durchschnitt unter 0,2 %. In den ersten 10 μm schwanken die ermittelten Werte kaum. Im Bereich der Unterseite liegen die Gehalte dagegen durchschnittlich über 0,25 %. Hier scheinen die ermittelten Werte stärker zu variieren als an der Oberseite. In der Blattmitte des Papiers werden bei allen Schnittserien circa 0,25 % ASA quantifiziert.

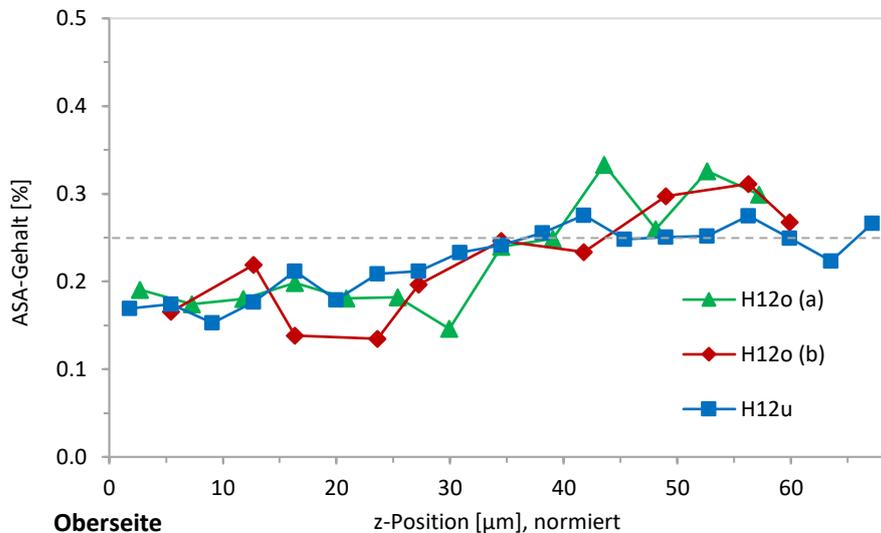


Abbildung 123: ASA-Gehalte in z-Profilen des Papiers ASA-M1. Dargestellt sind die ASA-Gehalte von drei Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite (H12o (a und b)) und auf der Unterseite (H12u). Die gestrichelte Linie markiert den ASA-Gehalt von 0,25 % (Herstellerangabe). Die z-Position ist auf die Dicke 69 μm normiert.

4.2.6.2.2 Papier ASA-M2

Das Papier ASA-M2 ist leichter und weist ein Flächengewicht von 35 g/m^2 und eine gemessene Dicke von durchschnittlich 59,3 μm (SD 1,8 μm) auf. Der Füllstoffgehalt ist bei Papier ASA-M2 höher als bei ASA-M1. Die Anwendung liegt hier eher bei Anwendungen wie Papiertischdecken, bei denen die Haptik eine Rolle spielt und Festigkeitseigenschaften nicht im Vordergrund stehen. Das Papier enthält laut Hersteller 0,35 % ASA. Die eingestellte Schnittdicke beträgt 4 μm . Die Analysen werden mit der modifizierten Detektor-Einstellung Gain Factor 2 durchgeführt.

Von dem Papier ASA-M2 werden zwei z-Profile ermittelt. Bei Schnittserie H3o ist der Schnittbeginn an der Oberseite und bei Serie E3u an der Unterseite (Abb. 124). Die z-Profile weisen unabhängig vom Schnittbeginn einen Trend mit deutlich ansteigenden ASA-Gehalte auf. An der Oberseite werden Gehalte von 0,20–0,25 % ASA ermittelt. Bis zu einer Tiefe von 10 μm liegen die ermittelten ASA-Gehalte im Schnitt unter 0,25 %. Zur Unterseite hin steigen die Werte auf über 0,35 % an. Die ASA-Gehalte liegen im Bereich der Unterseite (50–69 μm) bei 0,34–0,49 %. Die Schwankungsbreite der Werte steigt bei den Serien von der Oberseite zur Unterseite unabhängig vom Schnittbeginn an. Dies weist auf die Heterogenität des Blatts als Ursache der Schwankungen hin. In Bezug auf den unterschiedlichen Schnittbeginn der beiden Schnittserien können keine signifikanten Unterschiede in den z-Profilen ermittelt werden.

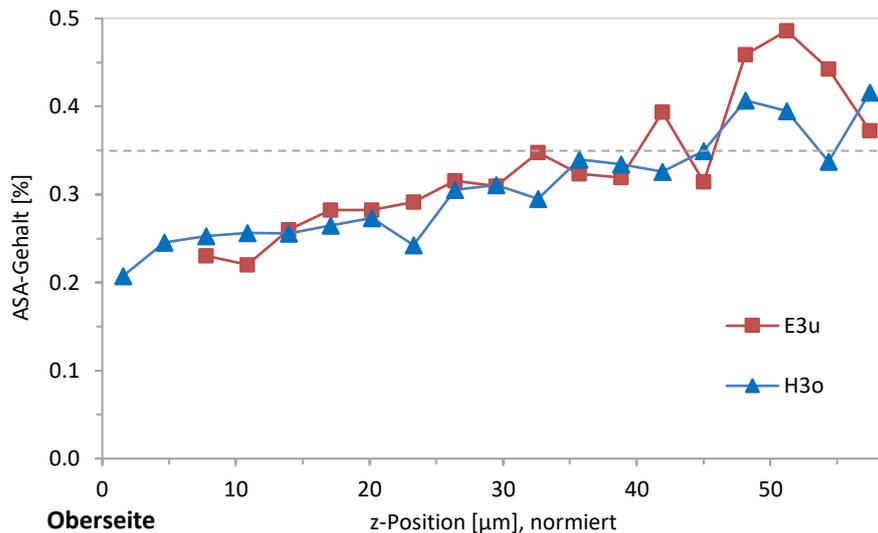


Abbildung 124: ASA-Gehalte in z-Profilen des ASA-M2. Dargestellt sind die ASA-Gehalte von zwei Schnittserien mit Schnittbeginn auf der Oberseite (H3o) und auf der Unterseite (E3u). Die gestrichelte Linie markiert den ASA-Gehalt von 0,35 % (Herstellerangabe). Die z-Position ist auf die Dicke 59 μm normiert.

4.2.6.2.3 Vergleich der Papiere ASA-M1 und M2

Die Produkte ASA-M1 und -M2 unterscheiden sich unter anderem in Blattdicke und Grammatur: 40 g/m² (69 μm) und 35 g/m² (59 μm). Die Einsatzmenge von ASA ist bei den Papieren ASA-M1 mit 0,25 % und ASA-M2 mit 0,35 % unterschiedlich hoch. Auch der Füllstoffgehalt ist bei ASA-M2 höher.

Der Vergleich der z-Profile der Papiere ASA-M1 und -M2 weist erwartungsgemäß einen deutlichen Unterschied in Bezug auf den ASA-Gehalt auf (Abb. 125). Beide Papiere weisen an der Oberseite geringere ASA-Gehalte auf als an der Unterseite. Dieser Trend zeigt sich unabhängig vom Schnittbeginn bei der Präparation der beiden Papiere. Damit kann dieser Gradient im Papier kein Artefakt der Probenpräparation sein.

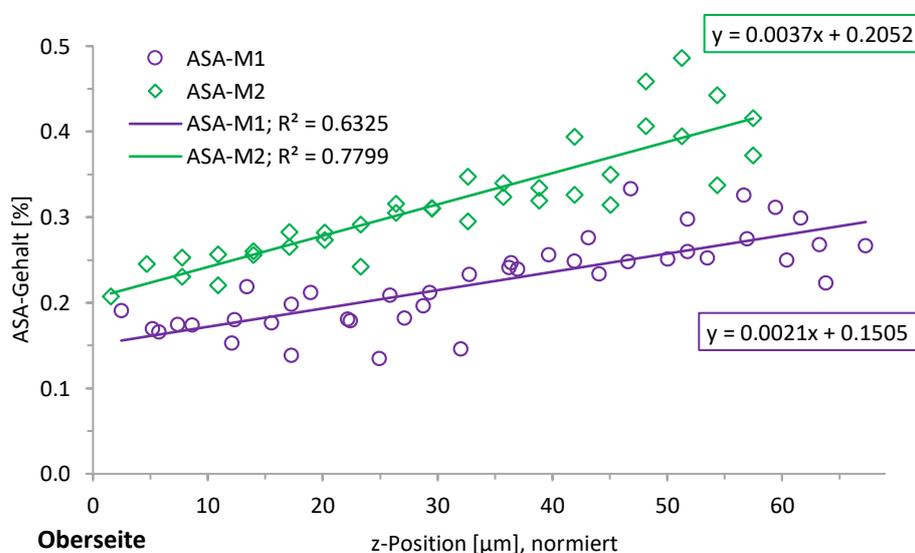


Abbildung 125: ASA-Gehalte in z-Profilen der geleimten Papiere ASA-M1 (lila) und -M2 (grün). Dargestellt sind jeweils die Datenpunkte mehrerer Schnittserien der jeweiligen Papiere und die Trendlinie mit Funktion der Geraden. Die z-Position ist auf die jeweiligen Blattdicken normiert.

Aus den Quantifizierungsergebnissen der Schnitte lässt sich der Mittelwert errechnen. Auf diese Weise wird für Papier ASA-M1 ein ASA-Gehalt von 0,22 % und für Papier ASA-M2 ein ASA-Gehalt von 0,32 % ermittelt. Damit liegen die ermittelten Werte rund 10 % unter der Herstellerangabe.

4.2.7 Z-Profile von Glyoxal und Styrol-Butadien-Latex SB3

Das bereits untersuchte Papier SB3-F1 sowie das Kopierpapier GLX-T0 sind in entsprechenden Versuchsreihen mit Glyoxal behandelt worden. Diese Behandlung führt bei beiden Papieren zu einer Festigkeitssteigerung (Kap. 4.1.1.4.2 und 4.1.1.4.1). Ziel ist eine Verfestigung des Papiergefüges, um die Papiere entweder direkt mit dem Mikrotom schneiden zu können oder enthaltene wasserlösliche Komponenten zu immobilisieren und damit eine Einbettung in Eis zu ermöglichen.

4.2.7.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung GLX-F0_Kal1 zur Quantifizierung des Glyoxals in dem einseitig gestrichenen Papier SB3-F1 enthält Glyoxal in Gehalten von 1,2 % bis 25 % (Kap. 4.1.2.1.6). Als Matrix für die Kalibrierreihe dient das dazugehörige Rohpapier SB3-F0. Auf Basis von Testmessungen werden für die Quantifizierung des Glyoxals in Papier die Kalibrierproben bis zu einem Glyoxal-Gehalt von 14,9 % verwendet (Abb. 126). In diesem Bereich erreicht die Kalibrierreihe eine gute lineare Korrelation (Tab. 33). Die GC-Parameter orientieren sich an den Methoden für SB-Latex. Bei der Quantifizierung von Glyoxal in Papier SB3-F1 werden Temperaturprogramm D (Kap. 4.1.2.2.1) und ein Splitverhältnis von 10:1 genutzt.

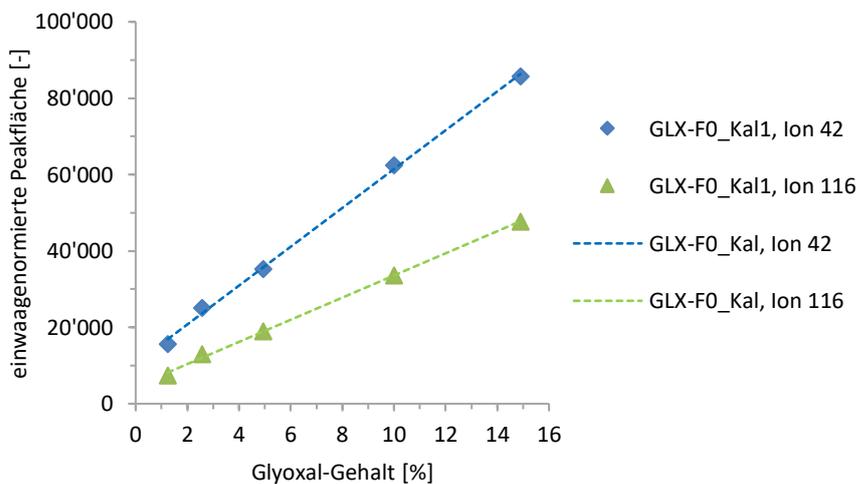


Abbildung 126: Regressionsgeraden der Kalibrierreihe GLX-F0_Kal1 zur Quantifizierung von Glyoxal im behandelten Papier SB3-F1. Die Kalibrierproben der Reihe GLX-F0_Kal1 auf Basis von Papier SB3-F0 enthalten 1,25–14,9 % Glyoxal. Die Funktionen der Regressionsgeraden der Ionen m/z 42 und 116 sind in Tabelle 33 gelistet. GC-Läufe OP33256–OP33264.

Tabelle 33: Funktionen der Regressionsgeraden der in Abbildung 126 dargestellten Kalibrierreihen GLX-F0_Kal1 mit 1,2–15 % Glyoxal. Funktionen für die Ionen m/z 42 und 116; GC-Läufe OP33256–OP33264.

| Kalibrierreihe | Regressionsgerade | Bestimmtheitsmaß |
|----------------|---------------------|------------------|
| GLX-F0_Kal1 | $y = m \cdot x + b$ | R^2 |
| Ion 42 | $y = 5087x + 10587$ | 0,9985 |
| Ion 116 | $y = 2902x + 4574$ | 0,9985 |

4.2.7.2 Z-Profile von Glyoxal

Die Behandlung des einseitig gestrichenen Papiers SB3-F1 mit Glyoxal wird in den Kapiteln 4.1.1.4 beschrieben. Die Untersuchung der Berstfestigkeit und der optischen Eigenschaften an dem behandelten Papier wird in Kapitel 4.1.1.4.2 beschrieben. Die Dicke des Papiers SB3-F1 nimmt durch die 50-minütige Glyoxal-Behandlung um durchschnittlich 12,4 μm auf 73,9 μm zu. Die Berstfestigkeit steigt wie bei dem Papier GLX-T0 (Kap. 4.1.1.4.1) an. Die Untersuchungen zeigen auch, dass das Papier durch die Behandlung etwas gelblicher wird und die Transparenz zunimmt (Tab. 8). Die Ermittlung der z-Profile am einseitig gestrichenen Papier SB3-F1 mittels Eis-Einbettung ist in Kapitel 4.2.3.2.1 beschrieben. Die Eis-Einbettung funktioniert in Tests auch mit Papieren, die mit Glyoxal behandelt sind. Es soll hier jedoch geprüft werden, ob die Verfestigung mit Glyoxal für eine Präparation mittels eines Mikrotoms ausreichend ist.

4.2.7.2.1 Glyoxal-behandeltes Papier SB3-F1

Das mit Glyoxal behandelte Papier SB3-F1 hat eine Dicke von 73,9 μm . Das Schneiden erfolgt ohne Eis-Einbettung mittels Kyromikrotom. Hierfür wird das Papier mithilfe eines dünnen doppelseitigen Klebebands auf einem trockenen, abgerichteten Holzklötz aufgebracht. Die Glyoxal- und SB-Gehalte werden über separate Kalibrierreihen quantifiziert. Zur Quantifizierung des SB-Gehaltes wird die zum Papier gehörige Kalibrierreihe SB3-F0_Kal (Kap. 4.1.2.1.1) verwendet, für Glyoxal-Quantifizierung kommt die Kalibrierreihe GLX-F0_Kal1 (Kap. 4.1.2.1.6) zur Anwendung.

Das z-Profil in Abbildung 127 zeigt, dass das Glyoxal in den äußeren Blattschichten in deutlich höheren Gehalten vorliegt. Dies wird aufgrund des Verhaltens beim Schneiden bereits vermutet, da die Schnitte sich aufrollten. Auf Ober- und Unterseite werden 9 % Glyoxal quantifiziert. Auf der Unterseite fehlen wegen der Fixierung des Papiers mit Klebeband auf dem Holz vermutlich ein oder zwei Schnitte. Im mittleren Bereich liegen die Gehalte durchschnittlich bei 3 % Glyoxal. Das bedeutet, dass das gasförmige Glyoxal das Papier durchdringen kann. Die hohen Gehalte an der Oberfläche deuten darauf hin, dass ab einem bestimmten Durchdringungsgrad oder Zeitpunkt eine bevorzugte Auflagerung auf die Oberfläche stattfindet. Dies könnte auch mit der Kondensation von Glyoxal in Zusammenhang stehen.

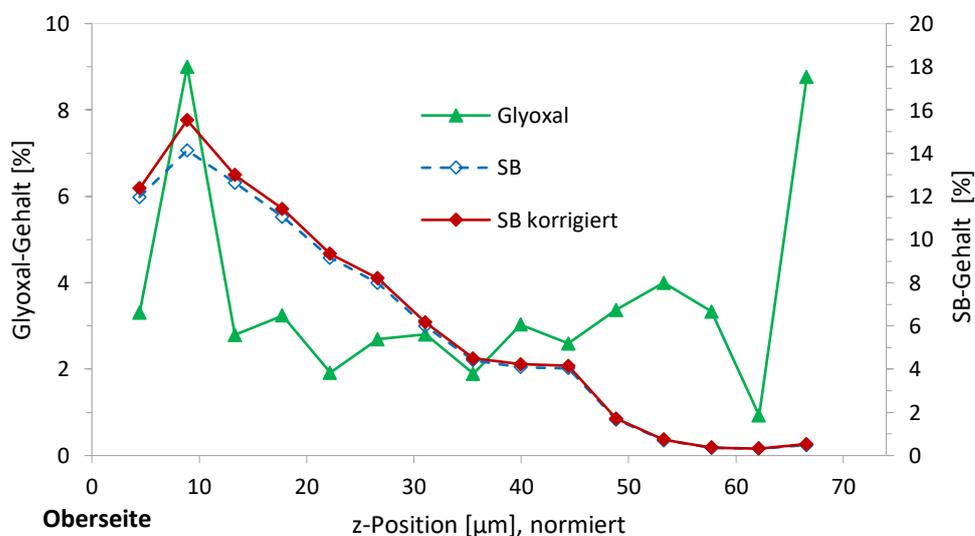


Abbildung 127: Z-Profile des mit Glyoxal behandelten Papiers SB3-F1. Dargestellt sind die Gradienten der SB- und Glyoxal-Gehalte. Der SB-Gehalt (blau) bezieht sich auf die imprägnierte Papierprobe inkl. Glyoxal, der korrigierte SB-Gehalt bezieht sich auf die Papierprobe. Die z-Position ist auf die Dicke 74 μm normiert.

Die SB-Gehalte werden einerseits in Bezug auf die mit Glyoxal imprägnierte Probe ermittelt und andererseits werden die ermittelten SB-Gehalte um den Glyoxalgehalt bereinigt, da sich die SB-Gehalte auf das Papier SB3-F1 beziehen sollen. In beiden Fällen liegen die SB-Gehalte deutlich unter denen, die beim unbehandelten Papier ermittelt wurden. Das Glyoxal in der analysierten Probe hat offensichtlich einen Einfluss auf das Quantifizierungsergebnis, was als Matrixeffekt gelten kann. Das bedeutet, es werden Kalibrierproben benötigt, die neben dem SB-Latex ebenfalls Glyoxal enthalten.

4.2.7.3 Untersuchung von Matrix Effekten bei Kalibrierungen mit SB-Latex und Glyoxal

Der wechselseitige Einfluss von Glyoxal und SB-Latex wird an einer Kalibriermatrix (Kap. 4.1.2.1.6) untersucht, deren 31 Kalibrierproben SB-Latex und Glyoxal (GLX) in unterschiedlichen Verhältnissen enthalten. Diese Untersuchungen schließen an die Quantifizierung von SB-Latex und Glyoxal in der Schnittserie der Glyoxal behandelten Probe von Papier SB3-F1 an (Kap. 4.2.3.2.1). Die Analyse der Kalibriermatrix erfolgt in einer Sequenz. Die Proben werden mit einem Splitverhältnis von 50:1 und dem GC-Ofenprogramm D gemessen (Kap. 4.1.2.2.1).

In der Darstellung der SB-Kalibrierungen hat die Reihe mit den Kalibrierproben ohne Glyoxal die geringste Steigung (Abb. 128, Tab. 34). Die Steigung der Kalibriergeraden nimmt bis zu einem Gehalt von 15 % Glyoxal zu. Möglicherweise zeigt sich hier ein Umkehrpunkt des Trends, denn die Steigung der Kalibrierung mit 20 % ist etwas geringer als bei 15 % Glyoxal.

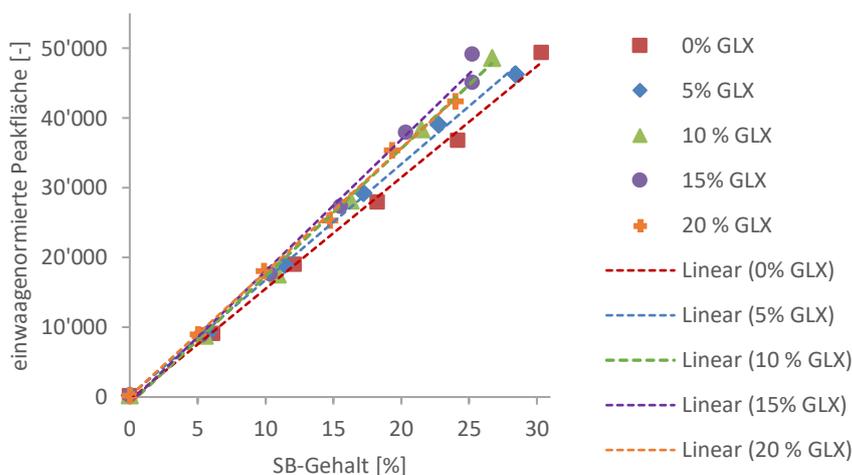


Abbildung 128: SB-Regressionsgeraden der Kalibrierreihe GLX-F0_Kal2 mit SB-Latex SB3 und Glyoxal (GLX). Dargestellt sind die SB-Kalibrierungen (Ion m/z 50), bei denen die Reihen jeweils konstante Glyoxal-Gehalte aufweisen. Die Kalibrierfunktionen der Geraden sind in Tabelle 34 gelistet.

Tabelle 34: Funktionen der SB-Regressionsgeraden der Kalibrierproben GLX-F0_Kal2 mit SB-Latex SB3 und Glyoxal (GLX), bei denen die Reihen jeweils konstante Glyoxal-Gehalte aufweisen. GC-Läufe OP35513–OP35549

| SB-Gehalt [%] | Glyoxalgehalt [%] | y = mx + b | | Bestimmtheitsmaß R ² |
|---------------|-------------------|------------|--------|---------------------------------|
| | | m | b | |
| Reihe 0-30 | 0 | 1594,5 | -429,6 | 0,9972 |
| Reihe 0-28 | 5 | 1660,8 | 160,3 | 0,9980 |
| Reihe 0-27 | 10 | 1829,4 | -987,6 | 0,9974 |
| Reihe 0-25 | 15 | 1886,8 | -852,7 | 0,9942 |
| Reihe 0-24 | 20 | 1775,5 | 135,3 | 0,9983 |

Die einwaagenormierten Peakflächen für Glyoxal sind in Abbildung 129 jeweils in Abhängigkeit vom SB-Gehalt dargestellt. Die Datenpunkte streuen um die linearen Regressionslinien herum.

Für die Glyoxal-Kalibrierungen in Abbildung 129 zeigt sich teilweise kein linearer Trend für die unterschiedlichen SB-Stufen, was an den Bestimmtheitsmaßen (<0,95) ablesbar ist (Tab. 35). Bei der Kalibrierung mit 10 % SB-Latex ist dies aufgrund des Datenpunkts bei 10 % Glyoxal der Fall. Die Glyoxal-Kalibrierfunktion mit 15–18 % SB-Latex hat in diesem Fall die größte Steigung. Steigt der SB-Gehalt, nimmt die Steigung der Kalibrierungen ab. Dies gilt auch für sinkende SB-Gehalte. Jedoch ist die Steigung der Geraden ohne SB-Latex höher als die Steigung der Geraden zur Kalibrierung mit 5 % SB-Latex.

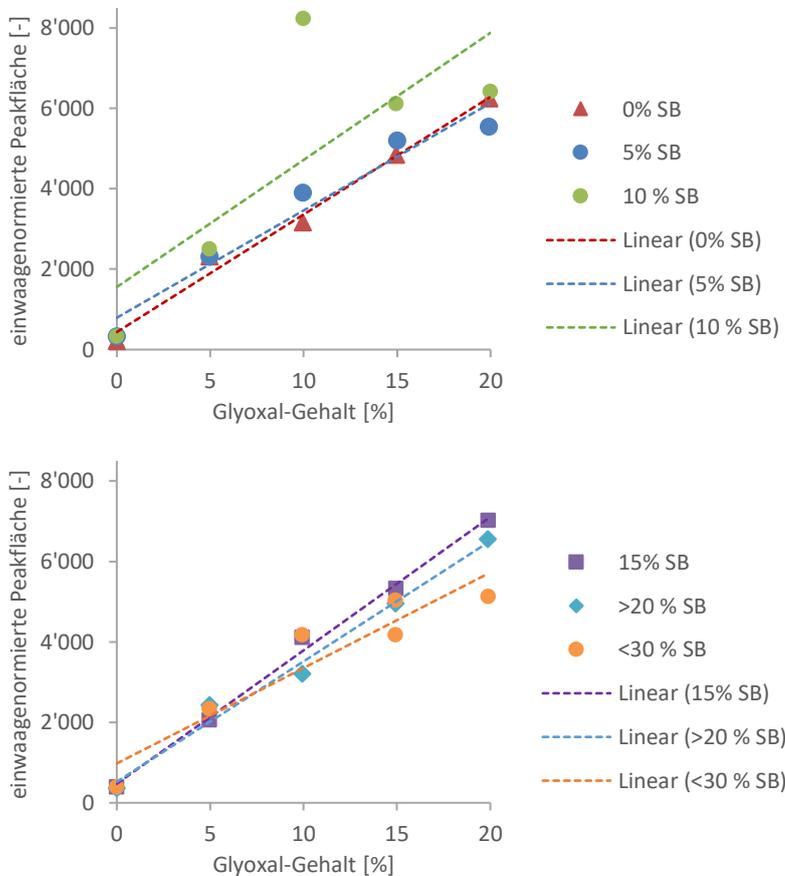


Abbildung 129: Regressionsgeraden der Kalibrierproben GLX-F0_Kal2 mit SB-Latex SB3 (0–30 %) und Glyoxal (GLX; 0–20 %), GC-Läufe OP35513–OP35549. Dargestellt sind die GLX-Kalibrierungen (Ion m/z 42), bei denen die Reihen jeweils ähnliche SB-Gehalte aufweisen. Die Kalibrierfunktionen der Geraden sind in Tabelle 35 aufgeführt.

Tabelle 35: Funktionen der GLX-Regressionsgeraden der Kalibrierproben GLX-F0_Kal2 mit SB-Latex SB3 und Glyoxal (GLX), bei denen die Reihen jeweils konstante SB-Gehalte oder ähnliche SB-Bereiche aufweisen. GC-Läufe OP35513–OP35549

| SB-Gehalt [%] | Glyoxal-Gehalt [%] | y = mx + b | | Bestimmtheitsmaß R ² |
|------------------|--------------------|------------|--------|---------------------------------|
| | | m | b | |
| 0 | Reihe 0-20 | 292,7 | 436,3 | 0,9872 |
| 5 | Reihe 0-20 | 267,0 | 793,6 | 0,9494 |
| 10 | Reihe 0-20 | 316,3 | 1557,7 | 0,6037 |
| 10 ¹⁾ | Reihe 0-20 | 315,9 | 683,7 | 0,9610 |
| 15 (15-18) | Reihe 0-20 | 331,6 | 473,3 | 0,9948 |
| >20 (19-24) | Reihe 0-20 | 299,3 | 522,1 | 0,9869 |
| <30 (24-30) | Reihe 0-20 | 237,4 | 977,4 | 0,9170 |

¹⁾ ohne Datenpunkt bei 10 % Glyoxal

Teilweise ist die Linearität der Glyoxal-Kalibrierungen nicht gegeben. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die beiden Substanzen in den Kalibrierproben beeinflussen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass möglicherweise auch die Herstellung der Kalibrierproben einen Einfluss auf die Linearität und Steigungen der Kalibrierungen hat. Denn nur teilweise zeigen die Glyoxal-Kalibrierungen keine Linearität. Diese Einflussgrößen müssten weiter untersucht werden.

4.2.7.4 Bewertung der Untersuchungen an Glyoxal-behandelten Papieren

Die Ermittlung der z-Gradienten des SB-Latex SB3 in in dem Glyoxal-behandelten Papier SB3-F1 wird in Kapitel 4.2.7.2.1 gezeigt. Die Präparation des behandelten Papiers mit dem Mikrotom erfolgt dabei ohne weitere Einbettung. Der Verlauf der SB-Gehalte im z-Profil des behandelten Papiers SB3-F1 (Abb. 127) ähnelt dem Verlauf im z-Profil der Kryomikrotomie mit Eis-Einbettung (Abb. 100). Dieser Versuch zeigt, dass die Verfestigung der Papiermatrix mit Glyoxal prinzipiell funktioniert. Die Quantifizierung SB-Gehalte mittels der Kalibrierreihe SB-F0_Kal führt jedoch zu erheblich voneinander abweichenden Werten im behandelten und unbehandelten Papier SB3-F1. So liegen die SB-Gehalte an der gestrichenen Oberseite des behandelten Papiers bei rund 60 % des unbehandelten Papiers. Diese Unterschiede werden auf Matrix-Effekte zurückgeführt.

Die Matrixeffekte werden in Kapitel 4.2.7.3 untersucht. Die dafür hergestellten Kalibrierproben (GLX-F0_Kal2) enthalten sowohl SB-Latex als auch Glyoxal in verschiedenen Gehalten und Verhältnissen (Kap. 4.1.2.1.6). Es zeigt sich, dass die Steigungen der SB-Kalibriergeraden vom Glyoxalgehalt beeinflusst werden (Abb. 128). Die Glyoxal-Kalibrierungen weisen nur bei einigen SB-Gehalten eine lineare Korrelation zwischen Glyoxalgehalt und Peakfläche auf. Inwiefern auch die Herstellung der Kalibrierproben mit SB-Latex und Glyoxal Einfluss auf die Peakflächen hat, ist nicht geklärt. Unterschiedliche Matrixeffekte bei Verwendung von trimerem Glyoxal in Papier und bei durch Begasung appliziertem monomeren Glyoxal in Papier müsste weiter untersucht werden. Gasförmig appliziertes Glyoxal scheint einen größeren Einfluss auf die quantifizierten SB-Gehalte im z-Profil des behandelten Papiers SB3-F1 (Abb. 127) zu haben, als sich bei den Glyoxal-SB-Kalibrierungen zeigt (Kap. 4.2.7.3).

Die Glyoxalgehalte im z-Profil des behandelten Papiers SB3-F1 zeigen an den Oberflächen des Papiers deutlich höhere Glyoxalgehalte als im mittleren Bereich (Kap. 4.2.7.2.1). Ein Teil des Glyoxals dringt folglich nicht in das Papier ein, sondern wird auf die Oberfläche aufgelagert. Dies hängt vermutlich auch mit der beobachteten Kondensation des hergestellten Glyoxals im Reaktionsgefäß zusammen, bei der sich das Gas eintrübt und auf allen Oberflächen niederschlägt (Kap. 4.1.1.4). Vermutlich findet diese Auflagerung durch Kondensation auf der Oberfläche bei längeren Behandlungszeiten auch bei Papier GLX-T0 statt. Ab wann diese Auflagerung auf die Oberfläche stattfindet und ob dies mit dem weiterentwickelten Versuchsaufbau verhindert werden kann, müsste weiter untersucht werden (Kap. 4.1.1.4.3).

Insgesamt folgt daraus, dass die Imprägnierung mit gasförmigem Glyoxal zur Verfestigung des Papiers funktionierte. Es müsste jedoch mit dem weiterentwickelten Versuchsaufbau in weiteren Versuchen geklärt werden, ob die Auflagerung von Glyoxal auf die Oberfläche verhindert werden kann. Das Ziel wäre die intensive, gleichmäßige Imprägnierung über den gesamten Querschnitt. Die Matrixeffekte bei der Quantifizierung sind problematisch und bedeutet einen weiteren Entwicklungsaufwand. Der Vorteil bei der Einbettung in Eis ist, dass das Einbettmedium Eis nach der Präparation der Schnitte rückstandslos entfernt werden kann und so keine Matrix-Effekte bei der Pyrolyse auftreten können. Da die Kryomikrotomie mit Eis-Einbettung als Vorbereitungsmethode gut funktioniert und bei allen untersuchten Papieren eine Auftrennung in einzelne Schichten ermöglicht, ist die Glyoxal-Verfestigung für die Ermittlung der z-Profile mittels Py-GC/MS nicht weiterverfolgt worden.

5 Zusammenfassung

Bei der Herstellung und Veredelung von Papier werden viele unterschiedliche Komponenten eingesetzt. So kommen in der Masse, neben unterschiedlichen Faserstoffen, Füllstoffe sowie Additive zum Einsatz (Kap. 2.2.2). Aufgrund ihrer Eigenschaften oder der Dimensionen der Komponenten sowie der Produktionsgeschwindigkeiten besteht die Herausforderung, diese nicht nur in der Papierbahn zu halten (Kap. 2.4.1.1), sondern auch ihre Verteilung in der Blattebene und senkrecht dazu gezielt zu beeinflussen. Dabei stehen die Komponenten in dieser komplexen Matrix aufgrund ihrer Ladungen in Wechselwirkung, sodass die Reihenfolge der Dosierung Einfluss auf die Retention und Wirkung hat (Kap. 2.4.2.2.2). Über die Stoffkreisläufe können auch die Komponenten der Oberflächenleimung und Streichkomponenten zurück in die Masse gelangen und dort die eingestellten Parameter stören (Kap. 2.4.3.2.1).

Die Verteilung der Papierkomponenten beeinflusst die Eigenschaften des Papiers. Bei der Verteilung der Komponenten kann, wie bei den Leimungsmitteln, zwischen der Verteilung der Additive auf den Oberflächen des Faserstoffs und der Verteilung der Komponenten in x-y-z-Richtung im Blatt bzw. der Papierbahn unterschieden werden. Die gleichmäßige Verteilung der Komponenten in der Blattebene ist allgemein ein wichtiges Kriterium für Papierprodukte.

Die Verteilungen in z-Richtung beeinflussen dabei maßgeblich wichtige Papiereigenschaften wie Spalt- und Rupffestigkeit oder Biegesteifigkeit. Z-Verteilungen beeinflussen auch das Ergebnis bei der Veredelung beim Streichen von Papier.

Daher ist es wichtig, die Einflüsse auf die Verteilungen zu kennen. Dafür müssen die Verteilungen bestimmt werden. Die Untersuchung der z-Verteilungen organischer Papierkomponenten ist schwierig. Mikroskopische Methoden haben teilweise eine hohe Auflösung, sodass der untersuchte Bereich zwar die Feinstruktur abbildet, aber der Bereich nicht repräsentativ ist (Kap. 2.5.3). Definierte z-Positionen in tieferen Blattschichten lassen sich dabei nur an Querschnitten ermitteln. Die Untersuchung der Verteilungen von Additiven mit spektroskopischen Methoden bedarf häufig einer aufwendigen Probenvorbereitung, die teilweise die Verteilung der Komponenten im Papier beeinflussen kann, und wirkt sich damit auch auf die ermittelten z-Profile aus (Kap. 2.5.3, 2.5.4).

Das Ziel in dieser Arbeit ist die Entwicklung von Methoden, mit denen anhand repräsentativer Papierflächen definierte z-Positionen qualitativ und quantitativ untersucht werden können, um so die z-Verteilungen organischer Papierkomponenten zu ermitteln. Dabei sollen Artefakte durch die Probenbearbeitung verhindert werden.

Dies wird in dieser Arbeit über die Analyse mittels Pyrolyse-GC/MS von oberflächenparallelen Mikrotomschnitten des Papiers realisiert. Die Methodenentwicklung betrifft einerseits die Probenvorbereitung mittels Kryomikrotomie und andererseits die Analyse der Mikrotomschnitte. Hierbei werden industrielle Papiermuster untersucht.

Um eine artefaktfreie Probenbearbeitung zu ermöglichen, wird Eis als Einbettmedium für die anschließende Präparation der Parallelschnitte im Kryomikrotom eingesetzt. Das Wasser kann rückstandslos aus den Schnitten entfernt werden und verursacht keine Matrixeffekte bei der Analyse. Um eine Quellung des Papiers bei der Benetzung zu verhindern, werden Einbettvorrichtungen entwickelt, die eine Zunahme der Dicke verhindern und dabei auf die Papierdicke einstellbar sind (Kap. 4.1.1.2). Auf diese Weise können Proben industrieller Papiere in Eis eingebettet und anschließend mittels Kryomikrotom geschnitten werden (Kap. 4.1.1.3). Die untersuchte Probengröße liegt bei 10 mm x 10 mm. Diese Probengröße wird als repräsentativ angesehen (Kap. 2.5.3).

Als Variante und Ergänzung zur Einbettung mit Eis wird die Vernetzung mit dem reaktiven Gas Glyoxal (Ethandial) zur Verfestigung der Papierstruktur untersucht. Das Glyoxal wird über Vakuumdestillation hergestellt und gasförmig appliziert (Kap. 4.1.1.4). Die mit Glyoxal begasten Papiere zeigen dabei unter anderem gesteigerte Festigkeiten. Die Untersuchungen in Kapitel 4.2.7.2 zeigen, dass das Glyoxal zwar das Papier vollständig durchdringt und ausreichend für die Mikrotomie verfestigt, aber sich bevorzugt auf den Oberflächen auflagert. Dies wird auf eine Kondensation des Glyoxals bei der Applikation zurückgeführt. Der Versuchsaufbau ist diesbezüglich erfolgreich modifiziert worden, um diese Kondensation zu verhindern (Kap. 4.1.1.4.3). Das Glyoxal führt aber zu Matrixeffekten bei der Pyrolyse-GC/MS, die eine Quantifizierung der Additive in Glyoxal-behandelten Papieren beeinflussen (Kap. 4.2.7.2). Da die Eis-Einbettung zu guten Ergebnissen führte (Kap. 4.2), wurde diese Methode ausgewählt und die Glyoxalbehandlung wurde nicht weiterverfolgt.

Eine Alternativmethode für die Präparation mittels Kryomikrotom wird in Form des Surface-Grinders geprüft (Kap. 3.3.2). Vorteil dieses Gerätes ist die große Probenfläche, von der das abgefräste Material für die Analysen stammt. Das vollständige Auffangen des Probenmaterials ist allerdings wegen statischer Aufladungen schwierig. Die Untersuchungen zeigen, dass sich die z-Profile bei verschiedenen Fräsdicken unterscheiden (Kap. 4.2.1.2.2). Eine Evaluierung der Methode über ein Fräsen von der Ober- zur Unterseite des Papiers und in entgegengesetzter Arbeitsrichtung ist im Gegensatz zur Kryomikrotomie-Methode nicht möglich.

Die Methodenentwicklungen zur Ermittlung von artefaktfreien z-Profilen beinhaltet neben der Probenpräparation mittels dimensionsstabiler Eis-Einbettung und Kryomikrotomie auch die Analytik mittels Py-GC/MS. Für die Quantifizierung der Additive in den Mikrotomschnitten muss für jedes Additiv jeweils eine Quantifizierungsmethode in der jeweiligen Matrix entwickelt werden (Kap. 4.1.2.2), die den Einfluss von Matrixeffekten verhindert. Matrixeffekte werden daher in Bezug auf verschiedene Strichkomponenten (Kap. 4.2.1.1.3) untersucht, da sich die Zusammensetzung eines gestrichenen Papiers über den Querschnitt grundlegend verändert (Kap. 4.2.1). Hier können keine signifikanten Unterschiede bei höheren Additivgehalten ermittelt werden. Bei geringen Gehalten zeigt sich der positive Effekt von Stärke als organische Streichfarben-Komponente in Bezug auf Peakform und -separation, was zu einer besseren Erfassung der Peakflächen führt. Bei glyoxalhaltigen Proben zeigt sich dagegen ein Matrixeffekt, der die Steigung von Kalibriergeraden und damit die Quantifizierung beeinflusst.

Die Quantifizierung erfolgt über externe Kalibrierungen unterschiedlicher Additiv-Konzentrationen und Konzentrationsbereiche. Diese liegen im unteren Konzentrationsbereich bei 0,025–0,4 % für ASA und AKD und bei 0,02–5 % für Zinksalicylat. Bei Styrol-Butadien-Latex wird ein Bereich von 0,25–25 % abgedeckt. Dabei stellen sowohl sehr niedrige als auch sehr hohe Additivgehalte auf unterschiedliche Weise Herausforderungen an die Analytik dar (Kap. 4.1.2.2).

Da die genaue Zusammensetzung nicht bekannt war, sind die industriell eingesetzten Additive, SB-Latices, ASA, AKD und Zinksalicylat, im Rahmen der Methodenentwicklung und -optimierung auch charakterisiert worden. Die Methoden für die Analytik dieser Additive können im Rahmen dieser Arbeit optimiert werden, um die Analysenzeiten der GC/MS deutlich zu reduzieren. Dies ist von Bedeutung, da durch die gewählte Auflösung in z-Richtung eine hohe Anzahl von Proben generiert wird.

Die entwickelte Methode zur Bestimmung der Additiv-Verteilungen über den Querschnitt ermöglicht die Verknüpfung von Produktionsparametern und deren Auswirkung auf die z-Profile sowie der daraus resultierenden Produkteigenschaften. Obwohl in der vorliegenden Arbeit viele Produktionsparameter der Papiere nicht benannt werden dürfen, können viele Beispiele für derartige Schlussfolgerungen aufgezeigt werden.

Die Frage, ob die Probenpräparation mittels Kryomikrotomie zu Artefakten führt, kann über die z-Profile bei einem beidseitig gestrichenen Papier beantwortet werden, bei dem der Schnittbeginn jeweils viermal von der Oberseite und der Siebseite erfolgt (Kap. 4.2.1.2.1). Die z-Profile des Strichbindemittels weisen dabei keine Hinweise auf einen Einfluss des Schnittbeginns auf und zeigen zudem unabhängig vom Schnittbeginn in einem bestimmten Bereich der Profile ähnliche Verläufe.

Am Beispiel der beidseitig gestrichenen Papiere kann auch der Einfluss der Streichrohapiere auf die Penetration der Streichfarbe gezeigt werden (Kap. 4.2.1). Bei der Herstellung der Streichrohapiere haben die Basispapiere verschiedene Filmpressenaufträge erhalten. Leimflotten aus Pigment und Stärke reduzieren die Penetration der Streichfarbe ins Basispapier. Dies reduziert offenbar auch die Migration von AKD an die Oberfläche des Strichs.

Auch Parameter wie Porosität, spezifisches Volumen und Füllstoffgehalt haben Einfluss auf die Penetration der Streichfarbe sowie die Abdeckung des Rohpapiers (Kap. 4.2.2). Es zeigt sich, dass eine geringe Porosität und ein geringes spezifisches Volumen des Papiers die Penetration der Streichfarbe reduziert. In Kombination mit geringerem Füllstoffanteil des Rohpapiers und höherem Vorstrichgewicht kann beim dünnsten Papier die beste Abdeckung erzielt werden. Das Papier mit den höchsten Werten für das spezifische Volumen und die Porosität weist dabei eine andere Faserstoffzusammensetzung auf als die beiden Papiere, die vermutlich aus endgebleichtem Zellstoff hergestellt wurden. Sowohl die höheren Peakflächen der Syringyl-Lignin-Abbauprodukte in der Py-GC/MS als auch das höhere spezifische Volumen lassen auf einen laubholzbasieren Holzstoff, CTMP⁶⁹ oder Halbzellstoff schließen.

Untersuchungen an einseitig gestrichenen Papieren (Kap. 4.2.3) weisen auf verschiedene Effekte hin. Es lassen sich in den z-Profilen des SB-Latex Unterschiede zwischen dem Rand und der Mitte derselben Papierbahn ermitteln. Auch Modifikationen bei der Streichapplikation sind in den z-Profilen erkennbar. Auch hier gibt es den Hinweis darauf, dass ein geringeres spezifisches Volumen zu einer insgesamt niedrigeren Penetration der Streichfarbe und zu einem tieferen Bereich mit ähnlich hohen SB-Gehalten führt. Bei diesem Papier erweist es sich aufgrund der hydrophoben Beschichtung mit Latexgehalten von teils über 25 % als schwierig, den Schnittbeginn von Ober- und Unterseite zu realisieren. Da aber gezeigt werden konnte, dass der Schnittbeginn keinen Einfluss auf die z-Profile hat, ist diese Limitation tolerierbar.

Bei den Mittellagen des Selbstdurchschreibepapiers bewirkt die Modifikation der Herstellungsparameter deutliche Unterschiede in den z-Profilen des Zink-Salicylat-haltigen Additivs der Farbnehmerseite (Kap. 4.2.5). Bei diesem Additiv liegen die quantifizierten Werte zwischen 0,02 % und mehr als 2,0 %.

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Karton hat mit rund 390 µm die größte Dicke. Damit wird auch die Flexibilität der neu entwickelten Einbettvorrichtung belegt. Bei Verwendung der ersten Vorrichtung müsste zudem ein sehr großer Anteil des kleinformatigen Kartonmusters für die Schablone verbraucht werden. Bei diesem Faltschachtelkarton werden einerseits die z-Gradienten des Strichbindemittels ermittelt und andererseits über Lignin- und Kohlenhydrat-Pyrolyseprodukte unterschiedliche Faserstoff-Zusammensetzungen in verschiedenen Lagen des Kartons nachgewiesen.

Bei zwei ASA-geleimten Papieren kann die Analyse einen z-Gradienten steigender ASA-Gehalte von der Ober- zur Unterseite der Papiere nachweisen (Kap. 4.2.6). Dieser Unterschied zwischen Ober- und Unterseite des Papiers ist beim Papier mit höherem Füllstoffgehalt und stärkerer ASA-Leimung ausgeprägter. Die Einbettung des Papiers gestaltete sich schwierig, weil das Papier durch die ASA-

⁶⁹ CTMP: chemithermomechanical pulp

Leimung hydrophob ist. Hier könnte eine Modifikation des Einbettvorgangs, analog zu Verfahren bei der Einbettung von biologischen Proben (Lang 2013a), durch einen schonenden Einsatz von Wechseldruck (Vakuum) eine Verbesserung der Imprägnierung bewirken.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Methoden zur Ermittlung von z-Verteilungen organischer Additive erfolgreich für organische Papieradditive entwickelt. Für Strichbindemittel auf Basis von Styrol-Butadien, synthetische Leimungsmittel wie Alkylketendimer (AKD) und Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA), unbekannte Polymeradditive, Zink-Salicylat und das Nassfestmittel Glyoxal können anhand industrieller Papiermuster repräsentative Additiv-Verteilungen über den Blattquerschnitt ermittelt werden. Die Py-GC/MS Daten ergeben dabei zusätzlich wertvolle Informationen über die Zusammensetzung der eingesetzten Faserstoffe. Die Methode ist auf organische Verbindungen beschränkt und kann keine direkte Information über die Verteilung der anorganischen Additive im Papier geben. Hier ist ggf. die Kombination mit spektroskopischen Methoden sinnvoll.

Dafür erlaubt die Py-GC/MS aber eine genaue Quantifizierung und weitergehende Charakterisierung der eingesetzten organischen Additive. Die Py-GC/MS ermöglicht zudem auch die direkte Analyse kovalent gebundener Additive oder auch von polymeren Additiven, ohne dass weitere Probenvorbereitungsschritte wie Extraktionen und/oder Hydrolysen nötig werden. Dabei sind die Möglichkeiten der Analytik noch nicht ausgeschöpft. So kann eine Online-Derivatisierung in einigen Fällen einen zusätzlichen Informationsgewinn bringen.

Die entwickelte Methode zur Bestimmung der z-Profile ist sehr leistungsfähig, aber in der Probenpräparation und Analytik auch sehr aufwendig. Die Methode ist daher nicht als Routineanalytik gedacht, sondern für tiefergehende Untersuchungen, z. B. bei einer grundlegenden Umstellung und Optimierung von Produktionsprozessen. Die entwickelten Methoden der Probenpräparation und der Py-GC/MS-Analytik lassen sich gemeinsam oder einzeln in Zukunft sicher für andere Anwendungen adaptieren. Hier könnten beispielsweise die Rückstandsanalytik und Migration von Komponenten in Recycling- und Verpackungsprodukten sowie der Einfluss von Additiven auf den biologischen Abbau von Papier und faserbasierte Produkte betrachtet werden.

6 Literatur

- Agarwal, U. P; Atalla, R. H. (1995) Raman Spectroscopy. In: Surface analysis of paper. Hg. Conners, T. E; Banerjee, S. CRC Press, Boca Raton. S. 152–181. doi:10.1201/9780429279997-8.
- Alatalo, M; Heikkilä, K. (2009) Pigments. Titanium dioxide. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. 164-180.
- Allem, R. (1998) Characterization of paper coatings by scanning electron microscopy and image analysis. *JPPS* 24 (10):329–336.
- Altemeier, M; Meyers, R; Aviles, F. (2004) Size press filling boosts ash content, enhances uncoated free-sheet quality. *Pulp and Paper* 78 (1):52–54.
- Al-Turaif, H. A; Bousfield, D. W. (2005) The influence of pigment size distribution and morphology on coating binder migration. *NPPRJ* 20 (3):335–339. doi:10.3183/npprj-2005-20-03-p335-339.
- Andersson, B; Wågberg, L. (2009) On the mechanisms behind the action of wet strength and wet strength agents. In: Paper products physics and technology. Hg. Ek, M; Gellerstedt, G; Henriksson, G. De Gruyter, Berlin. S. 185–208. doi:10.1515/9783110213461.185.
- Andersson, C. (2008) New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment – a review. *Packag. Technol. Sci.* 21 (6):339–373. doi:10.1002/pts.823.
- Andersson, C; Jonhed, A; Järnström, L. (2008) Composition and film properties of temperature responsive, hydrophobically modified potato starch. *Starch/Stärke* 60 (10):539–550. doi:10.1002/star.200800216.
- Andersson, C. M; Järnström, L. (2006) Controlled penetration of starch and hydrophobic sizing agent in surface sizing of porous materials. *Appita J.* 59 (3):207–212.
- Anthony, A; Colurso, G. J; Bocan, T. M; Doebler, J. A. (1984) Interferometric analysis of intrasection and intersection thickness variability associated with cryostat microtomy. *Histochem J.* 16 (1):61–70. doi:10.1007/bf01003436.
- Arai, T; Yamasaki, T; Suzuki, K; Ogura, T; Sakai, Y. (1988) The relationship between print mottle and coating structure. *TAPPI J.* 71 (5):47–52.
- Arnson, T; Crouse, B; Griggs, W. (2005) Internal sizing with stearic acid. In: The sizing of paper. Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 143–150.
- Aschan, P. J; Hattula, T; Paakko, J. (1980) The analysis of binder distribution in pigmented double coatings. *TAPPI J.* 63 (5):59–63.
- Attrup, I; Hansen, S. (1997) Pigments for on-line surface treatment. In: Surface application of paper chemicals. Hg. Brander, J; Thorn, I. Springer, Dordrecht. S. 129–137. doi:10.1007/978-94-009-1457-5_7.
- Auhorn, W. (2008a) Retention aids and deaerators in the production of mechanical printing papers. In: Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial. Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 45–59.
- Auhorn, W. (2008b) Starch in the production of packaging papers. In: Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial. Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 209–222.
- Auhorn, W. (2009) Zellstoff-, Holzstoff- und Papierchemie - ein historischer Rückblick, aktueller Stand, Zukunftsperspektiven. *Wochenbl. Papierfabr.* 137 (11-12):510–544.
- Auhorn, W. J. (1999) Chemische Additive für die Papierherstellung. Kleine Mengen mit großer Wirkung garantieren den Fortschritt. *Wochenbl. Papierfabr.* 127 (23-24):1558–1572.
- Auhorn, W. J. (2008c) Basic dyes in the production of packaging papers. In: Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial. Hg. Verein der

- Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 153–165.
- Bacquet, G; Isoard, J.-C. (1997) Synthetic latex binders for paper manufacture. In: Surface application of paper chemicals. Hg. Brander, J; Thorn, I. Springer, Dordrecht. S. 48–68. doi:10.1007/978-94-009-1457-5_4.
- Bader, M; Barr, D; Göen, T; Schaller, K. H; Scherer, G; Angerer, J. (2012) Zuverlässigkeitskriterien einer analytischen Methode. In: The MAK-collection for occupational health and safety. Wiley-VCH. S. 284–336. doi:10.1002/3527600418.bireliabd0019.
- Bähr, E. (2001) Leimung mit System - ASA. Wochenbl. Papierfabr. 129 (17):1112–1116.
- Bailey, D. F; Bown, R. (1990) A european view of the use of pigments at the size press. TAPPI J. 73 (9):131-136.
- Bansa, H. (1983) The conservation of modern books. IFLA Journal 9 (2):102–113. doi:10.1177/034003528300900207.
- Barbosa, B. M; Gomes, F; Colodette, J; Carvalho, D; Manfredi, M. (2013) Effect of optical brightening agent (OBA) on bleaching process on paper of eucalyptus kraft pulp. NR 4 (5):378–382. doi:10.4236/nr.2013.45046.
- Barnard, J. D. (1992) The role of OBAs and cross linking agents. Paper technology 33 (12):24–30.
- Barsberg, S; Matousek, P; Towrie, M. (2005) Structural analysis of lignin by resonance Raman spectroscopy. Macromol. Biosci. 5 (8):743–752. doi:10.1002/mabi.200500042.
- Bart, J. C. J. (2001) Polymer/additive analysis by flash pyrolysis techniques. JAAP 58:3–28. doi:10.1016/S0165-2370(00)00160-1.
- Bartz, W. J; Darroch, M. E; Kurrle, F. L. (1994) Alkyl ketene dimer sizing efficiency and reversion in calcium carbonate filled papers. TAPPI J. 77 (12):139–148.
- Bates, R; Beijer, P; Podd, B. (1999) Wet strengthening of paper. In: Papermaking chemistry. Hg. Neimo, L. Fapet Oy, Helsinki. S. 289–301.
- Batten, G. L., Jr. (1992) Papermaker's guide to synthetic surface sizing agents. In: Proceedings. Papermakers Conference, Nashville, Tennessee. 1992. TAPPI Press, Atlanta. S. 159–167.
- Batten, G. L., Jr. (1995) The effects of SMA surface sizes on paper end-use properties. TAPPI J. 78 (1):142–146.
- Batten, G. L., Jr. (2005) Rosin size. In: The sizing of paper. Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 75–133.
- Baumann, W; Herberg-Liedtke, B. (1993) Produkte. In: Papierchemikalien. Daten und Fakten zum Umweltschutz. Hg. Baumann, W; Herberg-Liedtke, B. Springer, Berlin, Heidelberg. S. 99–148. doi:10.1007/978-3-642-58040-6_5.
- Becerra, S. D. V; Wilke, N. (2016) Heat-sensitive recording material with salicylic acid derivative as (dye) developer that can react with a dye precursor. Patent EP2979888 (A1).
- Becerra, V. (2013) Analyse von Papieradditiven mittels PY-GC/MS (Analytische Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie) Dissertation. Universität Hamburg. Hamburg.
- Becerra, V; Odermatt, J. (2012) Detection and quantification of traces of bisphenol A and bisphenol S in paper samples using analytical pyrolysis-GC/MS. Analyst 137 (9):2250–2259. doi:10.1039/C2AN15961A.
- Becerra, V; Odermatt, J. (2013) Interferences in the direct quantification of bisphenol S in paper by means of thermochemolysis. J. Chromatogr. A 1275:70–77. doi:10.1016/j.chroma.2012.12.034.
- Becerra, V; Odermatt, J. (2014) Direct determination of cationic starches in paper samples using analytical pyrolysis. JAAP 105:348–354. doi:10.1016/j.jaap.2013.11.024.
- Becerra, V; Odermatt, J; Nopens, M. (2013) Identification and classification of glucose-based polysaccharides by applying Py-GC/MS and SIMCA. JAAP 103:42–51. doi:10.1016/j.jaap.2012.12.018.

- Behler, A; Schneider, S. (2007) Optische Aufheller. In: RÖMPP [Online]. Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Georg Thieme Verlag. Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-15-00717>. Geprüft am 07.01.2024.
- Beijer, P; Tansley, A. C. (2001) The performance of functional chemicals in ECF and TCF bleached papermaking furnishes. *Wochenbl. Papierfabr.* 129 (18):1165–1171.
- Béland, M.-C; Mangin, P. J. (1995) Three-dimensional evaluation of paper surfaces using confocal microscopy. In: *Surface analysis of paper*. Hg. Conners, T. E; Banerjee, S. CRC Press, Boca Raton. S. 1–40. doi:10.1201/9780429279997-1.
- Belle, J. (2016) Gewichtung von Einflussfaktoren auf die initiale Nassfestigkeit von Papier. Dissertation. Universität Hamburg. Hamburg.
- Benedetti, D. P; Zhang, J; Tague, T. J; Lombardi, J. R; Leona, M. (2014) In situ microanalysis of organic colorants by inkjet colloid deposition surface-enhanced Raman scattering. *J. Raman Spectrosc.* 45 (1):123–127. doi:10.1002/jrs.4424.
- Berger, A. (2016) Glyoxal. In: RÖMPP [Online]. Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Thieme Verlag. Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-07-01577>. Geprüft am 07.01.2024.
- Bergh, N.-O; Glittenberg, D; Weinbach, H. (1988) Oberflächenbehandlung von Papier mit Leimpresse und Filmpresse. *Papier* 42 (10):V40-V47.
- Bersani, D; Conti, C; Matousek, P; Pozzi, F; Vandenabeele, P. (2016) Methodological evolutions of Raman spectroscopy in art and archaeology. *Anal. Methods* 8 (48):8395–8409. doi:10.1039/C6AY02327D.
- BfR (2023a) XXXVI Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt. BfR-Empfehlungen für Materialien im Lebensmittelkontakt. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) <https://www.bfr.bund.de/cm/343/XXXVI-Papiere--Kartons-und-Pappen-fuer-den-Lebensmittelkontakt.pdf>. Geprüft am 07.01.2024.
- BfR (2023b) XXXVI/2 Papiere, Kartons und Pappen für Backzwecke. BfR-Empfehlungen für Materialien im Lebensmittelkontakt. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) <https://www.bfr.bund.de/cm/343/XXXVI-2-Papiere--Kartons-und-Pappen-fuer-Backzwecke.pdf>. Geprüft am 07.01.2024.
- Bhardwaj, N. K; Rajan, V. (2004) Wet strength paper repulping: effect of process variables. *Appita J.* 57 (4):305–310.
- Bhat, A. H; Hussein, S. (2021) Fixation and different types of fixatives: Their role and functions: A review. *Int. J. Clin. Diagn. Pathol.* 4 (4):113–119. doi:10.33545/pathol.2021.v4.i4b.433.
- Bildik Dal, A. E; Hubbe, M. A. (2021) Hydrophobic copolymers added with starch at the size press of a paper machine: A review of findings and likely mechanisms. *BioResources* 16 (1):2138–2180. doi:10.15376/biores.16.1.BildikDal.
- Bildik Dal, A. E; Hubbe, M. A; Pal, L. (2020) Cationic emulsions of maleic anhydride derivatives of oleic and abietic acid for hydrophobic sizing of paper. *TAPPI J.* 19 (6):281–290.
- Bitla, S; Tripp, C. P; Bousfield, D. (2003) A Raman spectroscopic study of migration in paper coatings. *JPPS* 29 (11):382–385.
- Bock, E. F; Burdick, C. L; Walsh, L. D. (2002) Paper coating composition with improved optical brighteners carriers. Patent EP1177345 (A1).
- Böhm, T; Felfer, P; Thiele, S. (2023) A modular and automated serial section collection system for ultramicrotomy and subsequent imaging. *Microsc. Microanal.* 29 (1):212–218. doi:10.1093/micmic/ozac007.
- Böhm, T; Moroni, R; Thiele, S. (2020) Serial section Raman tomography with 10 times higher depth resolution than confocal Raman microscopy. *J. Raman Spectrosc.* 51 (7):1160–1171. doi:10.1002/jrs.5878.

- Böhringer, J; Bühler, P; Schlaich, P; Sinner, D. (2014) Werkstoffe. In: Kompendium der Mediengestaltung. Hg. Böhringer, J; Bühler, P; Schlaich, P; Sinner, D. Springer Vieweg, Berlin. S. 417–447. doi:10.1007/978-3-642-54579-5_8.
- Boone, S. (2005) Testing of paper and board sizing. In: The sizing of paper. Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 301–343.
- Bosenick, R. D. C; Spangenberg, M. D. C. (1995) Acceptor sheet for pressure-sensitive recording sheets. Patent EP0657300.
- Bottorff, K. J. (1993) Fluorinated aldoketene dimer and their use as combination oil and water resistant sizes for cellulosic materials. Patent EP0543363 (A1).
- Bottorff, K. J. (1994) AKD sizing mechanism: a more definitive description. TAPPI J. 77 (4):105–116.
- Bowie, B. T; Chase, D. B; Griffiths, P. R; DuPont (2000) Factors Affecting the Performance of Bench—Top Raman Spectrometers. Part II: Effect of Sample. Appl. Spectrosc. 54 (6):200A-207A. doi:10.1366/0003702001950175.
- Branston, R. E; Hobbs, D. G. (1998) Styrene-butadiene latices. In: Synthetic Coating Adhesives. Hg. MacNair, A. TAPPI Press, Atlanta. S. 1–17.
- Brecht, W; Heyn, D. (1966) Die Leimmittelverteilung über den Querschnitt des Blattes bei der Harz-Masse-Leimung von Papieren. Papier 20 (5):238–242.
- Brinen, J. S. (1993) The observation and distribution of organic additives on paper surfaces using surface spectroscopic techniques. NPPRJ 8 (1):123–129. doi:10.3183/NPPRJ-1993-08-01-p123-129.
- Bristow, A. (2009) The surface of paper. In: Paper products physics and technology. Hg. Ek, M; Gellerstedt, G; Henriksson, G. De Gruyter, Berlin. S. 209–232. doi:10.1515/9783110213461.209.
- Brown, J. T; Gentry, S. T; Bobsein, B. R. (1998) Acrylic-copolymer paper coating binders. In: Synthetic Coating Adhesives. Hg. MacNair, A. TAPPI Press, Atlanta. S. 19–32.
- Browning, B. L; Isenberg, I. H. (1955) Study of paper composition by parallel sectioning. TAPPI J. 38 (10):602–603.
- Brunn, H; Arnold, G; Körner, W; Rippen, G; Steinhäuser, K. G; Valentin, I. (2023) PFAS: forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites. Environ. Sci. Eur. 35 (1):1–50. doi:10.1186/s12302-023-00721-8.
- Bruun, S.-E. (2009) Binders. Starch. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 192–206.
- Budzikiewicz, H; Schäfer, M. (2012) Apparative Grundlagen. In: Massenspektrometrie. Eine Einführung. Hg. Budzikiewicz, H; Schäfer, M. Wiley-VCH, Weinheim. S. 9–52.
- Burke, D. J. (1993) Calcium carbonate and the evolution of alkaline papermaking in North America. TAPPI J. 76 (4):40A-40G.
- Burkhard, F; McGregor, C; Brattka, B. (2009) Verbesserte Retention und Entwässerung bei gleichzeitig verbesserter Füllstoffverteilung in z-Richtung durch den Einsatz einer weiterentwickelten Retentions-Technologie. Wochenbl. Papierfabr. 137 (3-4):100–105.
- Carceller, R; Juppo, A. (2004) New surface size composition changes paper surface properties for improving ink jet printability of copy paper. Paperi ja Puu 86 (3):161–163.
- Carceller, R; Juppo, A. (2005) Nanostructures in aqueous dispersions for surface sizing. Paperi ja Puu 87 (1):35–37.
- Casari, W. (2009) Polyelektrolyte. In: RÖMPP [Online]. Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Georg Thieme Verlag. Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-03194>. Geprüft am 07.01.2024.

- Casari, W; Beutner, K. (2009) Polycarbonate. In: RÖMPP [Online]. Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Thieme Verlag. Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-16-03130>. Geprüft am 07.01.2024.
- Casey, J. P. (1952) Pigment coating. Coating adhesives. In: Pulp and paper : chemistry and chemical technology. 2 Properties of paper and converting. Interscience Publ., New York. S. 1014–1033.
- Cates, R. E; Dumas, D. H; Evans, D. B; Rodriguez, J. M. (2005) Alkyl ketene dimer sizes. In: The sizing of paper. Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 193–209.
- Challinor, J. M. (1989) A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *JAAP* 16 (4):323–333. doi:10.1016/0165-2370(89)80015-4.
- Challinor, J. M. (1991) Structure determination of alkyd resins by simultaneous pyrolysis methylation. *JAAP* 18 (3-4):233–244. doi:10.1016/0165-2370(91)87004-6.
- Challinor, J. M. (1993) Characterisation of rosin-based commercial resins by pyrolysis— and simultaneous pyrolysis methylation—gas chromatography/mass spectrometry techniques. *JAAP* 25:349–360. doi:10.1016/0165-2370(93)80054-4.
- Challinor, J. M. (1996) A rapid simple pyrolysis derivatisation gas chromatography-mass spectrometry method for profiling of fatty acids in trace quantities of lipids. *JAAP* 37 (2):185–197. doi:10.1016/0165-2370(96)00946-1.
- Challinor, J. M. (2001) Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *JAAP* 61 (1-2):3–34. doi:10.1016/S0165-2370(01)00146-2.
- Chen, N; Hu, S; Pelton, R. (2002) Mechanisms of aldehyde-containing paper wet-strength resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (22):5366–5371. doi:10.1021/ie020355m.
- Chen, Y; Zheng, J; Li, H; Zhang, Z. J; Zheng, J. (2015) The synthesis of styrene acrylate emulsion and its application in xerographic paper. *J. Polym. Eng.* 35 (3):199–207. doi:10.1515/polyeng-2014-0058.
- Chen, Z; He, Z; Zhang, L; Ni, Y. (2018) In situ grafting of chitosan onto cellulosic fibers using maleic anhydride for paper wet strength improvement. *BioResources* 13 (2):4018–4028. doi:10.15376/biores.13.2.4018-4028.
- Chen, Z; Li, C; Song, Z; Qian, X. (2014) Wet strength and antibacterial performance of cellulosic paper induced by maleic anhydride-acylated chitosan. *BioResources* 9 (3):4503–4509. doi:10.15376/biores.9.3.4503-4509.
- Chen, Z; Zhang, H; Song, Z; Qian, X. (2013) Preparation and application of maleic anhydride-acylated chitosan for wet strength improvement of paper. *BioResources* 8 (3):3901–3911.
- Chinga, G; Helle, T. (2003a) Staining with OsO₄ in the study of coated paper structure. *Paperi ja Puu* 85 (1):44–48.
- Chinga, G; Helle, T. (2003b) Three-dimensional reconstruction of a coating layer structure. *JPPS* 29 (4):119–122.
- Chinga, G; Helle, T; Forseth, T. (2002) Quantification of structure details of LWC paper coating layers. *NPPRJ* 17 (3):313–318. doi:10.3183/NPPRJ-2002-17-03-p313-318.
- Chinga, G; Johnsen, P. O; Diserud, O. (2004) Controlled serial grinding for high-resolution three-dimensional reconstruction. *J. Microsc.* 214 (1):13–21. doi:10.1111/j.0022-2720.2004.01288.x.
- Chinga-Carrasco, G. (2009) Exploring the multi-scale structure of printing paper - a review of modern technology. *J. Microsc.* 234 (3):211–242. doi:10.1111/j.1365-2818.2009.03164.x.
- Chiriu, D; Ricci, P. C; Cappellini, G; Salis, M; Loddò, G; Carbonaro, C. M. (2018) Ageing of ancient paper: A kinetic model of cellulose degradation from Raman spectra. *J. Raman Spectrosc.* 49 (11):1802–1811. doi:10.1002/jrs.5462.
- Chiu, C; Solarek, D. (2009) Modification of Starches. In: Starch. Chemistry and technology. Hg. BeMiller, J; Whistler, R. Academic Press, London. S. 629–655. doi:10.1016/B978-0-12-746275-2.00017-3. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780127462752000173>.

- Choi, S. S; Kwon, H. M. (2013) Characterization of pyrolysis products formed from styrene-1,2-unit heterosequence of styrene-butadiene copolymer. *JAAP* 99:1–8. doi:10.1016/j.jaap.2012.11.014.
- Clerck, P. de (2009) Starch in the wet-end. In: *Applications of wet-end paper chemistry*. Hg. Thorn, I; Au, C. O. Springer, Dordrecht. S. 171–194. doi:10.1007/978-1-4020-6038-0_9.
- Colasurdo, A. R. (1992) The interactions of alkyl ketene dimer with other wet-end additives. *TAPPI J.* 75 (9):143–149.
- Coltelli, M.-B; Wild, F; Bugnicourt, E; Cinelli, P; Lindner, M; Schmid, M; Weckel, V; Müller, K; Rodriguez, P; Staebler, A; Rodríguez-Turienzo, L; Lazzeri, A. (2016) State of the art in the development and properties of protein-based films and coatings and their applicability to cellulose based products. An extensive review. *Coatings* 6 (1):1–59. doi:10.3390/coatings6010001.
- Conti, C; Realini, M; Colombo, C; Matousek, P. (2015a) Comparison of key modalities of micro-scale spatially offset Raman spectroscopy. *The Analyst* 140 (24):8127–8133. doi:10.1039/c5an01900a.
- Conti, C; Realini, M; Colombo, C; Sowoidnich, K; Afseth, N. K; Bertasa, M; Botteon, A; Matousek, P. (2015b) Noninvasive analysis of thin turbid layers using microscale spatially offset Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* 87 (11):5810–5815. doi:10.1021/acs.analchem.5b01080.
- Coralli, I; Fabbri, D; Facchin, A; Torri, C; Stevens, L. A; Snape, C. E. (2023) Analytical pyrolysis of polyethyleneimines. *JAAP* 169:1–7. doi:10.1016/j.jaap.2022.105838.
- Cornely, B. (1959) Nachwort. In: *Anleitung, auf eine sichere, einfache und wohlfeile Art Papier in der Masse zu leimen. Als Beitrag zur Papiermacherkunst. Nachdr. d. Originalausg. von 1807.* Forschungsstelle Papiergeschichte, Mainz. S. 65–76.
- Crisp, M. T; Riehle, R. J. (2009) Wet-strengthening of paper in neutral pH papermaking conditions. In: *Applications of wet-end paper chemistry*. Hg. Thorn, I; Au, C. O. Springer, Dordrecht. S. 147–169. doi:10.1007/978-1-4020-6038-0_8.
- Crockett, T. D; Webb, A. A; Borchardt, L. G; Easty, D. B. (1987) Identification of polymers in paper by pyrolysis gas chromatography. Reduction of paper interference by prepyrolysis. *J. Chromatogr. A* 407:330–339. doi:10.1016/S0021-9673(01)92633-0.
- Cui, L; Zhou, Q; Liao, C; Fu, J; Jiang, G. (2009) Studies on the toxicological effects of PFOA and PFOS on rats using histological observation and chemical analysis. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 56 (2):338–349. doi:10.1007/s00244-008-9194-6.
- Cutts, P. (2009) Retention and drainage. In: *Applications of wet-end paper chemistry*. Hg. Thorn, I; Au, C. O. Springer, Dordrecht. S. 39–52. doi:10.1007/978-1-4020-6038-0_3.
- Czech, Z; Peřech, R. (2009) The thermal degradation of acrylic pressure-sensitive adhesives based on butyl acrylate and acrylic acid. *Prog. Org. Coat.* 65 (1):84–87. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.09.017.
- Czech, Z; Peřech, R. (2010) Identification of acrylate copolymers using pyrolysis and gas chromatography. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 100 (2):641–644. doi:10.1007/s10973-009-0142-0.
- Dahlström, C; Allem, R; Uesaka, T. (2011) New method for characterizing paper coating structures using argon ion beam milling and field emission scanning electron microscopy. *J. Microsc.* 241 (2):179–187. doi:10.1111/j.1365-2818.2010.03418.x.
- Dahlström, C; Uesaka, T. (2009) New Insights into Coating Uniformity and Base Sheet Structures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (23):10472–10478. doi:10.1021/ie900819c.
- Dahlström, C; Uesaka, T. (2012) Microstructure Variations in Paper Coating: Direct Observations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (24):8246–8252. doi:10.1021/ie202874z.
- Dallüge, J; Vreuls, R. J. J; van Iperen, D. J; van Rijn, M; Brinkman, U. A. T. (2002) Resistively heated gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry. *J. Sep. Sci.* 25 (9):608–614. doi:10.1002/1615-9314(20020601)25:9<608:AID-JSSC608>3.0.CO;2-R.

- Dalton, J. S; Preston, J. S; Heard, P. J; Allen, G. C; Elton, N. J; Husband, J. C. (2002) Investigation into the distribution of ink components throughout printed coated paper. Part 2: Utilising XPS and SIMS. *Colloids and Surfaces A* 205 (3):199–213. doi:10.1016/S0927-7757(02)00021-3.
- Danby, R. (2002) SC print quality influenced by fiber length, fabric structures, and machine drainage characteristics. *TAPPI J.* 1 (9):3–9.
- Danby, R; Zhou, H. (2004) Numerical evaluation of the printability of paper surfaces. *Pulp Pap. Can.* 105 (9):38–42.
- Dappen, J. W. (1951) Distribution of starch in clay coatings. *TAPPI J.* 34 (7).
- Dart, P. J; McCalley, D. V. (1990) Determination of alkylketene dimer sizing agent products in paper by capillary gas chromatography. *Analyst* 115 (1):13–16. doi:10.1039/an9901500013.
- Davis, J. W; Robertson, W. H; Weisgerber, C. A. (1956) A new sizing agent for paper—Alkylketene dimers. *TAPPI J.* 39 (1):21–23.
- Davison, R. W. (1975) The sizing of paper. *TAPPI J.* 58 (3):48–57.
- Degen, H. J; Reichel, F; Riebeling, U; Hoehr, L. (1989a) Paper size based on finely divided aqueous dispersions. Patent US4855343 (A).
- Degen, H. J; Reichel, F; Riebeling, U; Hoehr, L. (1989b) Sizing agents for paper based on finely divided aqueous dispersions. Patent US4835212 (A).
- del Río, J. C; Gutiérrez, A; González-Vila, F. J; Martín, F. (1999) Application of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of pitch deposits and synthetic polymers in pulp and pulp mills. *JAAP* 49 (1–2):165–177. doi:10.1016/S0165-2370(98)00099-0.
- Deng, S; Zhuo, H; Wang, Y; Leng, S; Zhuang, G; Zhong, X; Wei, Z; Yao, Z; Wang, A. J.-G. (2019) Multiscale Simulation on Product Distribution from Pyrolysis of Styrene-Butadiene Rubber. *Polymers* 11 (12):1–14. doi:10.3390/polym11121967.
- dePierne, O. S; Dauplaise, D. L; Proverb, R. J. (1992) Styrene/acrylic type polymers for use as surface sizing agents. Patent US5122568 (A).
- Detter-Hoskin, L. D; Busch, K. L. (1995) SIMS: Secondary ion mass spectrometry. In: *Surface analysis of paper*. Hg. Conners, T. E; Banerjee, S. CRC Press, Boca Raton. S. 206–234. doi:10.1201/9780429279997-10.
- Devore, D. I; Fischer, S. A. (1993) Wet-strength mechanism of polyaminoamide - epichlorohydrin resins. *TAPPI J.* 76 (8):121–128.
- Di Risio, S; Yan, N. (2006) Characterizing coating layer z-directional binder distribution in paper using atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A* 289 (1–3):65–74. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.04.007.
- Dickson, A. R. (2000a) Quantitative analysis of paper cross-sections. *Appita J.* 53 (4):292–295.
- Dickson, A. R. (2000b) The quantitative microscopic analysis of paper cross-sections: sample preparation effects. *Appita J.* 53 (5):362–366.
- Die Papierindustrie (2022) Papier 2022 - Ein Leistungsbericht. Die Papierindustrie e. V. Bonn.
- Die Papierindustrie (2023a) Papier 2023 - Ein Leistungsbericht. Die Papierindustrie e. V. Bonn.
- Die Papierindustrie (2023b) Rohstoffeinsatz der deutschen Papierindustrie: Pigmente und Additive. Persönliche Mitteilung per E-Mail.
- Dierkes, G; Lauschke, T; Becher, S; Schumacher, H; Földi, C; Ternes, T. (2019) Quantification of microplastics in environmental samples via pressurized liquid extraction and pyrolysis-gas chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* 411 (26):6959–6968. doi:10.1007/s00216-019-02066-9.
- DIN 38402-51:2017-05 (2017) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren - Lineare Kalibrierfunktion (A 51) Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.

- DIN 53145-1:2000-03 (2000) Meßgrundlagen zur Bestimmung des Reflexionsfaktors Teil 1: Messung an nicht fluoreszierenden Proben. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN 53145-2:2000-03 (2000) Meßgrundlagen zur Bestimmung des Reflexionsfaktors Teil 2: Messung an fluoreszierenden Proben. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN 53146:2000-04 (2000) Bestimmung der Opazität. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN 53147:1993-01 (1993) Bestimmung der Transparenz. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN 54370:2007-06 (2007) Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung des Glührückstandes. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN 54500:2008-09 (2008) Bestimmung der dichtebezogenen Lichtstreu- und Lichtabsorptionskoeffizienten von Faserstoffen und Papieren. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN 6174:2007-10 (2007) Farbmetrische Bestimmung von Farbmaßzahlen und Farbabständen im angenähert gleichförmigen CIELAB-Farbenraum. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN 6730:2006-05 (2006) Papier, Pappe - Begriffe. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN 6735:2004-02 (2004) Papier, Pappe und Faserstoffe - Übersicht von Begriffen. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN EN 20187:1993-11 (1993) Papier, Pappe und Zellstoff; Normalklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung (ISO 187:1990) Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN EN 20534:1993-10 (2012) Papier und Pappe: Bestimmung der Dicke, der Dichte und des spezifischen Volumens (ISO 534:1988) Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN EN ISO 1924-2:2009-05 (2009) Papier und Pappe - Bestimmung von Eigenschaften bei Zugbeanspruchung- Teil_2: Verfahren mit konstanter Dehngeschwindigkeit (20_mm/min) (ISO_1924-2:2008);. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN EN ISO 2758:2003-11 (2003) Papier - Bestimmung der Berstfestigkeit. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN EN ISO 3650:1999-02 (1999) Geometrische Produktspezifikationen (GPS) - Längennormale - Parallelendmaße (ISO 3650 : 1998) Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN EN ISO 534:2012-02 (2012) Papier und Pappe - Bestimmung der Dicke, der Dichte und des spezifischen Volumens. Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- DIN EN ISO 638:2009-01 (2009) Papier, Pappe und Faserstoff - Bestimmung des Trockengehaltes - Wärmeschrankverfahren (ISO 638:2008) Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN) Berlin.
- Dörner, H. (2013) 6 Process Chemicals. 6.2 Aluminum Compounds. In: Handbook of paper and board. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 291–295. doi:10.1002/9783527652495.ch6.
- Downey, W. F. (1953) Higher alkyl ketene dimer emulsion. Patent US2627477 (A).
- Du, Y. F; Zang, Y. H. (2011) Study of Latex Migration Mechanism during Coating Consolidation. AMR 295-297:83–87. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.295-297.83.
- Dunlop-Jones, N. (1996) Wet-strength chemistry. In: Paper chemistry. Hg. Roberts, J. C. Blackie Academic & Professional, Glasgow. S. 98–119. doi:10.1007/978-94-011-0605-4_7.
- ECHA (2023) ANNEX XV Restriction Report. proposal for a restriction. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) European Chemicals Agency (ECHA) (Hg.) <https://echa.europa.eu/documents/10162/1c480180-ece9-1bdd-1eb8-0f3f8e7c0c49>. Geprüft am 06.01.2024.

- Ehrhardt, S; Leckey, J. (2020) Fluid resistance. The sizing of paper. In: Make paper products stand out. Strategic use of wet end chemical additives. Hg. Hubbe, M. A; Rosencrance, S. TAPPI Press, Peachtree Corners. S. 53–75.
- Eklund, D; Lindström, T. (1991a) Dyes and optical whiteners. In: Paper chemistry. An introduction. DT Paper Science Publications, Grankulla. S. 265–280.
- Eklund, D; Lindström, T. (1991b) Wet strength. In: Paper chemistry. An introduction. DT Paper Science Publications, Grankulla. S. 89–105.
- Elias, H.-G. (2003) Lösungen und Gele. Polymerdispersionen. In: Anwendungen von Polymeren. Hg. Elias, H.-G. Wiley-VCH, Weinheim. S. 571–575. doi:10.1002/9783527626533.ch14.
- Elyani, N; Indriati, L. (2020) The effect of cationic polyacrylamide as retention aid for alkaline papermaking. *CMR* 12 (6):21–26. doi:10.7176/CMR/12-6-04.
- Engel, E. M. (1962) The internal sizing of paper. In: Pulp and paper Science and technology. 2 Paper. Hg. Libby, C. E. McGraw-Hill, New York. S. 40–59.
- Engström, G. (2005) Interactions between coating colour and base sheet in pigment coating. In: Advances in paper science and technology. 13. Fundamental Research Symposium, Cambridge. 11.–16.09.2005. FRC, Manchester. S. 1011–1073.
- Engström, G. (2009) Pigment Coating. In: Paper chemistry and technology. Hg. Ek, M; Gellerstedt, G; Henriksson, G. De Gruyter, Berlin. S. 341–384. doi:10.1515/9783110213447.341.
- Erdely, J. (1981) Die Füllstoffverteilung im Papierquerschnitt. *Zellst. Pap.* 30 (2):71–73.
- Erdman, N; Campbell, R; Asahina, S. (2006a) Artifact-free cross-sections. *AM&P* 164:33–35.
- Erdman, N; Campbell, R; Asahina, S. (2006b) Precise SEM Cross Section Polishing via Argon Beam Milling. *Microscopy Today* 14 (3):22–25. doi:10.1017/S155192950005762X.
- Erkkilä, A.-L; Pakarinen, P. I; Odell, M. H. (1998) Sheet forming studies using layered orientation analysis: Can lead to a better understanding of the drainage process. *Pulp Pap. Can.* 99 (1):81–85.
- Erney, D. R; Gillespie, A. M; Gilvydis, D. M; Poole, C. F. (1993) Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection. *J. Chromatogr. A* 638 (1):57–63. doi:10.1016/0021-9673(93)85007-T.
- Erney, D. R; Pawlowski, T. M; Poole, C. F. (1997) Matrix-induced peak enhancement of pesticides in gas chromatography: Is there a solution? *J. High Resol. Chromatogr.* 20 (7):375–378. doi:10.1002/jhrc.1240200706.
- Espy, H. H. (1987) The effects of pulp refining on wet-strength resin. *TAPPI J.* 70 (7):129–133.
- Espy, H. H. (1995) The mechanism of wet-strength development in paper: a review. *TAPPI J.* 78 (4):90–99.
- Espy, H. H. (1997) Repulping wet strength paper and paperboard with persulfate and a carbonate buffer. Patent US5674358 (A).
- Espy, H. H; Geist, G. (1993) Persulfates as repulping reagents for neutral/alkaline wet-strength broke. *TAPPI J.* 76 (2):139–142.
- Ettl, R; Esser, A. (1997) On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimer (AKD) Physico-chemical aspects of AKD retention and sizing efficiency. In: The fundamentals of papermaking materials. 11. Fundamental research symposium, Cambridge. 1997. S. 997–1020.
- Everall, N. J. (2000) Modeling and Measuring the Effect of Refraction on the Depth Resolution of Confocal Raman Microscopy. *Appl. Spectrosc.* 54 (6):773–782. doi:10.1366/0003702001950382.
- Fabbri, D; Helleur, R. (1999) Characterization of the tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis products of carbohydrates. *JAAP* 49 (1-2):277–293. doi:10.1016/S0165-2370(98)00085-0.

- Fabbri, D; Trombini, C; Vassura, I. (1998) Analysis of polystyrene in polluted sediments by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. Sci.* 36 (12):600–604. doi:10.1093/chromsci/36.12.600.
- Fagbemigun, T. K. (2021) Green developers for heat-sensitive layers of thermal paper. Dissertation. Universität Hamburg. Hamburg.
- Faix, O; Fortmann, I; Bremer, J; Meier, D. (1991a) Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products. *Holz Roh- Werkst.* 49 (5):213–219. doi:10.1007/BF02613278.
- Faix, O; Fortmann, I; Bremer, J; Meier, D. (1991b) Thermal degradation products of wood. A collection of electron-impact (EI) mass spectra of polysaccharide derived products. *Holz Roh- Werkst.* 49:299–304.
- Faix, O; Meier, D; Fortmann, I. (1990a) Thermal degradation products of wood. A collection of electron-impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products. *Holz Roh- Werkst.* 48 (9):351–354.
- Faix, O; Meier, D; Fortmann, I. (1990b) Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. *Holz Roh- Werkst.* 48 (7-8):281–285. doi:10.1007/BF02626519.
- Faix, O; Meier, D; Grobe, I. (1987) Studies on isolated lignins and lignins in woody materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and off-line pyrolysis-gas chromatography with flame ionization detection. *JAAP* 11:403–416. doi:10.1016/0165-2370(87)85044-1.
- Fallmann, J; Sychra, M; Schmid, L; Sartori, J. (2007) Papierleimungsemulsion, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung. Patent WO2007070912 (A1).
- Fardim, P; Holmbom, B. (2005) ToF-SIMS imaging: a valuable chemical microscopy technique for paper and paper coatings. *Appl. Surf. Sci.* 249 (1-4):393–407. doi:10.1016/j.apsusc.2004.12.041.
- Farley, C. E; Wasser, R. B. (1989) Sizing with alkenyl succinic anhydride. In: *The sizing of paper*. Hg. Reynolds, W. F. TAPPI Press, Atlanta. S. 51–62.
- Farrow, B; Roff, W. J; Simmens, S. C. (1958) Physical changes in cellulose immersed in aqueous solutions of formaldehyde and glyoxal. *Journal of the Textile Institute Transactions* 49 (10):T516-T517. doi:10.1080/19447025808662459.
- Fei, G; Yan, T; Wang, H; Shen, Y; Zou, J. (2017) Micromorphology, phase behavior, and properties of environmental, multi-cross-linked polyurethane/polyacrylate microemulsions based on in situ surfactant-free polymerization. *Colloid Polym. Sci.* 295 (10):1743–1755. doi:10.1007/s00396-017-4148-z.
- Ferreira, P. J; Gamelas, J. A; Moutinho, I. M; Ferreira, A. G; Gómez, N; Molleda, C; Figueiredo, M. M. (2009) Application of FT-IR-ATR spectroscopy to evaluate the penetration of surface sizing agents into the paper structure. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (8):3867–3872. doi:10.1021/ie801765c.
- Fiedler, M; Erhard, K. (2007) Verbesserung der Leimung durch Steuerung der AKD-Faserstoff-Wechselwirkung. In: *PTS-Forschungsbericht AIF 14373*. PTS. Heidenau.
- Fineman, M. N. (1952) The role of hemicelluloses in the mechanism of wet strength. *TAPPI J.* 35 (7):320–325.
- Finger, E. R; Majewski, Z. J. (1954) Sheet formation on the fourdrinier machine. *TAPPI J.* 37 (5):216–224.
- Fischer, S. A. (1997) Repulping wet-strength paper. *TAPPI J.* 80 (11):141–147.
- Fiselier, K; Grob, K. (2012) Barriers against the migration of mineral oil from paperboard food packaging. Experimental determination of breakthrough periods. *Packag. Technol. Sci.* 25 (5):285–301. doi:10.1002/pts.982.

- Fletcher, I. J; Zink, R. (2002) Synthesis and properties of phthalide-type color formers. In: Chemistry and applications of leuco dyes. Hg. Muthyala, R. Plenum Press, New York. S. 97–123. doi:10.1007/0-306-46906-5_4.
- Fordsmand, H; Denmark, H; Maloney, T; Kananen, J; Kekkonen, J; Chen, C. (2006) The effect of filler distribution on gravure printability of SC paper. In: Proceedings. IGPA Conference, Cincinnati. 17.-19.09.2006. TAPPI Press, Atlanta.
- Forgacs, O. L; Atack, D. (1961) Distribution of chemical woodpulp and groundwood through the thickness of newsprint. In: Formation and Structure of Paper. 2. Fundamental Research Symposium, Oxford, Oxford. S. 721–737.
- Forsström, U. (2003) Interactions between base paper and coating color in metered size press coating. Dissertation. Helsinki University of Technology. Espoo.
- Forsström, U. (2009) Base paper. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 41–58.
- Fox, T. (2016) Infrarot- und Raman-Spektren. In: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Hg. Bienz, S; Bigler, L; Fox, T; Meier, H. Thieme, Stuttgart. doi:10.1055/b-004-129729.
- Franke, W. (1993) Mikrotomie — Papierquerschnitte. In: Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff. Band 2: Mikroskopische und photometrische Verfahren. Hg. Franke, W. Springer, Berlin. S. 133–145. doi:10.1007/978-3-642-51105-9_6. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-51105-9_6.
- FRANK-PTI (2006) Universal Dickenmesser. Abnahmeprotokoll. Dickenmesser motorisch 16502 SN 41323, geprüft am 11.05.2006. FRANK-PTI GMBH.
- Frick, J. G; Harper, R. J. (1982) Crosslinking cotton cellulose with aldehydes. J. Appl. Polym. Sci. 27 (3):983–988. doi:10.1002/app.1982.070270317.
- Friese, M. A; Banerjee, S; Mangin, P. J. (1995) FT-IR spectroscopy. In: Surface analysis of paper. Hg. Conners, T. E; Banerjee, S. CRC Press, Boca Raton. S. 119–141. doi:10.1201/9780429279997-6.
- Fringeli, W. (1974) Verfahren zur Herstellung von Bis-triazinyl-amino-stilben-disulfonsäuren-(2,2'), neue Bis-triazinyl-amino-stilben-disulfonsäuren-(2,2'), sowie deren Verwendung als optische Aufheller für organische Materialien. Patent DE2335570 (A1).
- Fringeli, W. (1976) Bis-s-triazinylamino-stilbene-2,2'-disulphonic acids, their manufacture and their use as optical brighteners. Patent US3954740 (A).
- Fringeli, W. (1980a) Lagerstabile, konzentrierte wässrige Lösungen von sulfogruppenhaltigen optischen Aufhellern. Patent DE2928053 (A1).
- Fringeli, W. (1980b) Stabile Stilbenaufhellerlösungen. Patent DE2928052 (A1).
- Frontier Laboratories (2022) Eco-Cup. <https://www.frontier-lab.com/products/multi-functional-pyrolysis-system/17882/>. Geprüft am 06.01.2024.
- Fuchigami, M. (1980) Micro-capsules and method for their production. Patent US4233178 (A).
- Fukuda, S; Belgacem, M. N; Chaussy, D; Reverdy-Bruas, N. R. C. (2018) Characterization of oil-proof papers containing a newtype of fluorochemicals. Part II: water- and oil-proof behaviors and printability. Cellul. Chem. Technol. 52 (5-6):413–422.
- Fukuda, S; Chaussy, D; Belgacem, M. N; Reverdy-Bruas, N; Thielemans, W. (2013) Characterization of oil-proof papers containing new-type of fluorochemicals. Part 1: Surface properties and printability. Appl. Surf. Sci. 277:57–66. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.174.
- Funk, W; Dammann, V; Donnevert, G. (2005a) Anhang 2. In: Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik. Hg. Dammann, V; Donnevert, G. Wiley-VCH, Weinheim. S. 261–266. doi:10.1002/9783527624508.oth2.
- Funk, W; Dammann, V; Donnevert, G. (2005b) Phase I: Erstellung eines neuen Analysenverfahrens. In: Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel-

- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik. Hg. Dammann, V; Donnevert, G. Wiley-VCH, Weinheim. S. 9–55. doi:10.1002/9783527624508.ch2.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527624508.ch2>.
- Gabriel, G. (1990) Herstellung und Qualitätsanforderungen chemischer Selbstdurchschreibepapiere. *Wochenbl. Papierfabr.* 118 (15):661.
- Galletti, G. C; Bocchini, P; Guadalix, M. E; Almendros, G; Camarero, S; Martínez, A. T. (1997) Pyrolysis products as markers in the chemical characterization of paperboards from waste paper and wheat straw pulps. *Bioresour. Technol.* 60 (1):51–58. doi:10.1016/S0960-8524(96)00170-8.
- Gällstedt, M; Brottman, A; Hedenqvist, M. S. (2005) Packaging-related properties of protein- and chitosan-coated paper. *Packag. Technol. Sci.* 18 (4):161–170. doi:10.1002/pts.685.
- Gällstedt, M; Hedenqvist, M. S. (2006) Packaging-related mechanical and barrier properties of pulp–fiber–chitosan sheets. *Carbohydr. Polym.* 63 (1):46–53. doi:10.1016/j.carbpol.2005.07.024.
- Gane, P. A. C. (2001) Surface treatment: Sizepress tradition, current development and a pigmented chemical future. In: *The science of papermaking. 12. Fundamental Research Symposium, Oxford.* S. 1069–1113.
- Gane, P. A. C; Huggenberger, L; Arnold, M; Köster, H.-H. (2009) Pigments. Ground calcium carbonate. In: *Pigment coating and surface sizing of paper.* Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 98–109.
- Gantenbein, D; Likitalo, M. (2009) Pigments. Talc. In: *Pigment coating and surface sizing of paper.* Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 110–124.
- Garrett, P. D; Lee, K. I. (1998) Characterization of polymers for paper surface sizings using contact angle methods. *TAPPI J.* 81 (4):198–203.
- Georgevits, L. E. (1964) The preparation of Casein and isolated soy protein coatings. In: *Pigment coating process für paper and board.* TAPPI monograph series No. 28. Hg. Blooth, G. L. TAPPI Press. S. 154–161.
- Germinario, G; Mirabile, A; Sabbatini, L. (2020) Pyrolysis gas chromatography – mass spectrometry of pressure sensitive adhesive tapes. *JAAP* 151:104904. doi:10.1016/j.jaap.2020.104904.
- Gess, J. M. (1996) The sizing of paper with rosin and alum at acid pHs. In: *Paper chemistry.* Hg. Roberts, J. C. Blackie Academic & Professional, Glasgow. S. 120–139. doi:10.1007/978-94-011-0605-4_8.
- Gess, J. M. (2005a) Rosin. In: *The sizing of paper.* Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 57–73.
- Gess, J. M. (2005b) Soap size vs. dispersed size. In: *The sizing of paper.* Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 135–141.
- Gess, J. M; Rende, D. S. (2005) Alkenyl succinic anhydride (ASA) In: *The sizing of paper.* Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 179–192.
- Gigac, J; Stankovská, M. (2014) The effect of base paper properties on inkjet print quality. *Wood Res.* 59 (5):717–730.
- Gliese, T. (2008a) Dispersants for fillers and coating Pigments. In: *Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial.* Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 257–271.
- Gliese, T. (2008b) Starch in the production of fine paper. In: *Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial.* Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. 195–207.
- Gliese, T; Kleemann, S. (2021) Additive der Papiererzeugung. In: *Taschenbuch der Papiertechnik.* Hg. Naujock, H.-J; Blechschmidt, J. Hanser, München. S. 229–290. doi:10.3139/9783446465626.009.

- Goel, A; Arns, C; Holmstad, R; Gregersen, O. W; Bauget, F; Averdunk, H; Sok, R; Sheppard, A; Knackstedt, M. (2006) Analysis of the impact of papermaking variables on the structure and transport properties of paper samples by X-ray microtomography. *JPPS* 32 (3):111–122.
- Goel, A; Tzanakakis, M; Huang, S; Ramaswamy, S; Hu, W.-S; Choi, D; Ramarao, B. V. (2000) Confocal laser scanning microscopy to visualize and characterize the structures of paper. In: *Fundamentals and numerical modeling of unit operations in the forest products industries*. 1999 AIChE Forest Products Symposium. American Institute of Chemical Engineers, New York, NY. S. 75–79.
- Golebiowska, E; Blakeley, A. R; Bousfield, D; Gramlich, W. M. (2017) Visualization of latex and starch in paper coatings by tagging with fluorescent dyes. *NPPRJ* 32 (3):395–406. doi:10.3183/NPPRJ-2017-32-03-p395-406.
- Graff, J. H; Schlosser, M. A. (1942) Cross sections of paper. In: *Technical association papers*. Annual meeting of TAPPI, New York. 16.-19.02.1942. TAPPI Press. S. 149–153.
- Gray, R. T; Rende, D. S. (2005) Surface sizing. In: *The sizing of paper*. Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 257–286.
- Green, B. K. (1955) Pressure sensitive record material. Patent US2712507 (A).
- Groen, L. J. (1961) Fundamental aspects of filler distribution in paper. In: *Formation and Structure of Paper*. 2. Fundamental Research Symposium, Oxford, Oxford. S. 697–720.
- Grön, J; Rantanen, R. (2000) Surface sizing and film coating. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Lehtinen, E. Fapet Oy, Helsinki. S. 489–541.
- Grön, J; Salminen, P; Toivakka, M; Paltakari, J. (2009) Coating layer consolidation and formation of the coating layer structure. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. 355-397.
- Gross, J. H. (2013) Chromatographie-Massenspektrometrie-Kopplungen. In: *Massenspektrometrie*. Ein Lehrbuch. Hg. Gross, J. H. Springer, Berlin. S. 695–730. doi:10.1007/978-3-8274-2981-0_14.
- Grosser, D; Ehmcke, G. (2016) Das Holz der Winterlinde – Eigenschaften und Verwendung. In: *LWF Wissen*. Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (Hg.) <https://www.lwf.bayern.de/mam/cms04/waldbau-bergwald/bilder/w78-holz-der-winterlinde.pdf>. Geprüft am 06.01.2024.
- Grosser, D; Teetz, W. (1998) Buche. *Inform.-D.Holz*.
- Gruntfest, I. J; Young, E. M. (1956) Catalysis of urea-formaldehyde condensation. *Ind. Eng. Chem.* 48 (1):107–109. doi:10.1021/ie50553a032.
- Guo, M; Zhang, G; Du, L; Zheng, H; Liu, G; Li, Y. (2017) Multifunctional water-soluble polymeric fluorescent whitening agents based on 4,4'-bis (1,3,5-triazinyl)- diamino stilbene-2,2'-disulfonic acid structure. *BioResources* 12 (4):8901–8919. doi:10.15376/biores.12.4.8901-8919.
- Guo, Y; Guo, J; Li, S; Li, X; Wang, G; Huang, Z. (2013) Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI. *Colloids and Surfaces A* 427:53–61. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.03.017.
- Gutiérrez, A; Rodríguez, I. M; del Río, J. C. (2004) Chemical characterization of lignin and lipid fractions in kenaf bast fibers used for manufacturing high-quality papers. *J. Agric. Food Chem.* 52 (15):4764–4773. doi:10.1021/jf049540w.
- Gutiérrez, A; Rodríguez, I. M; del Río, J. C. (2006) Chemical Characterization of Lignin and Lipid Fractions in Industrial Hemp Bast Fibers Used for Manufacturing High-Quality Paper Pulps. *J. Agric. Food Chem.* 54 (6):2138–2144. doi:10.1021/jf052935a.
- Guyot, C; Amram, B; Ubrich, J. M. (1995) Raman-microscopic study of mottling of coated paper. *Wochenbl. Papierfabr.* 123 (14/15):646.
- Hägglom-Ahnger, U. (1999) Optimum location of softwood sulfate pulp in three-ply office paper. *TAPPI J.* 82 (82):181–187.

- Hägglom-Ahnger, U. M; Pakarinen, P. I; Odell, M. H; Eklund, D. E. (1998) Conventional and stratified forming of office paper grades. *TAPPI J.* 81 (4):149–158.
- Haken, J. K. (1998) Pyrolysis gas chromatography of synthetic polymers - a bibliography. *J. Chromatogr. A* 825 (2):171–187. doi:10.1016/S0021-9673(98)00607-4.
- Haken, J. K. (1999) Pyrolysis gas chromatography of coating materials - a bibliography. *Prog. Org. Coat.* 36 (1-2):1–10. doi:10.1016/S0300-9440(99)00011-9.
- Haken, J. K; McKay, T. R. (1973) Quantitative Pyrolysis-Gas Chromatography of Some Terepolymers and 3-Component Polyacrylic Mixtures. *J. Chromatogr. A* 80 (1):75–79. doi:10.1016/S0021-9673(01)85351-6.
- Häkkänen, H. J; Korppi-Tommola, J. E. I. (1995) UV-Laser Plasma Study of Elemental Distributions of Paper Coatings. *Appl. Spectrosc.* 49 (12):1721–1728. doi:10.1366/0003702953965894.
- Halttunen, M; Löija, M; Vuorinen, T; Stenius, P; Tenhunen, J; Kenttä, E. (2001a) Determination of SB-latex distribution at paper coating surfaces with FTIR/ATR spectroscopy. In: *Proceedings. 2001 TAPPI Coating and Graphic Arts Conference and Trade Fair, San Diego. 06.-09.05.2001.* TAPPI Press, Atlanta.
- Halttunen, M; Tenhunen, J; Saarinen, T; Stenius, P. (1999) Applicability of FTIR/PAS depth profiling for the study of coated papers. *Vib. Spectr.* 19 (2):261–269. doi:10.1016/S0924-2031(98)00097-6.
- Halttunen, M; Vyörykkä, J; Hortling, B; Tamminen, T; Batchelder, D; Zimmermann, A; Vuorinen, T. (2001b) Study of Residual Lignin in Pulp by UV Resonance Raman Spectroscopy. *Holzforschung* 55 (6):631–638. doi:10.1515/HF.2001.103.
- Hamer, P. C. D; Bleeker, F. E; Zwinderman, A. H; Van Noorden, C. J. F. (2006) Can you trust your cryostat? Reproducibility of cryostat section thickness. *Microsc. Res. Tech.* 69 (10):835–838. doi:10.1002/Jemt.20354.
- Hanciogullari, H. (2000) Synthetic co-binders and thickeners. In: *Pigment coating and surface sizing of paper.* Hg. Lehtinen, E. Fapet Oy, Helsinki. S. 219–239.
- Hanley, S. J; Gray, D. G. (1995) Atomic force microscopy. In: *Surface analysis of paper.* Hg. Connors, T. E; Banerjee, S. CRC Press, Boca Raton. S. 301–324. doi:10.1201/9780429279997-14.
- Hanselmann, R. (2007) Copolymere. In: *RÖMPP [Online].* Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Georg Thieme Verlag. Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-03-02510>. Geprüft am 06.01.2024.
- Hanselmann, R. (2009) Latex. In: *RÖMPP [Online].* Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Georg Thieme Verlag. Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-12-00476>. Geprüft am 06.01.2024.
- Hansen, E. (1951) The distribution of filler in paper. *TAPPI J.* 34 (4):180–185.
- Hansen, U. M; Knudsen, E; Engels, T; Ahlgren, J. (2009) Additives. In: *Pigment coating and surface sizing of paper.* Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 280–308.
- Hardell, H. L; Woodbury, S. E. (2002) A new method for the analysis of AKD oligomers in papermaking systems. *NPPRJ* 17 (3):340–345. doi:10.3183/NPPRJ-2002-17-03-p340-345.
- Hardell, H.-L. (1993) Characterization of impurities in pulp and paper products using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, including direct methylation. *JAAP* 27 (1):73–85. doi:10.1016/0165-2370(93)80023-S.
- Harders-Steinhäuser, M. (1964) Über einige erprobte, der Eigenart des Papiers angepasste Verfahren zur Herstellung von Papierquerschnitten. *Papier* 18 (4):163–167.
- Harries, C; Temme, P. (1907) Über monomolekulares und trimolekulares Glyoxal. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40 (1):165–172. doi:10.1002/cber.19070400124.
- Hatano, Y. (2002) The chemistry of fluoran leuco dyes. In: *Chemistry and applications of leuco dyes.* Hg. Muthyala, R. Plenum Press, New York. S. 159–205. doi:10.1007/0-306-46906-5_6.

- Hattula, T; Aschan, P. J. (1978) Z-distribution analysis of binder in board coatings. *Paperi ja Puu* 60 (11):665-677.
- Hattula, T; Aschan, P. J. (1981) A comparison of double coatings of board based upon styrene-butadiene- and polyvinylacetate latex. *Paperi ja Puu* 63 (5):387-396.
- He, P; Bitla, S; Bousfield, D; Tripp, C. P. (2002) Raman spectroscopic analysis of paper coatings. *Appl. Spectrosc.* 56 (9):1115–1121. doi:10.1366/000370202760295322.
- Head, F. S. H. (1947) The alkali-sensitivity of the aldehydes obtained by periodate oxidation of β -methyl glucoside, β -methyl cellobioside, and cellulose. *Journal of the Textile Institute Transactions* 38 (12):T389-T407. doi:10.1080/19447024708659394.
- Head, F. S. H. (1958) The reactions of cellulose with Glyoxal. *Journal of the Textile Institute Transactions* 49 (7):T345-T356. doi:10.1080/19447025808662444.
- Heard, P. J; Preston, J. S; Parsons, D. J; Cox, J; Allen, G. C. (2004) Visualisation of the distribution of ink components in printed coated paper using focused ion beam techniques. *Colloids and Surfaces A* 244 (1-3):67–71. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.05.012.
- Heath, H. D; Hofreiter, B. T; Borchert, P. J; Schulte, M. I; Neff, J. L; Russell, C. R. (1976) Dialdehyde starch hydrazones. Preparation and properties of cationic dispersions. *Starch/Stärke* 28 (9):303–308. doi:10.1002/star.19760280904.
- Heikkila, P; Rajala, P. (2009) Drying of paper coatings and drying equipment. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Paltakari, J. *Paperi ja Puu Oy, Helsinki*. S. 557–586.
- Heiser, E. J; Cullen, D. W. (1965) Effects of drying rates on adhesive redistribution and coated paper properties. *TAPPI J.* 48 (8):80–85.
- Hemmes, J.-L. (2013) Process chemicals. Retention aids and drainage accelerators. In: *Handbook of paper and board*. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 295–300. doi:10.1002/9783527652495.ch6.
- Hentzschel, P. (2009) Co-binders and thickeners. Polyvinyl alcohol. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Paltakari, J. *Paperi ja Puu Oy, Helsinki*. S. 246–255.
- Hentzschel, P; Martin, G; Pelzer, R; Winkler, K. (1998) Schritte zur Optimierung des Weißgrades von gestrichenen Papieren. *Wochenbl. Papierfabr.* 126 (5):176–180.
- Heyer, H. (2013) Pressure-sensitive recording material and its' method of preparation. Patent EP2546066 (A1).
- Hietanen, S. (2000) Woodfree base paper. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Lehtinen, E. *Fapet Oy, Helsinki*. S. 46–58.
- Hill, C. A. S. (2006) Chemical modification of wood (II) Reaction with other chemicals. In: *Wood modification*. Hg. Hill, C. A. S. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. S. 77–97. doi:10.1002/0470021748.ch4.
- Hirn, U; Bauer, W. (2007) Evaluating an improved method to determine layered fibre orientation by sheet splitting. In: *Proceedings. 61. Appita Annual Conference and Exhibition, Gold Coast. 06.-09.05.2007*. Appita, Carlton. S. 71–79.
- Hiskens, I. R; Dudley, I. M. (1979) Papierleimungsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung. Patent DE2828384 (A1).
- Hofer, H.-H; Weigl, J. (1980) Möglichkeiten der Papierleimung. In: *Dauerhaftigkeit von Papier*. Internationaler Graphischer Restauratorenkongress, Bückeberg. 1979. Klostermann, Frankfurt am Main.
- Hofer, K. (2015) Serial sectioning of fluorescent coating layers as a tool to analyze binder penetration. Dissertation. Technische Universität Graz. Graz.
- Hoffmann, J. (2013) Functional chemicals. Sizing agents. In: *Handbook of paper and board*. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 207–226. doi:10.1002/9783527652495.ch4.

- Hofreiter, B. T; Alexander, B. H; Wolff, I. A. (1955) Rapid estimation of dialdehyde content of periodate oxystarch through quantitative alkali consumption. *Anal. Chem.* 27 (12):1930–1931. doi:10.1021/ac60108a023.
- Holik, H. (2021) Erzeugung von Papier. In: Taschenbuch der Papiertechnik. Hg. Naujock, H.-J; Blechschmidt, J. Hanser, München. S. 339–437. doi:10.3139/9783446465626.011.
- Holik, H; Moser, J. (2013) Uniformity of paper web properties. In: Handbook of paper and board. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 879–909. doi:10.1002/9783527652495.ch23.
- Holik, H; Moser, J; Ruehl, T. (2013) Wire section. In: Handbook of paper and board. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 659–678. doi:10.1002/9783527652495.ch14.
- Holland, J. F; Enke, C. G; Allison, J; Stults, J. T; Pinkston, J. D; Newcome, B; Watson, J. T. (1983) Mass spectrometry on the chromatographic time scale. Realistic expectations. *Anal. Chem.* 55 (9):997A-1012A. doi:10.1021/ac00260a766.
- Holmberg, M. (1999) Dyes and fluorescent whitening agents. In: Papermaking chemistry. Hg. Neimo, L. Fapet Oy, Helsinki. S. 305–320.
- Huang, Z; Zhang, P; Sun, Y; Huang, Y; Pan, Z; Wang, L. (2015) Determination of glyceride and free fatty acid residuals in biodiesel by thin layer chromatography combined with on-line pyrolytic methylation gas chromatography. *JAAP* 113:288–295. doi:10.1016/j.jaap.2015.01.028.
- Hubbe, M. A. (2006a) Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents - a review. *BioResources* 1 (2):281–318.
- Hubbe, M. A. (2006b) Paper's resistance to wetting - A review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources* 2 (1):106–145. doi:10.15376/biores.2.1.106-145.
- Hubbe, M. A. (2014a) A review of ways to adjust papermaking wet-end chemistry: Manipulation of cellulosic colloidal behavior. *Lignocellulose* 3 (1):69–107.
- Hubbe, M. A. (2014b) Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources. A review. *BioResources* 9 (1):1634–1763. doi:10.15376/biores.9.1.1634-1763.
- Hubbe, M. A. (2019) Nanocellulose, cationic starch and paper strength. *Appita J.* 72 (2):82–94.
- Hubbe, M. A; Gill, R. A. (2016) Fillers for papermaking. A review of their properties, usage practices, and their mechanistic role. *BioResources* 11 (1):2886–2963. doi:10.15376/biores.11.1.2886-2963.
- Hubbe, M. A; Pruszyński, P. (2020) Greaseproof paper products: A review emphasizing ecofriendly approaches. *BioResources* 15 (1):1978–2004.
- Hubbe, M. A; Rojas, O. J; Lucia, L. A. (2015) Green modification of surface characteristics of cellulosic materials at the molecular or nano scale. A review. *BioResources* 10 (3):6095–6206. doi:10.15376/biores.10.3.Hubbe.
- Hübschmann, H.-J. (1996) Grundlagen. Massenspektrometrie. In: Handbuch der GC/MS. Grundlagen und Anwendung. Wiley-VCH, Weinheim. S. 130–192.
- Hübschmann, H.-J. (2015a) Applications. Analysis of the natural spice ingredients capsaicin, piperine, thymol and cinnamaldehyde. In: Handbook of GC-MS. Fundamentals and applications. Hg. Hübschmann, H.-J. Wiley-VCH, Weinheim. S. 609–618. doi:10.1002/9783527674305.ch4.
- Hübschmann, H.-J. (2015b) Applications. Organotin compounds in water. In: Handbook of GC-MS. Fundamentals and applications. Hg. Hübschmann, H.-J. Wiley-VCH, Weinheim. 540-545. doi:10.1002/9783527674305.ch4.
- Hübschmann, H.-J. (2015c) Evaluation of GC-MS analyses. Quantitation. In: Handbook of GC-MS. Fundamentals and applications. Hg. Hübschmann, H.-J. Wiley-VCH, Weinheim. S. 463–492. doi:10.1002/9783527674305.ch3.
- Hübschmann, H.-J. (2015d) Fundamentals. In: Handbook of GC-MS. Fundamentals and applications. Hg. Hübschmann, H.-J. Wiley-VCH, Weinheim. S. 7–354. doi:10.1002/9783527674305.ch2.

- Hübschmann, H.-J. (2015e) Fundamentals. Acquisition techniques in GC-MS. In: Handbook of GC-MS. Fundamentals and applications. Hg. Hübschmann, H.-J. Wiley-VCH, Weinheim. S. 284–318.
- Hübschmann, H.-J. (2015f) Fundamentals. Gas chromatography. In: Handbook of GC-MS. Fundamentals and applications. Hg. Hübschmann, H.-J. Wiley-VCH, Weinheim. S. 85–209.
- Hübschmann, H.-J. (2015g) Fundamentals. Sample preparation. In: Handbook of GC-MS. Fundamentals and applications. Hg. Hübschmann, H.-J. Wiley-VCH, Weinheim. S. 7–85.
- Hummel, D. O; Dussel, H. J; Czybulka, G; Wenzel, N; Holl, G. (1985) Analytical pyrolysis of copolymers. *Spectrochim. Acta, Part A* 41 (1-2):279–290. doi:10.1016/0584-8539(85)80106-9.
- Hunke, B; Klug, G. (2013) Functional Chemicals. Optical brightening agents (OBA), fluorescent whitening agents (FWAs) In: Handbook of paper and board. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 178–191. doi:10.1002/9783527652495.ch4.
- Husband, J; Drage, G; Tamms, O. (2009a) Pigments. Kaolin. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 76–97.
- Husband, J; Gane, P. A. C; Gantenbein, D; Aarni, E; Turkki, T; Impola, O; Kermis, T. W; Brown, J. T; Alatalo, M; Heikkilä, K. (2009b) Pigments. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 72–190.
- Hyam, P. (2010) Understanding and maintaining the cryostat. In: A practical guide to frozen section technique. Hg. Peters, S. R. Springer, New York. S. 1–11. doi:10.1007/978-1-4419-1234-3_1.
- Illig, M. F. (1959) Anleitung, auf eine sichere, einfache und wohlfeile Art Papier in der Masse zu leimen. Als Beitrag zur Papiermacherskunst. Nachdr. d. Originalausg. von 1807. Forschungsstelle Papiergeschichte. Mainz.
- Im, W; Park, S. Y; Lee, J; Yook, S; Lee, H. L; Youn, H. J. (2022) Wet strength improvement of nanofibrillated cellulose film using polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin: The role of carboxyl contents. *BioResources* 17 (3):5164–5177. doi:10.15376/biores.17.3.5164-5177.
- Impola, O. (2009) Pigments. Precipitated calcium carbonate. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 134–145.
- Iselau, F; Holmberg, K; Bordes, R. (2017) Surface treatment by hydrophobic particles: Influence of starch and ionic strength. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (7):6107–6115. doi:10.1021/acssuschemeng.7b00984.
- Iselau, F; Malmborg-Nyström, K; Holmberg, K; Bordes, R. (2018) Parameters influencing hydrophobization of paper by surface sizing. *NPPRJ* 33 (1):95–104. doi:10.1515/npprj-2018-3015.
- Iselau, F; Restorp, P; Andersson, M; Bordes, R. (2015) Role of the aggregation behavior of hydrophobic particles in paper surface hydrophobation. *Colloids and Surfaces A* 483:264–270. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.04.013.
- Ishida, Y; Honda, T; Mabuchi, S; Sueno, O. (2012) Validation of thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography using a vertical microfurnace pyrolyzer for the compositional analysis of Fatty Acid components in microalgae. *J. Agric. Food Chem.* 60 (17):4222–4226. doi:10.1021/jf2048542.
- Ishida, Y; Ohtani, H; Kato, T; Tsuge, S; Yano, T. (1994a) Determination of rosin sizing agents in paper by pyrolysis-gas chromatography combined with online methylation. *TAPPI J.* 77 (3):177–183.
- Ishida, Y; Ohtani, H; Tsuge, S; Yano, T. (1994b) Determination of styrene copolymer sizing agents in paper by pyrolysis-gas chromatography. *Anal. Chem.* 66 (9):1444–1447.
- Ishida, Y; Wakamatsu, S; Yokoi, H; Ohtani, H; Tsuge, S. (1999) Compositional analysis of polyunsaturated fatty acid oil by one-step thermally assisted hydrolysis and methylation in the presence of trimethylsulfonium hydroxide. *JAAP* 49 (1-2):267–276. doi:10.1016/S0165-2370(98)00095-3.
- Ishimura, T; Iwai, I; Matsui, K; Mattonai, M; Watanabe, A; Robberson, W; Cook, A.-M; Allen, H. L; Pipkin, W; Teramae, N; Ohtani, H; Watanabe, C. (2021) Qualitative and quantitative analysis of

- mixtures of microplastics in the presence of calcium carbonate by pyrolysis-GC/MS. *JAAP* 157:105188. doi:10.1016/j.jaap.2021.105188.
- Isogai, A. (1997) Effect of cationic polymer addition on retention of alkylketene dimer. *JPPS* 23 (6):J276-J281.
- Isogai, A. (1999a) Mechanism of paper sizing by alkylketene dimers. *JPPS* 25 (7):251–256.
- Isogai, A. (1999b) Mechanism of paper sizing by cationic emulsion of fatty acid anhydrides. *JPPS* 25 (6):211–215.
- Isogai, A. (2000) Stability of AKD-cellulose β -ketoester bonds to various treatments. *JPPS* 26 (9):330–334.
- Isogai, A; Morimoto, S. (2004) Sizing performance and hydrolysis resistance of alkyl oleate succinic anhydrides. *TAPPI J.* 3 (7):8–12.
- Isogai, A; Nishiyama, M; Onabe, F. (1996) Mechanism of retention of alkenyl succinic anhydride (ASA) on pulp fibers at wet-end of papermaking. *Sen-I Gakkaishi* 52 (4):195–201. doi:10.2115/fiber.52.195.
- Isogai, A; Taniguchi, R; Onabe, F; Usuda, M. (1992) Sizing mechanism of alkylketene dimers. Part 1. Possibility for AKD to form β -ketoesters in papersheets. *NPPRJ* 7 (4):193–199. doi:10.3183/npprj-1992-07-04-p193-199.
- Istone, W. K. (1995) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) In: *Surface analysis of paper*. Hg. Conners, T. E; Banerjee, S. CRC Press, Boca Raton. S. 235–268. doi:10.1201/9780429279997-11.
- Jääskeläinen, A.-S; Saariaho, A.-M; Vyörykkä, J; Vuorinen, T; Matousek, P; Parker, A. W. (2006) Application of UV-Vis and resonance Raman spectroscopy to study bleaching and photoyellowing of thermomechanical pulps. *Holzforschung* 60 (3):231–238. doi:10.1515/HF.2006.038.
- Jackson, E. L; Hudson, C. S. (1937) Application of the cleavage type of oxidation by periodic acid to starch and cellulose. *J. Am. Chem. Soc.* 59 (10):2049–2050. doi:10.1021/ja01289a077.
- Jamur, M. C; Oliver, C. (2010) Cell fixatives for immunostaining. In: *Immunocytochemical methods and protocols*. Hg. Oliver, C; Jamur, M. C. Humana Press. S. 55–61. doi:10.1007/978-1-59745-324-0_8.
- Jang, H. F; Amiri, R; Seth, R. S; Karnis, A. (1991) Optical sectioning of pulp fibers using confocal scanning laser microscopy. *TAPPI J.* 74 (10):217–219.
- Jaycock, M. J; Swales, D. K. (2005) The chemistry of aluminum. In: *The sizing of paper*. Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 27–55.
- Jayme, G; Harders-Steinhauser, M; Bergh, N.-O. (1970) Papierquerschnitte für lichtmikroskopische Untersuchungen mit Hilfe einer Schnell-Einbettungsmethode. *Papier* 24 (3):209–212.
- Jayme, G; Harders-Steinhäuser, M. (1953) Das Gefriermikrotom als Hilfsmittel bei der chemischen Analyse von Papieren. *Papier* 7 (1/2):1–6.
- Jayme, G; Stre, M; Maris, S. (1941) Über den oxydativen Abbau von Polysacchariden. *Naturwissenschaften* 29 (50-51):768–769. doi:10.1007/BF01481988.
- Jenkins, S. (2009) The improvement of dry strength by synthetic polymers. In: *Applications of wet-end paper chemistry*. Hg. Thorn, I; Au, C. O. Springer, Dordrecht. S. 137–146. doi:10.1007/978-1-4020-6038-0_7.
- Jiang, H; Deng, Y. (2000) The effects of inorganic salts and precipitated calcium carbonate filler on the hydrolysis kinetics of alkylketene dimer. *JPPS* 26 (6):208–213.
- Johansson, J; Lindström, T. (2004a) A study on AKD-size retention, reaction and sizing efficiency. Part 1. The effects of pulp bleaching on AKD-sizing. *NPPRJ* 19 (3):330–335. doi:10.3183/npprj-2004-19-03-p330-335.
- Johansson, J; Lindström, T. (2004b) A study on AKD-size retention, reaction and sizing efficiency. Part 2. The effects of electrolytes, retention aids, shear forces and mode of addition on AKD-sizing

- using anionic and cationic AKD-dispersions. *NPPRJ* 19 (3):336–344. doi:10.3183/npprj-2004-19-03-p336-344.
- Johnson, C. E; Martin, P; Roberts, K. A; Trejos, T; Corzo, R; Almirall, J. R; Safer, A. M. (2018) The capability of Raman microspectroscopy to differentiate printing inks. *Journal of Forensic Sciences* 63 (1):66–79. doi:10.1111/1556-4029.13508.
- Johnson, D. (2009) Sizing in acid, neutral and alkaline conditions. In: *Applications of wet-end paper chemistry*. Hg. Thorn, I; Au, C. O. Springer, Dordrecht. S. 73–112. doi:10.1007/978-1-4020-6038-0_5.
- Jonhed, A; Andersson, C; Järnström, L. (2008) Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper. *Packag. Technol. Sci.* 21 (3):123–135. doi:10.1002/pts.783.
- Jonhed, A; Järnström, L. (2009) Influence of polymer charge, temperature, and surfactants on surface sizing of liner and greaseproof paper with hydrophobically modified starch. *TAPPI J.* 8 (2):33–38. doi:10.32964/TJ8.2.33.
- Jurisch, C; Kühne, L. (2017) CF paper. Patent EP3155169 (A1).
- Kang, D. S; Han, J. S; Choi, J. S; Seo, Y. B. (2020) Development of deformable calcium carbonate for high filler paper. *ACS omega* 5 (25):15202–15209. doi:10.1021/acsomega.0c01179.
- Karademir, A. (2002) Quantitative determination of alkyl ketene dimer (AKD) retention in paper made on a pilot paper machine. *Turk. J. Agric. For.* 26 (5):253–260.
- Karademir, A; Chew, Y. S; Hoyland, R. W; Xiao, H. (2005) Influence of fillers on sizing efficiency and hydrolysis of alkyl ketene dimer. *Can. J. Chem. Eng.* 83 (3):603–606. doi:10.1002/cjce.5450830328.
- Karademir, A; Hoyland, D; Wiseman, N; Xiao, H. (2004) A study of the effects of alkyl ketene dimer and ketone on paper sizing and friction properties. *Appita J.* 57 (2):116–120.
- Karademir, A; Hoyland, R. W. (2003) The sizing mechanism of AKD and its effect on paper friction. *Appita J.* 56 (5):380–384.
- Karademir, A; Hoyland, R. W; Wiseman, N; Xiao, H. (2002) The effects of AKD sizing on the frictional properties of paper. In: *Proceedings. 56. Appita Annual Conference, Rotorua. 18.-20.03.2002. Appita, Carlton. S. 409–414.*
- Keller, D. S. (2020) Tactile, frictional, and softness attributes of paper. Letting your customer feel your product. In: *Make paper products stand out. Strategic use of wet end chemical additives*. Hg. Hubbe, M. A; Rosencrance, S. TAPPI Press, Peachtree Corners. S. 111–127.
- Kenttä, E; Juvonen, K. (2000) Spectroscopic methods for determination of latex content of coating layers. *NPPRJ* 15 (5):579–585.
- Kenttä, E; Kinnunen-Raudaskoski, K; Hjelt, T. (2014) Characterization of thin pigment coating layers produced by foam coating. *TAPPI J.* 13 (7):21–27.
- Kenttä, E; Pöhler, T; Juvonen, K. (2006) Latex uniformity in the coating layer of paper. *NPPRJ* 21 (5):665–669. doi:10.3183/NPPRJ-2006-21-05-p665-669.
- Ketola, H; Andersson, T. (1999) Dry-strength additives. In: *Papermaking chemistry*. Hg. Neimo, L. Fapet Oy, Helsinki. S. 269–287.
- Kettunen, H. (2009) Coating and surface sizing technologies. Spray coating. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. 527-528.
- Kinnunen, J. S; Lloyd, M. D; Nygren-Konttinen, A. (1998) A new world of papermaking - the layered SC-paper. *Paperi ja Puu* 80 (3):167–171.
- Kipphan, H. (2000a) Drucktechnologien mit fester Druckform. In: *Handbuch der Printmedien. Technologien und Produktionsverfahren*. Hg. Kipphan, H. Springer, Berlin. S. 211–463. doi:10.1007/978-3-642-57024-7_2.

- Kipphan, H. (2000b) Grundlagen. In: Handbuch der Printmedien. Technologien und Produktionsverfahren. Hg. Kipphan, H. Springer, Berlin. S. 1–210. doi:10.1007/978-3-642-57024-7_1.
- Kirchner, M; Matisová, E; Hrouzková, S; Zeeuw, J. de (2005) Possibilities and limitations of quadrupole mass spectrometric detector in fast gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 1090 (1-2):126–132. doi:10.1016/j.chroma.2005.06.090.
- Kitaoka, T; Isogai, A; Onabe, F; Endo, T. (2001) Sizing mechanism of rosin emulsion size-alum systems. *NPPRJ* 16 (2):96–102. doi:10.3183/npprj-2001-16-02-p096-102.
- Kivioja, A; Hartus, T; Vuorinen, T; Gane, P; Jääskeläinen, A.-S. (2013) Use of total internal reflection Raman (TIR) and attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy to analyze component separation in thin offset ink films after setting on coated paper surfaces. *Appl. Spectrosc.* 67 (6):661–671. doi:10.1366/12-06961.
- Kivioja, A. O; Jääskeläinen, A.-S; Ahtee, V; Vuorinen, T. (2012) Thickness measurement of thin polymer films by total internal reflection Raman and attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Vib. Spectr.* 61:1–9. doi:10.1016/j.vibspec.2012.02.014.
- Kjellgren, H; Gällstedt, M; Engström, G; Järnström, L. (2006) Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper. *Carbohydr. Polym.* 65 (4):453–460. doi:10.1016/j.carbpol.2006.02.005.
- Kleemann, S. (2001) Chemische Fortschritte bei der Papierherstellung. *Wochenbl. Papierfabr.* 129 (9):564–571.
- Kleemann, S; Belle, J. (2010) Quantitative Bestimmung von ASA zur Optimierung der Papiererzeugung. Hochschule für Angewandte Wissenschaften - FH München. doi:10.2314/GBV:679593462.
- Kleen, M; Gellerstedt, G. (1991) Characterization of chemical and mechanical pulps by pyrolysis—gas chromatography/mass spectrometry. *JAAP* 19:139–152. doi:10.1016/0165-2370(91)80040-F.
- Kleen, M; Gellerstedt, G. (1995) Influence of inorganic species on the formation of polysaccharide and lignin degradation products in the analytical pyrolysis of pulps. *JAAP* 35:15–41. doi:10.1016/0165-2370(95)00893-J.
- Klein, C; Reveaud, F; Jackson, A. C; Atkinson, D; Klein, C. (2012) Novel bis-(triazinylamino)-stilbene derivatives. Patent EP2518058 (A1).
- Kloow, G. (2009) Co-binders and thickeners. Carboxy methyl cellulose. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 228–236.
- Kloow, G; Tran, T; Hentzschel, P; Hanciogullari, H. (2009) Co-binders and thickeners. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 226–279.
- Knappich, R; Burri, P; Lohmüller, G; Hugener, P. (2000) Wet and dry coating structure of calcium carbonate pigments with narrow particle size distribution. *TAPPI J.* 83 (2):91.
- Knotzer, U; Wiltsche, M; Stark, H. (2003) Papierstruktur in z-Richtung. *Wochenbl. Papierfabr.* 131 (11-12):688-699.
- Kohl, B. (1998) Der SpeedFlow – neue Düsentchnik spart Zeit und Geld. *twogether* (6):32–35.
- Kolbe, G. (2004) Gelatine in historical paper production and as inhibiting agent for iron-gall ink corrosion on paper. *Restaurator* 25 (1):26–39. doi:10.1515/REST.2004.26.
- Korpela, A; Jaiswal, A. K; Tanaka, A; Asikainen, J. (2022) Piloting wet tensile strength development of polyamide-amine-epichlorohydrin wet strengthened nordic bleached softwood pulp paper by alkyl ketene dimer internal sizing. *BioResources* 17 (4):6970–6982. doi:10.15376/biores.17.4.6970-6982.
- Korpela, A; Tanaka, A; King, A. W. T. (2023) A comparative study of the effects of chemical crosslinking agents on NBSK handsheet properties. *BioResources* 18 (1):937–948. doi:10.15376/biores.18.1.937-948.

- Korte, R; Schulz, S; Brauer, B. (2021) Chloropropanols (3-MCPD, 1,3-DCP) from food contact materials: GC-MS method improvement, market survey and investigations on the effect of hot water extraction. *Food Addit. Contam. Part A* 38 (6):904–913. doi:10.1080/19440049.2021.1903569.
- Kramer, G. (2013) Process chemicals. Additives for repulping. In: *Handbook of paper and board*. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 325–327. doi:10.1002/9783527652495.ch6.
- Kramer, G; Bung, J. (2011) Leimungsmittel für Papier. Patent DE102009036344 (A1).
- Kramer, G; Stumm, D. (2013) Functional chemicals. Wet-strength resins (WSR) and dry strength resins (DSR) In: *Handbook of paper and board*. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 207–226. doi:10.1002/9783527652495.ch4.
- Kreutzer, K.-P. (2013) Functional chemicals. Colorants. In: *Handbook of paper and board*. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 160–178. doi:10.1002/9783527652495.ch4.
- Krishen, A. (1972) Quantitative determination of natural rubber, styrene-butadiene rubber, and ethylene-propylene-terpolymer rubber in compounded cured stocks by pyrolysis-gas chromatography. *Anal. Chem.* 44 (3):494–497. doi:10.1021/ac60311a056.
- Krishen, A; Tucker, R. G. (1974) Quantitative determination of the polymeric constituents in compounded cured stocks by Curie-point pyrolysis-gas chromatography. *Anal. Chem.* 46 (1):29–33. doi:10.1021/ac60337a053.
- Krishnagopalan, A; Simard, G. L. (1976) An improved technique for studying binder migration in coated paper. *TAPPI J.* 59 (12):96-99.
- Krogerus, B. (1999) Fillers and pigments. In: *Papermaking chemistry*. Hg. Neimo, L. Fapet Oy, Helsinki. S. 117–149.
- Kromidas, S. (2000) Die Validierungsparameter (oder nach ISO 17025: Verfahrensmerkmale) In: *Handbuch Validierung in der Analytik*. Hg. Kromidas, S. Wiley-VCH, Weinheim. S. 41–204. doi:10.1002/9783527624911.ch3.
- Kuang, S. J; Ferguson, C. A; Rezanowich, A; Lepoutre, P. (1984) Use of X-ray analysis for measuring the polymer distribution in latex-treated paper. *TAPPI J.* 67 (8):86–88.
- Kugge, C. (2004) An AFM study of local film formation of latex in paper coatings. *JPPS* 30 (4):105–111.
- Kugge, C; Craig, V. S; Daicic, J. (2004) A scanning electron microscope study of the surface structure of mineral pigments, latices and thickeners used for paper coating on non-absorbent substrates. *Colloids and Surfaces A* 238 (1-3):1–11. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.02.029.
- Kugge, C; Greaves, M; Hands, K; Scholes, F. H; Vanderhoek, N; Ward, J. (2008) Paper coating analysis by confocal Raman spectroscopy. *Appita J.* 61 (1):11–16.
- Kumar, S; Chauhan, V. S; Chakrabarti, S. K. (2016) Separation and analysis techniques for bound and unbound alkyl ketene dimer (AKD) in paper. A review. *Arabian Journal of Chemistry* 9:S1636-S1642. doi:10.1016/j.arabjc.2012.04.019.
- Kumar S; Kumar, N; Bardwaj N. K; Varadhan, R. (2013) Chemistry of optical whitening agents and their activation for better performance in paper coating. *IPPTA* 25 (2):143–147.
- Künzel, U; Le, P.-C. (2008) Aluminium compounds in the production of mechanical printing papers. In: *Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial*. Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 119–128.
- Kurth, K.-J. (2018) Entwicklung von maßgeschneiderten Papierbeschichtungen. Dissertation. Universität Hamburg. Hamburg.
- Kustermann, M. (1989) Beeinflussung der Papiereigenschaften durch Leimen und Pigmentieren mit dem Speedsizer. *Papier* 43 (10A):V139-V144.
- Kustermann, M. (1993) Pigmentieren mit dem Speedsizer. *Wochenbl. Papierfabr.* 121 (11/12):429–434.

- Kustermann, M; Hoericke, H.-W. (1995) Erfahrungen aus dem Einsatz neuer Streichkonzepte bei der LWC-Herstellung. *Wochenbl. Papierfabr.* 123 (22):1033–1040.
- Lackinger, E; Bacher, M; Sartori, J; Zweckmair, T; Potthast, A; Rosenau, T. (2014) Synthesis and Characterization of ¹³C-labeled Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) with Defined Double Bond Location. *COC* 18 (9):1208–1217. doi:10.2174/1385272819999140404125609.
- Lackinger, E; Fallmann, J; Sartori, J; Potthast, A; Rosenau, T. (2012a) Novel Paper Sizing Agents Based on Renewables. Part 6: Sizing Properties of Maleated High Oleic Sunflower Oil. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 32 (1):51–65. doi:10.1080/02773813.2011.599468.
- Lackinger, E; Hettegger, H; Schwaiger, L; Zweckmair, T; Sartori, J; Potthast, A; Rosenau, T. (2016) Novel paper sizing agents based on renewables. Part 8: on the binding behavior of reactive sizing agents—the question of covalent versus adsorptive binding. *Cellulose* 23 (1):823–836. doi:10.1007/s10570-015-0794-9.
- Lackinger, E; Isogai, A; Schmid, L; Sartori, J; Potthast, A; Rosenau, T. (2011a) Novel paper sizing agents from renewables. Part 3. Emulsion stability and hydrolysis behavior compared to conventional sizes. *Holzforschung* 65 (1):21–27. doi:10.1515/hf.2011.012.
- Lackinger, E; Moeller, K; Sartori, J; Schmid, L. (2010) Product for the sizing of paper. Patent EP2239369 (A1).
- Lackinger, E; Sartori, J; Potthast, A; Rosenau, T. (2012b) Novel paper sizing agents based on renewables. Part 5: characterization of maleated oleates by ozonolysis. *Holzforschung* 66 (1):1–8. doi:10.1515/HF.2011.147.
- Lackinger, E; Schmid, L; Sartori, J; Isogai, A; Potthast, A; Rosenau, T. (2011b) Novel paper sizing agents from renewables. Part 1. Preparation of a paper sizing agent derived from natural plant oils. *Holzforschung* 65 (1):3–11. doi:10.1515/hf.2011.007.
- Lackinger, E; Schmid, L; Sartori, J; Isogai, A; Potthast, A; Rosenau, T. (2011c) Novel paper sizing agents from renewables. Part 2. Characterization of maleated high oleic sunflower oil (MSOHO) *Holzforschung* 65 (1):13–19. doi:10.1515/hf.2011.006.
- Lackinger, E; Schmid, L; Sartori, J; Potthast, A; Rosenau, T. (2011d) Novel paper sizing agents based on renewables. Part 4: Application properties in comparison to conventional ASA sizes. *Holzforschung* 65 (2):171–176. doi:10.1515/hf.2011.027.
- Laitinen, R. (1999) Quantitative analysis of AKD and ASA distribution in paper. In: *Proceedings. Scientific and Technical Advances in the Internal and Surface Sizing of Paper and Board*, Florence, Italy. 2.-3.12.1999. Pira International, Leatherhead, GB.
- Laitinen, R. (2007) Development of LC-MS and extraction methods for the analyses of AKD, ASA, and rosin sizes in paper products. Dissertation. Lappeenranta University of Technology. Lappeenranta.
- Lang, G. (2013a) Einbettungsprozess. In: *Histotechnik - Praxislehrbuch für die Biomedizinische Analytik*. Hg. Lang, G. Springer, Wien. S. 101–131.
- Lang, G. (2013b) Fixierung. In: *Histotechnik - Praxislehrbuch für die Biomedizinische Analytik*. Hg. Lang, G. Springer, Wien. 47–77.
- Lang, G. (2013c) Mikrotomie. In: *Histotechnik - Praxislehrbuch für die Biomedizinische Analytik*. Hg. Lang, G. Springer, Wien. S. 133–167. doi:10.1007/978-3-7091-1190-1_9.
- Längenmesstechnik GmbH (2012) Werkskalibrierschein Parallelendmaß. PE-12-17811. Limbach.
- Lappalainen, T; Lipponen, J; Solasaari, T. (2005) Novel method for quantitative starch penetration analysis through iodine staining and image analysis of cross-sections of uncoated paper and board. In: *Proceedings. 2005 TAPPI Coating Conference and Exhibit*, Toronto. TAPPI Press, Norcross, Ga.

- Latta, J. L. (1994) Practical applications of styrene maleic anhydride surface treatment resins for fine paper sizing. In: Proceedings. Papermakers Conference, San Francisco, Kalifornien. 1994. TAPPI Press, Atlanta. S. 399–406.
- Lau, C; Butenhoff, J. L; Rogers, J. M. (2004) The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 198 (2):231–241. doi:10.1016/j.taap.2003.11.031.
- Laufmann, M. (2013) Mineral fillers in papermaking. In: Handbook of paper and board. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 109–143. doi:10.1002/9783527652495.ch3.
- Laufmann, M; Gisella, U. (2011) Fillers: Surface filling of wood-free paper with natural ground calcium carbonate. *Appita J.* 64 (5):403–411.
<https://search.informit.org/doi/10.3316/informit.472918738928260>.
- Laukala, T; Backfolk, K; Heiskanen, I. (2021) Fractionation of pulp and precipitated CaCO₃—pulp composites. effects on sheet properties of selective CaCO₃ precipitation onto fiber size fractions. *Cellulose* 28 (9):5807–5826. doi:10.1007/s10570-021-03856-0.
- Lauschke, T; Dierkes, G; Schweyen, P; Ternes, T. A. (2021) Evaluation of poly(styrene-d₅) and poly(4-fluorostyrene) as internal standards for microplastics quantification by thermoanalytical methods. *JAAP* 159:105310. doi:10.1016/j.jaap.2021.105310.
- Lauschke, T; Dierkes, G; Ternes, T. A. (2023) Challenges in the quantification of poly(ethylene terephthalate) microplastics via thermoanalytical methods posed by inorganic matrix components. *JAAP* 174:106108. doi:10.1016/j.jaap.2023.106108.
- Lavrykov, S; Singh, S. K; Ramarao, B. V; Ramaswamy, S; Pande, H. (2016) Analysis of the permeability tensor and the correlation length of heterogeneities in paper using X-ray microtomography. *Drying Technology* 34 (8):871–882. doi:10.1080/07373937.2015.1057837.
- Learner, T. (2001) The Analysis of Synthetic Paints by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (PyGCMS) Studies in Conservation 46 (4):225. doi:10.2307/1506773.
- Lee, D. I. (1997) Latex Applications in Paper Coating. In: Polymeric Dispersions: Principles and Applications. Hg. Asua, J. M. Springer Science/Kluwer Academic, Dordrecht, Boston. S. 497–513. doi:10.1007/978-94-011-5512-0_32.
- Lee, D. I. (2000) Latex. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Lehtinen, E. Fapet Oy, Helsinki. S. 197–217.
- Lee, H. L; Shin, J. Y; Koh, C.-H; Ryu, H; Lee, D.-J; Sohn, C. (2002) Surface sizing with cationic starch: its effect on paper quality and papermaking process. *TAPPI J.* 1 (1):34–40.
- Lee, K. H; Youn, H. J; Lee, H. L. (2020) Analysis of Spotty Deposits on Fine Paper and Investigation of Key Factors Affecting Alkyl Ketene Dimer Spot Formation. *ACS omega* 5 (25):15529–15536. doi:10.1021/acsomega.0c01673.
- Lee, M. W; Jung, S. Y; Seo, Y. B. (2021) Energy saving in papermaking by application of hybrid calcium carbonate. *BioResources* 16 (3):5011–5023. doi:10.15376/biores.16.3.5011-5023.
- Lehtinen, E. (2000a) 4. Coating pigments - general. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Lehtinen, E. Fapet Oy, Helsinki. S. 60–67.
- Lehtinen, E. (2000b) Preface. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Lehtinen, E. Fapet Oy, Helsinki. S. 8–10.
- Lehtinen, E; Paltakari, J. (2009) Coating materials – general. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 59–71.
- Leidl, M; Schwarzingler, C. (2005) Pyrolysis and THM reactions of melamine and its resins. *JAAP* 74 (1–2):200–203. doi:10.1016/j.jaap.2004.11.001.
- Leong, A. S.-Y. (1994) Fixation and fixatives. In: Laboratory histopathology : a complete reference. Hg. A. Woods; R. Ellis. Churchill Livingstone, London.
- Li, Y; Gu, W. J. (2015) Characterising the effect of binder migration on ink penetration using reconstructed images by atom force microscopy and laser scanning confocal microscopy.

- Materials Research Innovations 19 (sup5):S5-988-992.
doi:10.1179/1432891714Z.0000000001235.
- Li, Y; He, B. H. (2011) Study on the Effect of Drying on Binder Z- Directional Distribution in Coated Paper. *Advanced Materials Research* 233-235:1608–1613.
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.1608.
- Lindfors, J; Salmi, J; Laine, J; Stenius, P. (2007) AKD and ASA Model Surfaces. Preparation and Characterization. *BioResources* 2 (4):652–670.
- Lindström, M; Nurmi, K; Tammi, A. L. (2002) Polymer dispersion and method to produce the same. Patent EP1165642 (A1).
- Lindström, T. (2009) Sizing. In: *Paper chemistry and technology*. Hg. Ek, M; Gellerstedt, G; Henriksson, G. De Gruyter, Berlin. S. 275–318. doi:10.1515/9783110213447.275.
- Lindström, T; Glad-Nordmark, G. (2007a) A study of AKD-size retention, reaction and sizing efficiency. Part 3: The effects of fibre charge density and electrolyte concentration on size retention. *NPPRJ* 22 (2):161–166. doi:10.3183/npprj-2007-22-02-p161-166.
- Lindström, T; Glad-Nordmark, G. (2007b) A study of AKD-size retention, reaction and sizing efficiency. Part 4. The effects of pH, bicarbonate and metal ions on AKD-hydrolysis. *NPPRJ* 22 (2):167–171. doi:10.3183/npprj-2007-22-02-p167-171.
- Lindström, T; Larsson, P. T. (2008) Alkyl Ketene Dimer (AKD) sizing – a review. *NPPRJ* 23 (2):202–209. doi:10.3183/NPPRJ-2008-23-02-p202-209.
- Lindström, T; Söderberg, G. (1986) On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 1. Studies on the amount of alkylketene dimer required for sizing different pulps. *NPPRJ* 1 (1):26–33. doi:10.3183/npprj-1986-01-01-p026-033.
- Lindström, T; Wågberg, L; Larsson, T. (2005) On the nature of joint strength in paper - A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. In: *Advances in paper science and technology*. 13. Fundamental Research Symposium, Cambridge. 11.–16.09.2005. FRC, Manchester.
- Linnonmaa, J; Petri; Rasinmäki, P; Lipponen, J; Kangas, J; Paloviita, P; Kettunen, H; Tietz, M; Mika; Vähä-Nissi, M. (2009) Coating and surface sizing technologies. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. 460-556.
- Linnonmaa, J; Trefz, M. (2009a) Coating and surface sizing technologies. Blade coating techniques. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. 472-490.
- Linnonmaa, J; Trefz, M. (2009b) Coating and surface sizing technologies. Coating machine. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. 462–471.
- Lipponen, J. (2005) Surface sizing with starch solutions at high solids contents. Dissertation. Helsinki University of Technology. Espoo.
- Lipponen, J; Grön, J. (2005) The effect of press draw and basis weight on woodfree paper properties during high-solids surface sizing. *TAPPI J.* 4 (1):15–20.
- Lipponen, J; Grön, J; Bruun, S.-E; Laine, T. (2003) Surface sizing with starch solutions at solids contents up to 30%. *Professional Papermaking* 1:55–59.
- Lipponen, J; Grön, J; Bruun, S.-E; Laine, T. (2004a) Surface sizing with starch solutions at solids contents up to 18%. *JPPS* 30 (3):82–90.
- Lipponen, J; Lappalainen, T; Astola, J; Gron, J. (2004b) Novel method for quantitative starch penetration analysis through iodine staining and image analysis of cross-sections of uncoated fine paper. *NPPRJ* 19 (3):300–308.

- Lipponen, J; Rasinmäki, P; Kangas, J; Paloviita, P. (2009a) Coating and surface sizing technologies. Surface sizing and film coating. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. 491-526.
- Lipponen, P; Erkkilä, A.-L; Leppänen, T; Hämäläinen (2009b) On the importance of in-plane shrinkage and through-thickness moisture gradient during drying on cockling and curling phenomena. In: Advances in pulp and paper research. 14. FRC Symposium, Oxford. FRC, Manchester. S. 389–436.
- Liu, Y; Shen, Y; Li, X; Dang, Y; Li, L; Yang, K. (2022) Enhancing ink adhesion of specialty paper using an interpenetrating polyvinyl alcohol-blocked polyurethane polymer network sizing system. RSC advances 12 (21):13267–13278. doi:10.1039/d1ra08139j.
- Liu, Y; Shen, Y; Li, X; Yang, K; Chen, X; Duan, Y; Yang, B. (2021) Polyvinyl alcohol-waterborne blocked-based polyurethane composite surface sizing agents for enhancing mechanical performance of specialty paper. Eur. Polym. J. 160:110736. doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110736.
- Liu He; Beihai He; Lihong Zhao (2014) Effect of Particle Size Distribution of Lime Sludge on the Hydrophobicity of Paper. BioResources 9 (1):1361–1372.
- Long, Z; Wu, M; Peng, H; Dai, L; Zhang, D; Wang, J. (2015) Preparation and Oil-Resistant Mechanism of Chitosan/Cationic Starch Oil-Proof Paper. BioResources 10 (4):7907–7920. doi:10.15376/biores.10.4.7907-7920.
- Lozo, B; Vyörykkä, J; Vuorinen, T; Muck, T. (2006) Nondestructive microscopic and spectroscopic methods for depth profiling of ink jet prints. J. Imaging Sci. Technol. 50 (4):333–340. doi:10.2352/J.ImagingSci.Technol.(2006)50:4(333).
- Lucisano, M. F. C; Pikulik, L. (2010) Sheet splitting with a heat seal lamination technique. In: Inventia Report 71. Inventia. Stockholm.
- Lugert, G. (2004) Durchschreibepapier. In: RÖMPP [Online]. Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Georg Thieme Verlag. Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-04-02821>. Geprüft am 07.01.2024.
- Lumiainen, J. (2000) Refining of chemical pulp. In: Papermaking science and technology. A series of 19 books covering the latest technology and future trends. Hg. Paulapuro, H; Gullichsen, J. Fapet Oy, Helsinki. S. 86–122.
- Lundh, A; Fellers, C. (2001) The Z-toughness method for measuring the delamination resistance of paper. NPPRJ 16 (4):298–305. doi:10.3183/NPPRJ-2001-16-04-p298-305.
- Lundh, A; Fellers, C. (2004) A method for determination of delamination toughness in different positions in the thickness direction of paperboard. NPPRJ 19 (2):224–228. doi:10.3183/npprj-2004-19-02-p224-228.
- Mack, H. (1959) Studie über die Verteilung und Haftung von Füllstoffen im Papier. Papier 13 (19/20):459–469.
- Mack, H; Kleu, B. (1956) Die Verteilung des Füllstoffgehaltes über den Querschnitt der Papierdicke. Papier 10 (23/24):564-566.
- Maes, C; Luyten, W; Herremans, G; Peeters, R; Carleer, R; Buntinx, M. (2018) Recent updates on the barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) A review. Polymer Reviews 58 (2):209–246. doi:10.1080/15583724.2017.1394323.
- Marcello, C; Salam, A. (2022) Synthesis, Characterization, and Application of Glyoxylate Starch-Amide for Enhancing Wet and Dry Paper Strength. ACS Sustainable Chem. Eng. 10 (43):14262–14270. doi:10.1021/acssuschemeng.2c04285.
- Martinsson, A; Hasani, M; Potthast, A; Theliander, H. (2020) Modification of softwood kraft pulp fibres using hydrogen peroxide at acidic conditions. Cellulose 27 (12):7191–7202. doi:10.1007/s10570-020-03245-z.
- Marton, J. (1974) Fines and wet end chemistry. TAPPI J. 57 (12):90–93.

- Marton, J. (1990) Practical aspects of alkaline sizing - On kinetics of alkyl ketene dimer reactions: hydrolysis of alkyl ketene dimer. *TAPPI J.* 73 (11):139–143.
- Marton, J. (1991) Practical aspects of alkaline sizing. alkyl ketene dimer in mill furnishes. *TAPPI J.* 74 (8):187-191.
- Marton, J. (1996) Dry-strength additives. In: *Paper chemistry*. Hg. Roberts, J. C. Blackie Academic & Professional, Glasgow. S. 83–97. doi:10.1007/978-94-011-0605-4_6.
- Martorana, E. (2010) Untersuchungen zur Papierleimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) Dissertation. Technische Universität Dresden. Dresden.
- Martorana, E; Fischer, S; Kleemann, S. (2008) Einflüsse auf die Partikelgröße, Stabilität und Hydrolyse von ASA-Emulsionen. *Wochenbl. Papierfabr.* 136 (8):392–401.
- Martorana, E; Fischer, S; Kleemann, S. (2009) Quantitative analysis of synthetic sizing agents (ASA/AKD) using NIR spectroscopy. *NPPRJ* 24 (3):335–341. doi:10.3183/npprj-2009-24-03-p335-341.
- Martorana, E; Fischer, S; Kleemann, S. (2010) Neue Erkenntnisse zu Wechselwirkungen und Mechanismen bei der ASA-Leimung. *Wochenbl. Papierfabr.* 138 (6):516–527.
- Matousek, P; Clark, I. P; Draper, E. R. C; Morris, M. D; Goodship, A. E; Everall, N; Towrie, M; Finney, W. F; Parker, A. W. (2005) Subsurface probing in diffusely scattering media using spatially offset Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 59 (4):393–400. doi:10.1366/0003702053641450.
- Matousek, P; Conti, C; Realini, M; Colombo, C. (2016) Micro-scale spatially offset Raman spectroscopy for non-invasive subsurface analysis of turbid materials. *The Analyst* 141 (3):731–739. doi:10.1039/c5an02129d.
- Matousek, P; Towrie, M; Ma, C; Kwok, W. M; Phillips, D; Toner, W. T; Parker, A. W. (2001) Fluorescence suppression in resonance Raman spectroscopy using a high-performance picosecond Kerr gate. *J. Raman Spectrosc.* 32 (12):983–988. doi:10.1002/jrs.784.
- Matousek, P; Towrie, M; Stanley, A; Parker, A. W. (1999) Efficient rejection of fluorescence from Raman spectra using picosecond Kerr gating. *Appl. Spectrosc.* 53 (12):1485–1489. doi:10.1366/0003702991945993.
- Mattila, U; Tahkola, K; Nieminen, S; Kleen, M. (2003) Penetration and separation of coldset ink resin and oils in uncoated paper studied by chromatographic methods. *NPPRJ* 18 (4):413–420. doi:10.3183/npprj-2003-18-04-p413-420.
- Maurer, H. W. (2009) Chapter 18 - Starch in the Paper Industry. In: *Starch. Chemistry and technology*. Hg. BeMiller, J; Whistler, R. Academic Press, London. S. 657–713. doi:10.1016/B978-0-12-746275-2.00018-5.
- Mays, R. K; Whitman, R. M; Williams, L. E. (1966) Transverse split sheets for studying filler distribution and ink vehicle penetration. *TAPPI J.* 49 (6):99A-103A.
- McKenzie, A. W. (1964) The structure and properties of paper. 16. Relationship between starch dispersion and retention, degree of beating and paper strength. *Appita J.* 18 (1):4–15.
- McLain, L; Ingle, D. (2009) Fillers. In: *Applications of wet-end paper chemistry*. Hg. Thorn, I; Au, C. O. Springer, Dordrecht. S. 113–136. doi:10.1007/978-1-4020-6038-0_6.
- McIow, B. (2009) Paper colouration. In: *Applications of wet-end paper chemistry*. Hg. Thorn, I; Au, C. O. Springer, Dordrecht. S. 195–205. doi:10.1007/978-1-4020-6038-0_10.
- Mehlretter, C. L. (1963) Some landmarks in the chemical technology of carbohydrate oxidation. *Starch/Stärke* 15 (9):313–319. doi:10.1002/star.19630150902.
- Mehlretter, C. L. (1966) Recent progress in dialdehyde starch technology. *Starch/Stärke* 18 (7):208–213. doi:10.1002/star.19660180702.
- Meier, D; Faix, O. (1992) Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. In: *Methods in lignin chemistry*. Hg. Lin, S. Y; Dence, C. W. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. S. 177–199. doi:10.1007/978-3-642-74065-7_13.

- Merrett, K. J. (1987) Repulping at high consistencies. *Appita J.* 40 (3):185–188.
- Miller, G. D; Boylan, J. R; Jones, R. B. (1998) Poly(vinyl alcohol) - a versatile polymer for paper and paperboard applications. In: *Synthetic Coating Adhesives*. Hg. MacNair, A. TAPPI Press, Atlanta. S. 33–47.
- Modgi, S; McQuaid, M. E; Englezos, P. (2006) Coating and paper structure - SEM/EDX analysis. A technique for Z-direction mineral topography in paper. *NPPRJ* 21 (5):659–664. doi:10.3183/NPPRJ-2006-21-05-p659-664.
- Moeller, H. M. (1966) Cationic starch as a wet-end strength additive. *TAPPI J.* 49 (5):211–214.
- Moldoveanu, S. (2005a) Polymers with saturated carbon chain backbone. *Polystyrenes*. In: *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry: Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers*. Hg. Moldoveanu, S. C. Elsevier. S. 238–277. doi:10.1016/S0167-9244(05)80007-1.
- Moldoveanu, S. (2005b) Polymers with unsaturated carbon chain backbone. *Unsaturated polyhydrocarbones*. In: *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry: Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers*. Hg. Moldoveanu, S. C. Elsevier. S. 439–454. doi:10.1016/S0167-9244(05)80008-3.
- Moldoveanu, S. C. (1998a) Analytical pyrolysis of lignins. In: *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*. Hg. Moldoveanu, S. C. Elsevier. S. 327–351. doi:10.1016/S0167-9244(98)80030-9.
- Moldoveanu, S. C. (1998b) Analytical pyrolysis of polymeric carbohydrates. In: *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*. Hg. Moldoveanu, S. C. Elsevier. S. 217–315. doi:10.1016/S0167-9244(98)80028-0.
- Moncrieff, A. (1968) Review of Recent Literature on Wood (January 1960-April 1968) *Studies in Conservation* 13 (4):186. doi:10.2307/1505429.
- Moormann-Schmitz, A. (2013) Fixatives and Charge Control. In: *Handbook of paper and board*. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 300–309.
- Mosca, S; Dey, P; Salimi, M; Gardner, B; Palombo, F; Stone, N; Matousek, P. (2021) Spatially offset Raman spectroscopy—How deep? *Anal. Chem.* 93 (17):6755–6762. doi:10.1021/acs.analchem.1c00490.
- Moss, P. A. (1993) Taking a new look at pulp and paper: Applications of confocal laser scanning microscopy (CLSM) to pulp and paper research. *Paperi ja Puu* 75 (1-2):74–78.
- Mousavipazhouh, H; Azadfallah, M; Jouybari, I. R. (2018) Encapsulation of precipitated calcium carbonate fillers using carboxymethyl cellulose /polyaluminium chloride. preparation and its influence on mechanical and optical properties of paper. *Maderas-Cienc. Tecnol.* 20 (4):703–714. doi:10.4067/S0718-221X2018005041601.
- Mujtaba, M; Lipponen, J; Ojanen, M; Puttonen, S; Vaitinen, H. (2022) Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review. *The Science of the total environment* 851 (Pt 2):158328. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.158328.
- Mulisch, M. (2015) Fixierungen für Licht- und Elektronenmikroskopie. In: *Romeis Mikroskopische Technik*. Hg. Mulisch, M; Welsch, U; Aescht, E; Romeis, B. Springer Spektrum, Berlin. S. 87–98. doi:10.1007/978-3-642-55190-1_5.
- Müller, F; Loewe, D; Hunke, B. (1991) Optische Aufheller – neuere Erkenntnisse zu Eigenschaften und Verhalten im Papier. *Wochenbl. Papierfabr.* 119 (6):191–202.
- Münch, R. (2013) Control systems for paper machines. In: *Handbook of paper and board*. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 859–878. doi:10.1002/9783527652495.ch22.
- Murray, S. G. (1996) Dyes and fluorescent whitening agents for paper. In: *Paper chemistry*. Hg. Roberts, J. C. Blackie Academic & Professional, Glasgow. S. 161–193. doi:10.1007/978-94-011-0605-4_10.

- Muthyala, R; Lan, X. (2002) The Chemistry of Leuco Triarylmethanes. In: Chemistry and applications of leuco dyes. Hg. Muthyala, R. Plenum Press, New York. S. 125–157. doi:10.1007/0-306-46906-5_5.
- Naijian, F; Rudi, H; Resalati, H; Torshizi, H. J. (2019) Application of bio-based modified kaolin clay engineered as papermaking additive for improving the properties of filled recycled papers. *Appl. Clay Sci.* 182:105258. doi:10.1016/j.clay.2019.105258.
- Nakano, T. (1993) Reaction of glyoxal and glyoxal/glycol with wood. *Wood Sci. Technol.* 28 (1):23–33. doi:10.1007/bf00193873.
- Nathanson, A. (1931) Verfahren zur Herstellung von wasserdichtem Papier o. dgl. Patent DE528772 (C).
- Neimo, L. (1999a) Chemistry of aluminum in papermaking. In: Papermaking chemistry. Hg. Neimo, L. Fapet Oy, Helsinki. S. 95–114.
- Neimo, L. (1999b) Internal sizing of paper. In: Papermaking chemistry. Hg. Neimo, L. Fapet Oy, Helsinki. S. 151–203.
- Ni, S; Liu, N; Fu, Y; Gao, H; Qin, M. (2021) Laccase mediated phenol/chitosan treatment to improve the hydrophobicity of Kraft pulp. *Cellulose* 28 (7):4397–4409. doi:10.1007/s10570-021-03766-1.
- Nicholas, M; Bliss, T; Bohnsack, T. (2023) Z-direction chemical analysis for new application methods. *TAPPI J.* 22 (1):40.
- Nickel, E. H. (1995) Definition of a mineral. *Mineral. mag.* 59 (397):767–768. doi:10.1180/minmag.1995.059.397.20.
- Niemi, H; Paulapuro, H; Mahlberg, R. (2002) Review: Application of scanning probe microscopy to wood, fibre and paper research. *Paperi ja Puu* 84 (6):389–406.
- NIOSH (2000) NIOSH hazard review. carbonless copy paper. National Institute for Occupational Safety and Health. Geprüft am 07.01.2024. doi:10.26616/NIOSH PUB2001107.
- Nordmark, U. (2000) Quantitative determination of resin mixtures in coating colours for paper by multivariate analysis of data from pyrolysis-gas chromatography. *JAAP* 55:93–103. doi:10.1016/S0165-2370(99)00093-5.
- Norell, M; Johansson, K; Persson, M. (1999) Retention and drainage. In: Papermaking chemistry. Hg. Neimo, L. Fapet Oy, Helsinki. S. 43–81.
- Ntifafa, Y; Ji, Y; Hart, P. W. (2023a) An analytical method to quantitatively determine the amount of polyamide epichlorohydrin (PAE) in paperboard and white water. *TAPPI J.* 22 (2):138–144. doi:10.32964/TJ22.2.138.
- Ntifafa, Y; Ji, Y; Hart, P. W. (2023b) Understanding alkenyl succinic anhydride (ASA) size reversion due to autooxidation. *TAPPI J.* 22 (6):373–381.
- Ntifafa, Y; Xu, L; Bollinger, S; Ji, Y; Hart, P. W. (2023c) Alkenyl succinic anhydride. The question of covalent bonding and chemistry considerations for better sizing-review. *Polymers* 15 (13) doi:10.3390/polym15132876.
- Odell, M. H. (2000) Paper structure engineering. *Appita J.* 53 (5):371–377.
- Odermatt, J; Meier, D; Leicht, K; Meyer, R; Runge, T. (2003a) Approaches to applying internal standards for the quantification of paper additives by Py-GC/MSD. *JAAP* 68-69:269–285. doi:10.1016/S0165-2370(03)00062-7.
- Odermatt, J; Meier, D; Mauler, D. (1998) Detektion und Quantifizierung von Additiven in Papieren durch Py-GC/MS am Beispiel eines Nassfestmittels. *Papier* 52 (10):598–602.
- Odermatt, J; Meyer, R; Meier, D; Ettl, R. (2003b) Identification and quantification of alkylketene dimers by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/flame ionization detection. *JPPS* 29 (1):1–6.
- Odermatt, J; Ringena, O; Teucke, R; Gerst, M. (2005a) Z-profile of styrene acrylate and urea formaldehyde resin in foils, measured by Py-GC/MS (analytical pyrolysis-gas

- chromatography/mass spectrometry) NPPRJ 20 (3):277–282. doi:10.3183/npprj-2005-20-03-p277-282.
- Odermatt, J; Ringena, O; Teucke, R; Reiter, C; Gerst, M. (2005b) Quantification of styrene acrylate and urea formaldehyde resin, components of a foil impregnation resin, and polyvinylacetate by PY-GC/MS (analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry) *Appita J.* 58 (6):462–469.
- Odermatt, J; Ringena, O; Teucke, R; Schmidt-Thümmes, J. (2007) A new method for z-profile measurements of paper additives. *Appita J.* 60 (3):200–203.
- Odermatt, J; Runge, T; Meier, D; Mauler, D. (1999) Analyse von Papierhilfsmitteln mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) *Papier* 53 (10A):V25-V28.
- OECD (2020) PFASs and Alternatives in Food Packaging (Paper and Paperboard) Report on the Commercial Availability and Current Uses. In: OECD Series on Risk Management 58. Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD.
<https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/PFASs-and-alternatives-in-food-packaging-paper-and-paperboard.pdf>. Geprüft am 07.01.2024.
- Oh, K; Seo, D; Youn, H. J; Lee, Y. M; Yeu, S. U; Lee, H. L. (2016) Effects of coating composition and folding direction on the fold cracking of coated paper. NPPRJ 31 (2):347–353. doi:10.3183/npprj-2016-31-02-p347-353.
- Oh, K; Sim, K; Jeong, Y. B; Youn, H. J; Lee, H. L; Lee, Y. M; Yeu, S. U. (2015) Effect of coating binder on fold cracking of coated paper. NPPRJ 30 (2):361–368. doi:10.3183/npprj-2015-30-02-p361-368.
- Ohra-aho, T; Tenkanen, M; Tamminen, T. (2005) Direct analysis of lignin and lignin-like components from softwood kraft pulp by Py-GC/MS techniques. *JAAP* 74 (1-2):123–128. doi:10.1016/j.jaap.2004.11.010.
- Oliveira, R. C. de (2003) PDS-SIZE. Patent WO03000992 (A2).
- Olkkonen, T; Lipponen, J. (2007) Starchpenetration in Surface Sizing at Various Parameters - Pilot and Production Machine Experience. *IPW* (9):39–42.
- Olson, C. C; Franchina, N. L; Resler, P. W; May, M. A. (2005) Fluorochemical sizing. In: *The sizing of paper*. Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 151–178.
- Opherden, A; Blechschmidt, J; Englert, L; Henschel, M; Kanzler, J; Kunze, J; Raab, D; Rieche, K; Schwenzon, H. (1976) Einsatz und Wirkung der Papierhilfsstoffe. *Stoffleimung*. In: *Zellstoff Papier*. VEB Fachbuchverlag, Leipzig. S. 64–74.
- Opie, J. W; Keen, J. L. (1964) Dialdehyde galactomannan gums as wet end wet and dry strength additives. *TAPPI J.* 47 (8):504–507.
- Ortanderl, S. (2005) Wittscher Topf. In: RÖMPP [Online]. Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Georg Thieme Verlag. Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-23-00985>.
- Ovaska, S.-S. (2016) Oil and grease barrier properties of converted dispersion-coated paperboards. Dissertation. Lappeenranta University of Technology. Lappeenranta.
- Ozaki, Y. (2011) Application of confocal laser scanning microscopy (CLSM) for observing adhesives in paper. *J. Adhes. Sci. Technol.* 25 (6-7):723–741. doi:10.1163/016942410x525902.
- Ozaki, Y; Bousfield, D. W; Shaler, S. M. (2006) Application of confocal laser scanning microscopy to the study of backtrap mottle. In: *Proceedings. IGPA Conference, Cincinnati. 17.-19.09.2006*. TAPPI Press, Atlanta.
- Ozaki, Y; Bousfield, D. W; Shaler, S. M. (2008) Characterization of coating layer structural and chemical uniformity for samples with backtrap mottle. NPPRJ 23 (1):8–13. doi:10.3183/npprj-2008-23-01-p008-013.
- Özdemir, M; Aytaç, A; Deniz, V. (2017) Investigation into the surface properties of papers sized with styrene-acrylate-cationic monomer based terpolymers. *Acta Phys. Pol. A* 131 (1):178–181. doi:10.12693/APhysPolA.131.178.

- Page, D. H; Sargent, J. W; Nelson, R. (1965) Structure of paper in cross-section. In: Consolidation of the Paper. 3. Fundamental Research Symposium, Cambridge. 1965. FRC, Manchester. S. 313–349.
- Pal, L; Tyagi, P; Fleming, P. D. (2020) Printing paper. Smooth, possibly glossy, and superior printing. In: Make paper products stand out. Strategic use of wet end chemical additives. Hg. Hubbe, M. A; Rosencrance, S. TAPPI Press, Peachtree Corners. S. 229–278.
- Paltakari, J; Lehtinen, E. (2009) Surface sizing chemicals. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 309–315.
- Paltakari, J; Lehtinen, E; Beivi, E. (2009a) Pigment-coated products. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 29–40.
- Paltakari, J; Lehtinen, E; Impola, O. (2009b) Introduction to pigment coating and surface sizing of paper and board. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 11–28.
- Panek, J. C; Hart, P. W. (2022) Review of coating cracking and barrier integrity on paperboard substrates. TAPPI J. 21 (11):589–603.
- Papier, G; Hackmann, K; Weigl, C. (2013) AKD-Leimung. Teil 1. Wochenbl. Papierfabr. 141 (10):736–743.
- Parker, J; Mih, W. C. (1964) A new method for sectioning and analyzing paper in the transverse direction. TAPPI J. 47 (5):254–263.
- Partanen, H; Puurtinen, A; Turunen, R; Banecki, R. (2007) Eine neue Formertechnologie zur Verbesserung von Blattqualität und Bedruckbarkeit. Wochenbl. Papierfabr. 135 (8):369–372.
- Pelton, R. (2014) Polyvinylamine. a tool for engineering interfaces. Langmuir 30 (51):15373–15382. doi:10.1021/la5017214.
- Pelton, R; Ren, P; Liu, J; Mijolovic, D. (2011) Polyvinylamine-graft-TEMPO adsorbs onto, oxidizes, and covalently bonds to wet cellulose. Biomacromolecules 12 (4):942–948. doi:10.1021/bm200101b.
- Pelzer, R. (2013) Functional chemicals. Properties of specialty papers and related chemical additives. In: Handbook of paper and board. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 226–234. doi:10.1002/9783527652495.ch4.
- Perng, Y.-S; Wang, E. I.-C; Chang, C.-O. (2015) Effect of co-binders for coating on the performance of fluorescent optical brightening agent. Cellul. Chem. Technol. 49 (2):209–218.
- Petersen, D; Stellingwerf, B. (2001) Einfluss der Stärkemoifizierung auf die Wirkung von synthetischen Leimungsmitteln. Papier 55 (5):T78-T84.
- Peterson, R. A; Williams, C. L. (1992) Determining paper-coating thickness with electron microscopy and image analysis. TAPPI J. 75 (10):122–126.
- Pigorsch, E. (2021) New insights into paper—Chemical paper analysis using Raman microscopy. J. Raman Spectrosc. 52 (1):78–84. doi:10.1002/jrs.5877.
- Pigorsch, E; Finger, M; Thiele, S; Brunner, E. (2013) Analysis of starch distribution in the paper cross-section by Raman microscopy. Appl. Spectrosc. 67 (1):59–65. doi:10.1366/12-06674.
- Pigorsch, E; Finger, M; Thiele, S; Brunner, E. (2015) Neue Einblicke in die chemische Papierstruktur. Anwendungen der Raman-Mikroskopie in der Papieranalyse. Wochenbl. Papierfabr. 143 (9):582–586.
- Pigorsch, E; Obenaus, H. (2023) Spectroscopic investigations for the dating of paper from the nineteenth century. Appl. Spectrosc. 77 (3):231–238. doi:10.1177/00037028221139295.
- Pollex, I; Rochner, F; Dau, O. (2021) Prozesskontrolle und Prüftechnik. In: Taschenbuch der Papiertechnik. Hg. Naujock, H.-J; Blechschmidt, J. Hanser, München. S. 645–703. doi:10.3139/9783446465626.016.
- Porkert, S. (2016) Physico-chemical processes during reactive paper sizing with alkenyl succinic anhydride (ASA) Dissertation. Technische Universität Dresden. Dresden.

- Prinz, M; Schultz, W.-S. (2006) Leimungsmittel für Masse- und Oberflächenapplikation. *Wochenbl. Papierfabr.* 134 (22):1329–1335.
- Prinz, M; Schultz, W.-S. (2008) Sizing agents for surface and wet end application. In: *Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial*. Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 299–318.
- Pritchard, E. J. (1957) Two techniques for studying the distribution of loading in Paper. *Proc. Tech. Sec. BP & BMA* 38 (2):425–438.
- Purington, E. (2018) *Coating Component Migration in Paper Coatings*. Dissertation. The University of Maine. Maine.
- Puurtinen, A. (2003) Control of fiber mobility and filler distribution in wet end layering. *NPPRJ* 18 (2):217–225. doi:10.3183/npprj-2003-18-02-p217-225.
- Puurtinen, A. (2004) *Multilayering of fine paper with 3-layer headbox and roll and blade gap former*. Dissertation. Helsinki University of Technology. Espoo.
- Pylkkö, J. (2000) Mechanical base paper. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Lehtinen, E. Fapet Oy, Helsinki. S. 28–44.
- Rahman, M. M; Abd El-Aty, A. M; Shim, J.-H. (2013) Matrix enhancement effect: a blessing or a curse for gas chromatography? - A review. *Anal. Chim. Acta.* 801:14–21. doi:10.1016/j.aca.2013.09.005.
- RAL DE-UZ 14a (2020) *Blauer Engel - Vergabekriterien*. Grafische Papiere und Kartons aus 100 % Altpapier (Recyclingpapier und -karton) Umweltzeichen RAL gGmbH. Bonn.
- Rantanen, R. (1992) Pigmentieren mit der Filmleimpresse. *Wochenbl. Papierfabr.* 120 (6):193–197.
- Rantanen, R. (1997) On-machine surface treatment of paper and board with the film press. In: *Surface application of paper chemicals*. Hg. Brander, J; Thorn, I. Springer, Dordrecht. S. 21–47. doi:10.1007/978-94-009-1457-5_3.
- Rao, P; Satam, C; Ghosh, A; Hart, P. W. (2021) Multifunctional starch-based barrier materials. *TAPPI J.* 20 (8):511–523.
- Rao, P. D; Bousfield, D. W; Tripp, C. P. (2022) Electrostatic interactions to attach latex to pigment surface to reduce binder migration. *J. Coat. Sci. Technol.* 9:1–10. doi:10.6000/2369-3355.2022.09.01.
- Reid, N; Beesley, J. E. (1991a) Introduction. In: *Sectioning and cryosectioning for electron microscopy*. Elsevier, Amsterdam. S. 1–18.
- Reid, N; Beesley, J. E. (1991b) Sectioning problems. In: *Sectioning and cryosectioning for electron microscopy*. Elsevier, Amsterdam. S. 181–203.
- Reif, L; Seelemann, R; Wallpott, G. (1991) IR-mikroskopische Untersuchung an der Oberfläche gestrichener Papiere. *Wochenbl. Papierfabr.* 119 (17):666–669.
- Reinehr, D; Sauter, H; Kramer, J; Weigmann, R; Eckhardt, C. 1; Meyer, H. R. (1999) Sulphonated distyryl-biphenyl compounds. Patent EP0900784 (A1).
- Retulainen, E. A. (2020) Bulky, formable, or foldable paper. Air is the lowest cost component and a way to reduce basis weight. In: *Make paper products stand out. Strategic use of wet end chemical additives*. Hg. Hubbe, M. A; Rosencrance, S. TAPPI Press, Peachtree Corners. S. 197–228.
- Rial-Otero, R; Galesio, M; Capelo, J. L; Simal-Gandara, J. (2009) A review of synthetic polymer characterization by pyrolysis-GC-MS. *Chromatographia* 70 (3-4):339–348. doi:10.1365/s10337-009-1254-1.
- Robert, C. A; Franz, F; Heinrich, H. (1969) Polysulfonated bis-s-triazinylamino-stilbene-2,2'-disulfonic acids. Patent US3479349 (A).
- Roberts, J. C. (1996) Neutral and alkaline sizing. In: *Paper chemistry*. Hg. Roberts, J. C. Blackie Academic & Professional, Glasgow. S. 140–160. doi:10.1007/978-94-011-0605-4_9.

- Roberts, J. C. (1997) A review of advances in internal sizing of paper. In: The fundamentals of papermaking materials. 11. Fundamental research symposium, Cambridge. 1997. S. 209–263.
- Roberts, J. C.; Au, C. O.; Clay, G. A.; Lough, C. (1986) The effect of C14-labelled cationic and native starches on dry strength and formation. *TAPPI J.* 69 (10):88–93.
- Rodger, C.; Dent, G.; Watkinson, J.; Smith, W. E. (2000) Surface-enhanced resonance Raman scattering and near-infrared Fourier transform Raman scattering as in situ probes of ink jet dyes printed on paper. *Appl. Spectrosc.* 54 (11):1567–1576. doi:10.1366/0003702001948817.
- Rohringer, P.; Ehlis, T.; Zelger, J. (1994) Fluorescent whitening of paper using a bis-stilbene. Patent GB2277749 (A).
- Roick, T. (2008a) Direct dyes in the production of tissue papers. In: Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial. Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 167–185.
- Roick, T. (2008b) Optical brighteners in fine papers. In: Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial. Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 81–91.
- Roper, J., III (2009) Rheology of pigment slurries and coating formulations. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 316–354.
- Roux, S.; Feugeas, F.; Bach, M.; Fagon, M.; Bettinger, C.; Mourad, S.; Cornet, A. (2008) Determination of paper filler z-distribution by low-vacuum SEM and EDX. *J. Microsc.* 229 (1):44–59. doi:10.1111/j.1365-2818.2007.01864.x.
- Rowell, R. M. (2005) Chemical modification of wood. In: Handbook of wood chemistry and wood composites. Hg. Rowell, R. M. CRC Press, Boca Raton. S. 381–420. doi:10.1201/9780203492437-18.
- Saake, B.; Odermatt, J.; Berger, J.; Großmann, H.; Zelm, R.; Greiffenberg, I. (2014) Ermittlung der Z-Gradienten der Konzentrationen an organischen Komponenten und festigkeitsrelevanten Strukturmerkmalen von Papier und Karton und deren Einflüsse auf wesentliche Papiereigenschaften. Abschlussbericht zum IGF-Projekt 16810 BG. https://www.vdp-online.de/fileadmin/0002-PAPIERINDUSTRIE/07_Dateien/5_Forschung/AiF16810BG_Zusammenfassung.pdf.
- Saari, J. (2000) Coating of boards. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Hg. Lehtinen, E. Fapet Oy, Helsinki. S. 578–592.
- Saarioho, A.-M.; Hortling, B.; Jääskeläinen, A.-S.; Tamminen, T.; Vuorinen, T. (2003) Simultaneous quantification of residual lignin and hexenuronic acid from chemical pulps with UV resonance Raman spectroscopy and multivariate calibration. *JPPS* 29:363–370.
- Saito, T.; Isogai, A. (2007) Wet strength improvement of TEMPO-oxidized cellulose sheets prepared with cationic polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (3):773–780. doi:10.1021/ie0611608.
- Sajbel, J. (2005) Surface sizing additives. In: The sizing of paper. Hg. Gess, J. M.; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 287–299.
- Sakaemura, T.; Yamauchi, T. (2001) Strength properties of paper containing polyacrylamide-based dry strength resin - effect of its z-directional distribution. *Appita J.* 64 (4):331–337.
- Salminen, P. (1988) Studies of water transport in paper during short contact times. Dissertation. Abo Akademi. Turku.
- Samyn, P.; Marchal, W.; Vandamme, D.; Adriaensens, P.; Carleer, R. (2020) Monitoring variations in thermal curing of nanoparticle coatings through confocal Raman microscopy and principal component analysis. *Phys. Status Solidi A* 217 (13):1900651. doi:10.1002/pssa.201900651.

- Samyn, P; Vandamme, D; Adriaensens, P; Carleer, R. (2019) Surface chemistry of oil-filled organic nanoparticle coated papers analyzed using micro-Raman mapping. *Appl. Spectrosc.* 73 (1):67–77. doi:10.1177/0003702818804864.
- Sandberg, R. W. (1955) Pressure sensitive manifold sheet. Patent US2711375 (A).
- Sangl, R. (2010) Curtain coating in the paper industry - An update. *Coating international* 43 (6):9–15.
- Sangl, R. (2021) Streichen von Papier und Karton. In: *Taschenbuch der Papiertechnik*. Hg. Naujock, H.-J; Blechschmidt, J. Hanser, München. S. 481–546. doi:10.3139/9783446465626.013.
- Sangl, R; Auhorn, W; Kogler, W; Tietz, M. (2013a) Surface sizing and coating. In: *Handbook of paper and board*. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 745–784. doi:10.1002/9783527652495.ch17.
- Sangl, R; Auhorn, W. J; Gliese, T; Kogler, W. (2013b) Coating colors – components, make down, and properties. In: *Handbook of paper and board*. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 235–290. doi:10.1002/9783527652495.ch5.
- Sato, T; Isogai, A. (2003) Pyrolysis-GC-MS analysis of ASA-sized papers by on-line butylation with tetrabutylammonium hydroxide. *Appita J.* 56 (3):206–212.
- Sato, T; Isogai, A; Onabe, F. (2000) Autoxidation. Predominant mechanism of size reversion for ASA-sized paper. *NPPRJ* 15 (3):172-176a. doi:10.3183/npprj-2000-15-03-p172-176.
- Savina, A. R. (1965) Paper sizing emulsion. Patent US3223543 (A).
- Sawyer, L. C; Grubb, D. T; Meyers, G. F. (2008) Applications of microscopy to polymers. In: *Polymer microscopy*. Springer New York. S. 248–434. doi:10.1007/978-0-387-72628-1_5.
- SCAN-P 61-88 (2005) Latex - dry matter content. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee (SCAN) Stockholm.
- Schachtner, S. (1999) Größer, schneller, mehr - Die industrielle Papierfabrikation ab 1800. In: *Der Weg zum modernen Papier*. Hg. Kroker, W. Georg-Agricola-Ges, Bochum. S. 63–73.
- Schachtner, S. (2008) Paper consumption in Germany during the 19th and 20th century. In: *Papers of the 29th international congress of paper historians*. 29. International congress of paper historians, Stockholm. 27.-31.5.2008. IPH, Eupen. S. 195–203.
- Schachtner, S. (2009) Der Fabrikant am Leimkessel Aufzeichnungen eines Papiermühlenbesitzers um 1815. *Paper history* 13 (2):13–19.
- Schäfer, J.-L; Schölch, S; Prucker, O; Brandstetter, T; Rühle, J; Stockert, A. R. v; Meckel, T; Biesalski, M. (2021) Accessibility of fiber surface sites for polymeric additives determines dry and wet tensile strength of paper sheets. *Cellulose* 28 (9):5775–5791. doi:10.1007/s10570-021-03817-7.
- Schäffner, H. (2012) Entwicklung eines fluoreszenzoptischen Verfahrens zur Ermittlung von Materialstrukturen auf Basis eines automatisierten Mikrotomiekonzeptes. Dissertation. Technische Universität Graz. Graz. doi:10.3217/2nx5r-0zd39.
- Schaider, L. A; Balan, S. A; Blum, A; Andrews, D. Q; Strynar, M. J; Dickinson, M. E; Lunderberg, D. M; Lang, J. R; Peaslee, G. F. (2017) Fluorinated compounds in U.S. fast food packaging. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4 (3):105–111. doi:10.1021/acs.estlett.6b00435.
- Schilde, H. (1930a) Füllstofflagerung im Papier. *Papier-Fabrikant* 28 (25):409–415.
- Schilde, H. (1930b) Füllstofflagerung im Papier. *Papier-Fabrikant* 28 (26):423–427.
- Schilde, H. (1930c) Füllstofflagerung im Papier. *Papier-Fabrikant* 28 (27):439–444.
- Schmid, M; Dallmann, K; Bugnicourt, E; Cordonni, D; Wild, F; Lazzeri, A; Noller, K. (2012) Properties of whey-protein-coated films and laminates as novel recyclable food packaging materials with excellent barrier properties. *International Journal of Polymer Science* 2012:562381. doi:10.1155/2012/562381.
- Schmidt, C. J; Tebbett, I. R; Couch, M. W. (2000) Carbonless copy paper: a review of its chemical components and health hazards. *AIHAJ* 61 (2):214–222. doi:10.1080/15298660008984530.
- Schmidt-Thümmes, J; Lawrenz, D; Kröner, H. (2009) Binders. Latex. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. S. 207–225.

- Schmidt-Thümmes, J; Schwarzenbach, E; Lee, D. I. (2002) Applications in the paper industry. In: Polymer dispersions and their industrial applications. Hg. Urban, D; Takamura, K. Wiley-VCH. S. 75–101. doi:10.1002/3527600582.ch4.
- Scholz, W; Kamutzki, W; Pelzer, R. (2008) Crosslinkers for paper coating. In: Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial. Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 341–351.
- Schrijver, J. (2013) Functional chemicals. Starches in papermaking. In: Handbook of paper and board. Hg. Holik, H. Wiley-VCH, Weinheim. S. 146–159. doi:10.1002/9783527652495.ch4.
- Schultz, W.-S. (2008) Sizing agents in fine paper. In: Chemical additives for the production of pulp & paper. Functionally essential - ecologically beneficial. Hg. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Technical Committee Chemical Additives; Auhorn, W. J. Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main. S. 71–80.
- Schütz, F. (1937) Füllstoffverteilung in beschwerten Papieren. *Papier-Fabrikant* 35 (51/52):516–519.
- Schwalbe, H. C. (1970) Nonfibrous material. Internal sizing. In: Papermaking and paperboard making. Hg. MacDonald, R. G. McGraw-Hill, New York. 35-57.
- Scott, W. E. (1996a) Alum-rosin sizing. In: Principles of wet end chemistry. Hg. Scott, W. E. TAPPI Press, Atlanta, GA. <https://opac.k10plus.de/DB=2.299/PPN?PPN=1607663449>.
- Scott, W. E. (1996b) Introduction to internal sizing. In: Principles of wet end chemistry. Hg. Scott, W. E. TAPPI Press, Atlanta, GA. S. 85–90.
- Scott, W. E. (1996c) Sizing with synthetic sizing materials. In: Principles of wet end chemistry. Hg. Scott, W. E. TAPPI Press, Atlanta, GA.
- Scott, W. E. (1996d) Wet strength additives. In: Principles of wet end chemistry. Hg. Scott, W. E. TAPPI Press, Atlanta, GA. <https://opac.k10plus.de/DB=2.299/PPN?PPN=1607663449>.
- Sellars, P. B; Lue, L; Burns, I. S; Work, D. N. (2016) Freezing properties of alkenyl succinic anhydrides derived from linear isomerized olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (8):2287–2292. doi:10.1021/acs.iecr.5b04769.
- Seo, M. S; Youn, H. J; Lee, H. L. (2020) Penetration control of surface sizing starch using cationic PAM and its effect on the bending stiffness of paper. *BioResources* 15 (3):5489–5502. doi:10.15376/biores.15.3.5489-5502.
- Seppänen, R. (2007) On the internal sizing mechanisms of paper with AKD and ASA related to surface chemistry, wettability and friction. Dissertation. Kungliga Tekniska Högskolan. Stockholm.
- Seppänen, R. (2009) Durability of the sizing degree of AKD and ASA sized papers investigated by contact angle measurements and ToF-SIMS. *J. Dispersion Sci. Technol.* 30 (6):937–948. doi:10.1080/01932690802646330.
- Shadkami, F; Helleur, R; Sithole, B. B. (2011) The analysis of optical brightening agents in paper samples using liquid chromatography with high-resolution mass spectrometry. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 31 (1):42–57. doi:10.1080/02773811003725695.
- Sharma, M; Aguado, R; Murtinho, D; Valente, A. J. M; Mendes De Sousa, António P; Ferreira, P. J. T. (2020) A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components. *Int. J. Biol. Macromol.* 162:578–598. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.06.131.
- Sharp, J. L; Paterson, G. (1980) Identification of small amounts of copolymerized unsaturated carboxylic-acid in acrylic polymers by an alkylation - pyrolysis - gas chromatographic - mass - spectrometric procedure. *Analyst* 105 (1250):517–520. doi:10.1039/An9800500517.
- Shaw, M. B; Bicking, G. W; Shaw, M. B; Bicking, G. W. (1925) A comparative study of paper fillers // *Technologic Papers of the Bureau of Standards*. T301. National Bureau of Standards 19:733–751. doi:10.6028/nbst.8325.

- Shehade, S. A; Beck, M. H; Chalmers, R. J. (1987) Allergic contact dermatitis to crystal violet lactone corrected in carbonless copy paper. *Contact Dermatitis* 17 (5):310–311. doi:10.1111/j.1600-0536.1987.tb01484.x.
- Shen, J; Qian, X. (2012) Application of fillers in cellulosic paper by surface filling: An interesting alternative or supplement to wet-end addition. *BioResources* 7 (2):1385–1388. doi:10.15376/biores.7.2.1385-1388.
- Shen, J; Song, Z; Qian, X; Ni, Y. (2011) A review on use of fillers in cellulosic paper for functional applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2):661–666. doi:10.1021/ie1021078.
- Shen, J; Song, Z. Q; Qian, X. R; Liu, W. X. (2009) Modification of papermaking grade fillers: A Brief review. *BioResources* 4 (3):1190–1209. doi:10.15376/biores.4.3.1190-1209.
- Shi, H; Liu, H; Ni, Y; Yuan, Z; Zou, X; Zhou, Y. (2012) Review: Use of optical brightening agents (OBAs) in the production of paper containing high-yield pulps. *BioResources* 7 (2):2582–2591.
- Shimada, K; Dumas, D; Biermann, C. J. (1997) Properties of candidate internal sizing agents versus sizing performance. *TAPPI J.* 80 (10):171.
- Shirasaki, Y; Okamoto, Y; Muranaka, A; Kamino, S; Sawada, D; Hashizume, D; Uchiyama, M. (2016) Fused-fluoran leuco dyes with large color-change derived from two-step equilibrium: iso-aminobenzopyranoxanthenes. *J. org. chem.* 81 (23):12046–12051. doi:10.1021/acs.joc.6b02403.
- Shirazi, M; Esmail, N; Garnier, G; van de Ven, T. G. M. (2004) Starch penetration into paper in a size press. *J. Dispersion Sci. Technol.* 25 (4):457–468. doi:10.1081/dis-200025714.
- Silano, M. A. (1998) Polyvinyl acetate paper coating latices. In: *Synthetic Coating Adhesives*. Hg. MacNair, A. TAPPI Press, Atlanta. S. 49–57.
- Silveira, G. de; Conners, T. E. (1995) Energy dispersive x-ray spectroscopic analysis. In: *Surface analysis of paper*. Hg. Conners, T. E; Banerjee, S. CRC Press, Boca Raton. S. 182–205. doi:10.1201/9780429279997-9.
- Silveira, G. de; Forsberg, P; Conners, T. E. (1995) Scanning electron microscopy: A tool for the analysis of wood pulp fibers and paper. In: *Surface analysis of paper*. Hg. Conners, T. E; Banerjee, S. CRC Press, Boca Raton. S. 41–71. doi:10.1201/9780429279997-2.
- Silvério, F. O; Barbosa, L. C. A; Maltha, C. R. A; Piló-Veloso, D. (2009) Characterization of synthetic polymers and speck impurities in cellulose pulp: a comparison between pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy. *Anal. Chim. Acta.* 643 (1-2):108–116. doi:10.1016/j.aca.2009.03.049.
- Siqueira, E. J. (2012) Polyamidoamine epichlorohydrin-based papers: mechanisms of wet strength development and paper repulping. Dissertation. Université de Grenoble. Grenoble.
- Sitholé, B; Pimentel, E. J. (2009) Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in pulp samples by Py-GC/MS. *JAAP* 85 (1-2):465–469. doi:10.1016/j.jaap.2008.11.017.
- Sitholé, B. B. (1995) Pulp and Paper. *Anal. Chem.* 67 (12):R87-R95. doi:10.1021/ac00108a006.
- Sitholé, B. B; Allen, L. H. (1994) Quantitative analysis of synthetic polymers in pulp and paper mill pitch deposits by pyrolysis gas chromatography. *JPPS* 20 (6):J168-J172.
- Sitholé, B. B; Ambayec, B. (2000) Identification and determination of surface sizing agents on sized papers. *Pulp Pap. Can.* 101 (9):53–57.
- Sitholé, B. B; Ambayec, B; Beaudoin, R. (2004) Py-GC/MS analysis of fluorochemical sizing agents in paper. *Can. J. Anal. Sci. Spectr.* 49 (3):148–155.
- Sitholé, B. B; Watanabe, C. (2013) Using Py-GC/MS to detect and measure silicone defoamers in pulp fibres and mill deposits. *JAAP* 103:8–16. doi:10.1016/j.jaap.2012.08.013.
- Sliwka, W. (1975) Mikroverkapselung. *Angewandte Chemie* 85 (16):556–567.
- Sloan, J. W; Hofreiter, B. T; Mellies, R. L; Wolff, I. A. (1956) Properties of Periodate oxidized starch. *Ind. Eng. Chem.* 48 (7):1165–1172. doi:10.1021/ie50559a024.

- Smith, C. G; Beaver, R. (1980) Determination of styrene-containing polymers using pyrolysis-gas chromatography. *TAPPI J.* 63 (8):93–94.
- Smith, D. (1999) ASA components. Their synthesis and relative sizing performance. Paper 8. In: *Proceedings. Scientific and Technical Advances in the Internal and Surface Sizing of Paper and Board*, Florence, Italy. 2.-3.12.1999. Pira International, Leatherhead, GB. S. 1–13.
- Smith, E; Dent, G. (2019a) Applications. In: *Modern Raman spectroscopy. A practical approach*. Hg. Smith, E; Dent, G. Wiley-VCH, Hoboken, NJ, Chichester, West Sussex, UK. S. 151–198. doi:10.1002/9781119440598.ch6.
- Smith, E; Dent, G. (2019b) Introduction, basic theory and principles. In: *Modern Raman spectroscopy. A practical approach*. Hg. Smith, E; Dent, G. Wiley-VCH, Hoboken, NJ, Chichester, West Sussex, UK. S. 1–20. doi:10.1002/9781119440598.ch1.
- Smith, E; Dent, G. (2019c) More advanced Raman scattering techniques. In: *Modern Raman spectroscopy. A practical approach*. Hg. Smith, E; Dent, G. Wiley-VCH, Hoboken, NJ, Chichester, West Sussex, UK. S. 199–228. doi:10.1002/9781119440598.ch7.
- Smith, E; Dent, G. (2019d) Resonance Raman scattering. In: *Modern Raman spectroscopy. A practical approach*. Hg. Smith, E; Dent, G. Wiley-VCH, Hoboken, NJ, Chichester, West Sussex, UK. S. 101–117. doi:10.1002/9781119440598.ch4.
- Smith, E; Dent, G. (2019e) Surface enhanced Raman scattering and surface enhanced resonance Raman scattering. In: *Modern Raman spectroscopy. A practical approach*. Hg. Smith, E; Dent, G. Wiley-VCH, Hoboken, NJ, Chichester, West Sussex, UK. S. 119–149. doi:10.1002/9781119440598.ch5.
- Smith, E; Dent, G. (2019f) The Raman experiment – Raman instrumentation, sample presentation, data handling and practical aspects of interpretation. In: *Modern Raman spectroscopy. A practical approach*. Hg. Smith, E; Dent, G. Wiley-VCH, Hoboken, NJ, Chichester, West Sussex, UK. S. 21–75. doi:10.1002/9781119440598.ch2.
- Smith, P. B; Pasztor, A. J; McKelvy, M. L; Meunier, D. M; Froelicher, S. W; Wang, F. C. Y. (1999) Analysis of synthetic polymers and rubbers. *Anal. Chem.* 71 (12):61–80. doi:10.1021/a1990004f.
- Sobeih, K. L; Baron, M; Gonzalez-Rodriguez, J. (2008) Recent trends and developments in pyrolysis–gas chromatography. *J. Chromatogr. A* 1186 (1–2):51–66. doi:10.1016/j.chroma.2007.10.017.
- Söderberg, D; Lucisano, M. (2005) Reduction of layer mixing in stratified forming through hydrodynamic control. In: *Advances in paper science and technology. 13. Fundamental Research Symposium*, Cambridge. 11.–16.09.2005. FRC, Manchester. S. 83–105.
- Sodeyama, T; Hayashi, Y; Inaoka, K. (2014a) Method for producing cationic surface sizing agent, and sizing agent obtained by method. Patent US2014017505 (A1).
- Sodeyama, T; Hayashi, Y; Inaoka, K. (2014b) Method for producing cationic surface sizing agent, and sizing agent obtained by method. Patent US2014023872 (A1).
- Song, Z; Li, G; Guan, F; Liu, W. (2018) Application of chitin/chitosan and their derivatives in the papermaking industry. *Polymers* 10 (4):1–14. doi:10.3390/polym10040389.
- Sözbir, T; Çiçekler, M. (2021) A study on effect of modified calcite on filler retention and mechanical properties of fluting papers. *Scientific Mining Journal* 61 (1):13–18. doi:10.30797/madencilik.994264.
- Sparkman, O. D; Penton, Z; Kitson, F. G. (2011a) Mass spectrometry instrumentation. In: *Gas chromatography and mass spectrometry. A practical guide*. Hg. Sparkman, O. D; Penton, Z. E; Kitson, F. G. Academic Press, Amsterdam. S. 89–148. doi:10.1016/B978-0-12-373628-4.00004-6.
- Sparkman, O. D; Penton, Z. E; Kitson, F. G. (2011b) Quantitation with GC/MS. In: *Gas chromatography and mass spectrometry. A practical guide*. Hg. Sparkman, O. D; Penton, Z. E; Kitson, F. G. Academic Press, Amsterdam. S. 207–218. doi:10.1016/B978-0-12-373628-4.00006-X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012373628400006X>.

- Stange, A. W; Auhorn, W. J. (1999) Massgeschneiderte Leistungsprofile durch die flexible Struktur der Polyvinylamine. *Wochenbl. Papierfabr.* 127 (8):511–517.
- Stankovska, M; Gigac, J; Letko, M; Opalena, E. (2014) The effect of surface sizing on paper wettability and on properties of inkjet prints. *Wood Res.* 59 (1):67–76.
- Steinhäuser, K. G; Brunn, H; Valentin, I; Körner, W; Fernández, M; Arnold, G; Lips, S; Ningelgen, K.-W; Rippen, G; Fresenborg, D; Große-Ophoff, M. (2021) Fluorchemikalien. Langlebig, gefährlich, vermeidbar. Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND) (Hg.) <https://www.bund.net/service/publikationen/detail/publication/fluorchemikalien-langlebig-gefaehrlich-vermeidbar/>. Geprüft am 02.07.2023.
- Strazdins, E; Kulick, R. J. (1968) Method of sizing paper with cationic polyamine and carboxylic anhydride. Patent US3409500 (A).
- Ström, G; Carlsson, G; Schulz, A. (1993) Chemical composition of coated paper surfaces determined by means of ESCA. *NPPRJ* 8 (1):105–112. doi:10.3183/npprj-1993-08-01-p105-112.
- Ström, G; Hornatowska, J; Changhong, X; Terasaki, O. (2010) A novel SEM cross-section analysis of paper coating for separation of latex from void volume. *NPPRJ* 25 (1):107–113. doi:10.3183/npprj-2010-25-01-p107-113.
- Sundberg, K; Kaeki, J; Luttkhedde, T; Peng, G. (2006) Product for use in papermaking and preparation thereof. Patent WO2006002867 (A1).
- Taber, D. A; Stein, R. C. (1957) Effect of latex variables on properties of coating colors and coated papers. *TAPPI J.* 40 (2):107–117.
- Tanabe, Y; Yamaguchi, K; Yamaguchi, A. (1992) Process for producing 3,5-di(alpha-methylbenzyl)salicylic acid derivative, and use of polyvalent-metal-modified product thereof as color developer. Patent EP0470516 (B1).
- TAPPI T 402 sp-03 (2003) Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) Atlanta.
- TAPPI T 411 om-05 (2005) Thickness (caliper) of paper, paperboard, and combined board. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI).
- TAPPI T 412 om-02 (2005) Moisture in pulp, paper and paperboard. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) Atlanta.
- TAPPI UM 576. The Beloit sheet splitter. Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) Atlanta.
- Tegge, G. (1960) Dialdehydstärke Eigenschaften, Darstellung und technische Perspektiven. *Starch/Stärke* 12 (11):321–327. doi:10.1002/star.19600121101.
- Tegge, G. (2004) Zur Geschichte der Stärke. In: *Stärke und Stärkederivate*. Hg. Tegge, G. Behr's, Hamburg. S. 1–4.
- Teixeira Moutinho, I. M; Kleen, A. M; Lopes Figueiredo, M. M; Tavares Ferreira, P. J. (2009) Effect of surface sizing on the surface chemistry of paper containing eucalyptus pulp. *Holzforschung* 63 (3):282–289. doi:10.1515/HF.2009.046.
- Tietz, M. (2009) Coating and surface sizing technologies. Curtain coating. In: *Pigment coating and surface sizing of paper*. Hg. Paltakari, J. Paperi ja Puu Oy, Helsinki. 527-536.
- Tomimasu, H; Ogawa, S; Sakai, Y; Yamasaki, T; Ogura, T. (1986) ESCA to analyze surface binder concentration of coated paper. In: *Proceedings. TAPPI Coating Conference, Washington, DC*. TAPPI Press. S. 4–7.
- Torii, T; Senoo, H. (1983) Colour-developer sheet for carbonless copying system. Patent EP0072380 (A1).
- Treiber, E. (1985) Bestimmung der Füllstoffverteilung im Papier mit EDXA. *Neue Breitband-Profiltechnik reduziert dem Arbeitsaufwand*. *Dtsch. Papierwirtsch.* (1):T56–T59.

- Trouillet, V; St. Heissler; Geckle, U; Willin, E; Faubel, W. (2000) FT Raman und FTIR Untersuchungen zur Qualitätskontrolle und Alterung von Papier. In: Wissenschaftliche Berichte FZKA-6468. Forschungszentrum Karlsruhe. Geprüft am 07.01.2024. doi:10.5445/IR/270047587.
- Tsuge, S; Ohtani, H. (1997) Structural characterization of polymeric materials by pyrolysis-GC/MS. *Polym. Degrad. Stabil.* 58 (1-2):109–130. doi:10.1016/S0141-3910(97)00031-1.
- Tsuge, S; Ohtani, H; Watanabe, C. (2012) Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers. Pyrograms, thermograms and MS of pyrolyzates. Elsevier. Amsterdam, Boston.
- Tsukahara, H; Torii, T. (1983) Pressure sensitive record systems. Patent EP0086636 (A1).
- Turunen, O. (2012) The paper industry in Germany, 1800–2000. In: The evolution of global paper industry 1800 - 2050. A comparative analysis. Hg. Lamberg, J.-A. Springer, Dordrecht. S. 81–99. doi:10.1007/978-94-007-5431-7_4.
- Turunen, R. (1996) Experience of film press pigmenting and coating: New technology to meet tougher demands. *Pulp Pap. Can.* 97 (5):39–42.
- Ulbrich, M; Radosta, S; Kießler, B; Vorwerg, W. (2012) Interaction of cationic starch derivatives and cellulose fibres in the wet end and its correlation to paper strength with a statistical evaluation. *Starch/Stärke* 64 (12):972–983. doi:10.1002/star.201200033.
- van der Kaaden, A; Haverkamp, J; Boon, J. J; Leeuw, J. W. de (1983) Analytical pyrolysis of carbohydrates. *JAAP* 5 (3):199–220. doi:10.1016/0165-2370(83)80028-X.
- van Gilder, R; Lee, D. I; Purfeerst, R; Allswede, J. (1983) High solids latexes for paper coatings. *TAPPI J.* 66 (11):49–53.
- van Thien, T. (2002) Thiazine, oxazine, and phenazine leuco dyes. In: Chemistry and applications of leuco dyes. Hg. Muthyala, R. Plenum Press, New York. S. 67–95. doi:10.1007/0-306-46906-5_3.
- Varnell, D. F. (2005) The effect of internal size additives on print quality. In: The sizing of paper. Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 345–357.
- Vasovic, D. (2019) Vergleich von Extraktionsmethoden zur Quantifizierung von freiem und gebundenem AKD mit Thermodesorption/Pyrolyse-GC/MS. Bachelorarbeit. Universität Hamburg. Hamburg.
- VDP (2008) Papier 2008 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2009) Papier 2009 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2011) Papier 2011 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2012) Papier 2012 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2013) Papier 2013 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2014) Papier 2014 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2015) Papier 2015 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2016) Papier 2016 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2017) Papier 2017 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2018) Papier 2018 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2019) Papier 2019 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2020) Papier 2020 - Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- VDP (2021) Papier 2021 - Statistiken zum Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken e. V. Bonn.
- Vesterinen, A.-H; Seppälä, J; Rich, J; Littunen, K; Anttila, M. (2011) Chemical modification of fine paper base with amphiphilic copolymer. *NPPRJ* 26 (4):476–484. doi:10.3183/npprj-2011-26-04-p476-484.
- Vikman, K. (2003a) Fastness Properties of Ink Jet Prints on Coated Papers - Part 1: Effect of coating polymer system on light fastness. *J. Imaging Sci. Technol.* 47 (1):30–37. doi:10.2352/J.ImagingSci.Technol.2003.47.1.art00007.

- Vikman, K. (2003b) Fastness properties of ink jet prints on coated papers - Part 2. Effect of coating polymer system on water fastness. *J. Imaging Sci. Technol.* 47 (1):38–43. doi:10.2352/J.ImagingSci.Technol.2003.47.1.art00008.
- Vikman, K. (2004) Studies on fastness properties of ink jet prints on coated papers. Dissertation. Helsinki University of Technology; korkeakoulu, Teknillinen.
- Vikman, K; Iitti, H; Matousek, P; Towrie, M; Parker, A. W; Vuorinen, T. (2005) Kerr gated resonance Raman spectroscopy in light fastness studies of ink jet prints. *Vib. Spectr.* 37 (1):123–131. doi:10.1016/j.vibspec.2004.08.002.
- Vikman, K; Sipi, K. (2003) Applicability of FTIR and Raman spectroscopic methods to the study of paper-ink interactions in digital prints. *J. Imaging Sci. Technol.* 47 (2):139–148. doi:10.2352/J.ImagingSci.Technol.2003.47.2.art00008.
- Vikman, K; Vuorinen, T. (2004a) Light fastness of ink jet prints on modified conventional coatings. *NPPRJ* 19 (4):481–488. doi:10.3183/npprj-2004-19-04-p481-488.
- Vikman, K; Vuorinen, T. (2004b) Water fastness of ink jet prints on modified conventional coatings. *J. Imaging Sci. Technol.* 48 (2):138–147. doi:10.2352/J.ImagingSci.Technol.2004.48.2.art00010.
- Vogt, U; Brockmann, R; Roick, T; Gassen, K. R; Feldhues, U. (2002) Stilbene brightener. Patent EP1177180 (A1).
- Voillot, C; Gravier, M; Ramaz, A; Chaix, J. M. (1990) The use of X-ray image processing to analyse the z-direction distribution of fillers and pigments. *TAPPI J.* 73 (5):191–193.
- Voith Paper (2009) SizeWings AT spornt junge und alte Papiermaschinen an. Der Kick für jede Leimpresse. In: *twogether. Magazin für Papiertechnik.* Hg. Voith Paper Holding GmbH & Co. KG. S. 34–36. https://voith.com/corp-de/voith-paper_twogether28_de.pdf. Geprüft am 07.01.2024.
- Voith Paper (2014) SpeedSizer AT. Höchste Papierqualität durch gleichmäßigen Filmauftrag. Voith Paper Holding GmbH & Co. KG (Hg.) https://voith.com/corp-de/0_1237_SpeedSizer_AT_de_interaktiv.pdf. Geprüft am 07.01.2024.
- Vrbanac, M. D; Bogar, R. G; Dixon, D. H; Thomson, S. L; Clawson, C. M. (1999) Analysis of paper sizing and wet strength chemicals. In: *Proceedings. Scientific and Technical Advances in the Internal and Surface Sizing of Paper and Board, Florence, Italy.* 2.-3.12.1999. Pira International, Leatherhead, GB. S. 1–12.
- Vrbanac, M. D; Dixon, D. H. (1997) Quantitative analysis of AKD and ASA in paper using pyrolysis gas chromatography. In: *Proceedings. Scientific and Technical advances in the internal sizing of paper & Board.* Pira International, Leatherhead, GB. S. 1–12.
- Vu, C. (2000) Latex sequence distribution determination by pyrolysis-capillary gas chromatography-mass spectrometry. *Macromol. Symp. (Macromolecular Symposia)* 151:535–541. doi:10.1002/1521-3900(200002)151:1<535:Aid-Masy535>3.0.Co;2-X.
- Vyörykkä, J. (2004) Confocal Raman microscopy in chemical and physical characterization of coated and printed papers. Dissertation. Helsinki University of Technology. Espoo.
- Vyörykkä, J; Fogden, A; Daicic, J; Ernstsson, M; Jääskeläinen, A.-S. (2006) Characterization of paper coatings - review and future possibilities. In: *Proceedings. 2006 TAPPI Advanced coating fundamentals Symposium, Turku, Finland.* 08.-10.02.2006. TAPPI Press, Norcross.
- Vyörykkä, J; Halttunen, M; Iitti, H; Kenttä, E; Paaso, J; Tenhunen, J; Vuorinen, T; Stenius, P. (2001) Confocal Raman analysis method to study binder depth profiles in coating layers. In: *Proceedings. 2001 TAPPI Coating and Graphic Arts Conference and Trade Fair, San Diego.* 06.-09.05.2001. TAPPI Press, Atlanta.
- Vyörykkä, J; Halttunen, M; Iitti, H; Tenhunen, J; Vuorinen, T; Stenius, P. (2002) Characteristics of immersion sampling technique in confocal Raman depth profiling. *Appl. Spectrosc.* 56 (6):776–782. doi:10.1366/000370202760076839.

- Vyörykkä, J; Juvonen, K; Bousfield, D; Vuorinen, T. (2004a) Raman microscopy in lateral mapping of chemical and physical composition of paper coating. *TAPPI J.* 3 (9):19–24.
- Vyörykkä, J; Vuorinen, T; Bousfield, D. W. (2004b) Confocal Raman microscopy: A non destructive method to analyze depth profiles of coated and printed papers. *NPPRJ* 19 (2):218–223. doi:10.3183/npprj-2004-19-02-p218-223.
- Wågberg, L. (2009) On the mechanisms behind the action of dry strength and dry strength agents. In: *Paper products physics and technology*. Hg. Ek, M; Gellerstedt, G; Henriksson, G. De Gruyter, Berlin. S. 169–184. doi:10.1515/9783110213461.169.
- Wagenführ, R. (2000) *Holzatlas*. Fachbuchverl. im Hanser Verl. Leipzig.
- Wahls, M. W. C; Kentta, E; Leyte, J. C. (2000) Depth profiles in coated paper. Experimental and simulated FT-IR photoacoustic difference magnitude spectra. *Appl. Spectrosc.* 54 (2):214–220. doi:10.1366/0003702001949429.
- Waller, M. H. (2001) On-line papermaking sensors. An historical perspective. In: *The science of papermaking. 12. Fundamental Research Symposium*, Oxford. S. 785–895.
- Wampler, T. P. (2021) Analytical pyrolysis. An overview. In: *Analytical pyrolysis handbook*. Hg. Sam, K. D; Wampler, T. P. CRC Press, Boca Raton. S. 1–22. doi:10.1201/9780429201202-1-1.
- Wang, F; Tanaka, H; Kitaoka, T; Hubbe, M. A. (2000) Distribution characteristics of rosin size and their effect on the internal sizing of paper. *NPPRJ* 15 (5):416–421. doi:10.3183/npprj-2000-15-05-p416-421.
- Wang, F; Wu, Z; Tanaka, H. (1999) Preparation and sizing mechanisms of neutral rosin size II: functions of rosin derivatives on sizing efficiency. *J. Wood Sci.* 45 (6):475–480. doi:10.1007/BF00538956.
- Wang, F. C.-Y. (1999) Composition and microstructure determination of a latex system by pyrolysis gas chromatography. *Anal. Chem.* 71 (20):4776–4780. doi:10.1021/ac990464j.
- Wang, F. C.-Y. (2000) Characterization of a polymeric chain by pyrolysis gas chromatography and computer simulation. *Macromolecules* 33 (7):2437–2445. doi:10.1021/ma991791w.
- Wang, F. C.-Y; Gerhart, B. B; Smith, P. B. (1995) Structure determination of polymeric materials by pyrolysis gas chromatography. *Anal. Chem.* 67 (19):3536–3540. doi:10.1021/ac00115a024.
- Wang, F. C.-Y; Smith, P. B. (1996) Quantitative analysis and structure determination of styrene methyl methacrylate copolymers by pyrolysis gas chromatography. *Anal. Chem.* 68 (17):3033–3037. doi:10.1021/Ac960196e.
- Wang, T; Simonsen, J; Biermann, C. J. (1997) A new sizing agent: styrene-maleic anhydride copolymer with alum or iron mordants. *TAPPI J.* 80 (1):277–282.
- Wang, X; Hao, X; Ren, L; Qiang, T; Zhang, S. (2014) Study of the preparation, characterization, and sizing performance of modified collagen surface sizing agent. *BioResources* 9 (1):1255–1266.
- Ward, W. J; Andruszkiewicz, K; Gray, R. T; McGinnis, T. P; Novak, R. W; McGinnis, T. P. (2006) Use of alkenyl succinic anhydride compounds derived from symmetrical olefins in internal sizing for paper production. Patent US2006231223 (A1).
- Wasser, R. B. (1987) The reactivity of alkenyl succinic anhydride: Its pertinence with respect to alkaline sizing. *JPPS* 13 (1):29–32.
- Wasser, R. B; Brinen, J. S. (1998) Effect of hydrolyzed ASA on sizing in calcium carbonate filled paper. *TAPPI J.* 81 (7):139–144.
- Watanabe, J; Lepoutre, P. (1982) A mechanism for the consolidation of the structure of clay–latex coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (11):4207–4219. doi:10.1002/app.1982.070271112.
- Watson, M. (1997) The surface treatment of fine business papers. In: *Surface application of paper chemicals*. Hg. Brander, J; Thorn, I. Springer, Dordrecht. S. 192–207. doi:10.1007/978-94-009-1457-5_11.

- Weaver, H. (1997) Surface brightening of paper. In: Surface application of paper chemicals. Hg. Brander, J; Thorn, I. Springer, Dordrecht. S. 156–174. doi:10.1007/978-94-009-1457-5_9.
- Weber, K; Liechti, P; Rudolf, M. H; Emil, S. A; Weber, K. B; Liechti, P. B; Meyer, H. R; Siegrist, A. E. (1972) Neue Bis-stilben-Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung. Patent DE1793482 (A1).
- Wefers, H; Cameron, P. (2015) Fluor. Praktisch, langlebig und giftig. Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND) (Hg.)
<https://www.bund.net/service/publikationen/detail/publication/fluor-praktisch-langlebig-und-giftig/>. Geprüft am 07.01.2024.
- Weigl, C; Baumeister, C. (2013) Einsatz von optischen Aufhellern in Streichfarben. Eine ganzheitliche Betrachtung. Wochenbl. Papierfabr. 141 (1):42–49.
- Weigl, J; Kästner Manfred (1980) Anwendungsbeispiele der Rastermikroskopie und Röntgen-Mikroanalyse bei der Papierherstellung und -veredelung. Wochenbl. Papierfabr. 108 (18):719–730.
- Weigl, J; Laber, A; Bergh, N.-O; Ruf, F. (1995) Oberflächenbehandlung durch Pigmentierung. Wochenbl. Papierfabr. 123 (14/15):634–645.
- Welch, C. M. (1983) Glyoxal as a Formaldehyde-Free Durable Press Reagent for Mild Curing Applications. Text. Res. J. 53 (3):181–186. doi:10.1177/004051758305300307.
- Welch, C. M; Danna, G. F. (1982) Glyoxal as a Non-Nitrogenous Formaldehyde-Free Durable-Press Reagent for Cotton. Text. Res. J. 52 (2):149–157. doi:10.1177/004051758205200209.
- Welsch, U; Riedelsheimer, B; Büchl-Zimmermann, S. (2015) Schnittpräparation für die Lichtmikroskopie. In: Romeis Mikroskopische Technik. Hg. Mulisch, M; Welsch, U; Aesch, E; Romeis, B. Springer Spektrum, Berlin. S. 99–120. doi:10.1007/978-3-642-55190-1_6.
- Wenig, P; Odermatt, J. (2010) Efficient analysis of Py-GC/MS data by a large scale automatic database approach: An illustration of white pitch identification in pulp and paper industry. JAAP 87:85–92. doi:10.1016/j.jaap.2009.10.007.
- Willemer, W. (1995) Papierschäden durch Einsatz von Mineralsäuren bei der Papierfertigung und Einfluss von Klimaschwankungen auf Alterungserscheinungen von Papieren. Wochenbl. Papierfabr. 123 (19):868–870.
- Wilson, P. (2005) Surface sizing. In: The sizing of paper. Hg. Gess, J. M; Rodriguez, J. M. TAPPI Press, Atlanta. S. 211–235.
- Wiltsche, M; Donoser, M. (2004) Die räumliche Strichdickenverteilung als Anwendung der dreidimensionalen Papierstrukturanalyse. Wochenbl. Papierfabr. 132 (18):1082–1088.
- Wiltsche, M; Donoser, M; Bauer, W; Bischof, H. (2005) A new slice-based concept for 3D paper structure analysis applied to spatial coating layer formation. In: Advances in paper science and technology. 13. Fundamental Research Symposium, Cambridge. 11.–16.09.2005. FRC, Manchester. S. 853–899.
- Wiltsche, M; Donoser, M; Kritzinger, J; Bauer, W. (2011) Automated serial sectioning applied to 3D paper structure analysis. J. Microsc. 242 (2):197–205. doi:10.1111/j.1365-2818.2010.03459.x.
- Wingender, J; Frimmel, F. H. (2013) Wasser. In: RÖMPP [Online]. Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Thieme Verlag, Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-23-00264>. Geprüft am 07.01.2024.
- Winkel, R. (2016) Oberflächenfunktionalisierung bei Verpackungspapieren. Polymere Oberflächenleime in der Wellpappenrohpaapierzeugung. Wochenbl. Papierfabr. 144 (9):564–567.
- Wirth, B; Gliese, T; Fischer, K; Kleemann, S. (2000) Sekundärbelastung von Streichfarbenkomponenten im Wet-End-System. Wochenbl. Papierfabr. 128 (22):1551–1557.

- Wölk, H.-J; Koszinowski, K; RÖMPP-Redaktion; Amslinger, S. (2014) Formaldehyd. In: RÖMPP [Online]. Böckler, F; Dill, B; Eisenbrand, G., et al. (Hg.) Thieme Verlag. Stuttgart. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-06-01629>. Geprüft am 07.01.2024.
- Wood, R. L. (1959) Parallel sectioning of newsprint. *TAPPI J.* 42 (1):14–17.
- Workman, J. J. (2001) Infrared and Raman spectroscopy in paper and pulp analysis. *Appl. Spectrosc. Rev.* 36 (2-3):139–168. doi:10.1081/ASR-100106154.
- Wu, X; Cui, Y; Jing, Y; Mosseler, J. (2016) Synthesis of cationic styrene-acrylic acid ester copolymer emulsion for paper sizing. *J. Bioresour. Bioprod.* 1 (1):36–41. doi:10.21967/jbb.v1i1.35.
- Wurdinger, R. (2011) Untersuchung des Einflusses verschiedener Papier Architekturen auf die Verteilung von organischen Strichkomponenten in z-Richtung und die mechanischen Eigenschaften, insbesondere Steifigkeit. Diplomarbeit. Technische Universität Dresden. Dresden.
- Wurzburg, O. B. (1974) process of sizing paper with a reaction product maleic anhydride and an internal olefin. Patent US3821069 (A).
- Wurzburg, O. B; Mazzarella, E. D. (1963) Novel paper sizing process. Patent US3102064 (A).
- Xie, W; Chen, F; Wang, C; Liu, Z. (2019) Modification of PCC with agar and its application in papermaking. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 490 (2):22054. doi:10.1088/1757-899X/490/2/022054.
- Xu, G. (2001) Wet strength improvement of paper via crosslinking of cellulose using polymeric carboxylic acids and aldehydes. Dissertation. University of Georgia. Georgia.
- Xu, G. G; Yang, C. Q; Den, Y. (2006) Mechanism of paper wet strength development by polycarboxylic acids with different molecular weight and glutaraldehyde/poly(vinyl alcohol) *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (1):277–284. doi:10.1002/app.23298.
- Xu, G. G; Yang, C. Q; Deng, Y. (2004) Combination of bifunctional aldehydes and poly(vinyl alcohol) as the crosslinking systems to improve paper wet strength. *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (4):1673–1680. doi:10.1002/app.20593.
- Xu, G. G; Yang, C. Q.-X. (1999) Comparison of the kraft paper crosslinked by polymeric carboxylic acids of large and small molecular sizes: Dry and wet performance. *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (4):907–912. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19991024)74:4<907:AID-APP17>3.0.CO;2-9.
- Xu, G. G. Z; Yang, C. Q. X; Deng, Y. L. (2002) Applications of bifunctional aldehydes to improve paper wet strength. *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (12):2539–2547. doi:10.1002/App.10195.
- Xu, L; Parker, I; Osborne, C. (1997) Technique for determining the fibre distribution in the z-direction using confocal microscopy and image analysis. *Appita J.* 50 (4):319–324.
- Yamazaki, K; Nishioka, T; Hattori, Y; Fujita, K. (1993) Print mottle effect of binder migration and latex film formation during coating consolidation. *TAPPI J.* 76 (5):79–84.
- Yang, L; Pelton, R; McLellan, F; Fairbank, M. (1999) Factors influencing the treatment of paper with fluorochemicals for oil repellency. *TAPPI J.* 82 (9):128–135.
- Yano, T; Ohtani, H; Tsuge, S; Obokata, T. (1991) Determination of wet-strength resin in paper by pyrolysis-gas chromatography. *TAPPI J.* 74 (2):197–201.
- Yano, T; Ohtani, H; Tsuge, S; Obokata, T. (1992) Determination of neutral sizing agents in paper by pyrolysis-gas chromatography. *Analyst* 117 (5):849–852. doi:10.1039/An9921700849.
- Young, T. L; Caulfield, D. F. (1986a) Dehydration conditions can improve formaldehyde crosslinking of linerboard. *TAPPI J.* 69 (9):120–124.
- Young, T. L; Caulfield, D. F. (1986b) Effect of process variables on formaldehyde crosslinking of corrugated fiberboard. *TAPPI J.* 69 (2):90–95.
- Young, T. L; Caulfield, D. F. (1986c) Improvement of corrugated fiberboard wet properties through crosslinking in a large-scale reactor. *TAPPI J.* 69 (12):71–74.

- Zang, Y.-H; Du, J; Du, Y; Wu, Z; Cheng, S; Liu, Y. (2010) The migration of styrene butadiene latex during the drying of coating suspensions:.. When and how does migration of colloidal particles occur? *Langmuir* 26 (23):18331–18339. doi:10.1021/la103675f.
- Zelger, J; Schroeder, S. (1997) Anhydrous fluorescent whitening agent formulation. Patent US5695687 (A).
- Zelm, R., 2013. Ermittlung der Z-Gradienten der Konzentrationen an organischen Komponenten und festigkeitsrelevanten Strukturmerkmalen von Papier und Karton und deren Einflüsse auf wesentliche Papiereigenschaften. Vorstellung der Zwischenergebnisse der Z-Verteilung ausgewählter Papiereigenschaften. 4. Projektbegleitersitzung, 26 November 2013. Universität Hamburg, Zentrum Holzwirtschaft.
- Zhang, H; He, Z; Ni, Y; Hu, H., Zhou, Y. (2009) Using optical brightening agents (OBA) for improving the optical properties of HYP-containing paper sheets. *Pulp Pap. Can.* 110 (8):20–31.
- Zhang, H; Hu, H; He, Z; Ni, Y; Zhou, Y. (2007) Retention of optical brightening agents (OBA) and their brightening efficiency on HYP-containing paper sheets. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 27 (3-4):153–167. doi:10.1080/02773810701700802.
- Zhang, J. J; Lai, S. M. (2002) Alkenyl succinic anhydride compositons and the use thereof. Patent US6348132 (B1).
- Zhang, Z; Zhang, Q; Zhang, M; Huang, R; Han, Y. (2018) Effect of pigment sizing on printability and coating structure of decorative base paper. *NPPRJ* 33 (1):105–112. doi:10.1515/npprj-2018-3005.
- Zhen, Z. H; Wang, Z. S. (2013) Coating binder migration and its affected parameters:.. Influence of coating color on binder migration. *Advanced Materials Research* 746:110–113. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.746.110.
- Zhu, K; Li, X; Wang, H; Fei, G; Li, J. (2016) Properties and paper sizing application of waterborne polyurethanemicroemulsions:.. Effects of extender, cross-linker, and polyol. *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (25) doi:10.1002/app.43211.
- Zhu, X. M; Cheng, G. H; Wang, J. J; Wu, T. (2012) Synthesis of cationic surface sizing agent and its application. *AMM* 200:423–426. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.200.423.
- Zou, Y; Hsieh, J. S; Mehnert, E; Kokoszka, J. (2007) The effect of pigments and latices on the properties of coated paper. *Colloids and Surfaces A* 294 (1-3):40–45. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.07.046.

7 Anhang

7.1 Material, Geräte, Software

7.1.1 Material

7.1.1.1 Papiere

Weitere Information zu den untersuchten Papieren:

- SB1-A bis SB1-B: Beidseitig gestrichene, gefüllte Papiere, Flächengewicht 170 g/m²
 - Papier SB1-A0 und -B0: Streichrohpaper zu den Papieren SB1-A1 bis -A3 und SB1-B1; unterschiedliche Oberflächenbehandlungen durch online Filmpressenauftrag auf Basispapier (Surface-Filling/Pigmentierung bzw. Stärkeauftrag); AKD-geleimt
 - Papiere SB1-A1 bis -A3: Grafische Papiere mit Modifikationen in der Oberflächenbehandlung bei der Herstellung des Streichrohpapers, abweichend vom Standardprodukt. Die Streichfarbe enthält einen Verdicker (Acrylat-Copolymer); grundsätzlicher Aufbau ist ähnlich; Flächengewicht 170 g/m²; Dicke ca. 140-145 µm
 - Papier SB1-B1: ähnlicher Aufbau wie Papiere SB1-A1 bis -A3, aber Standard-Oberflächenbehandlung; Rohpapier SB1-B0; Dicke ca. 140-145 µm.
- SB2-C bis SB2-E: Beidseitig gestrichene Papiere mit einem Flächengewicht ca. 110 g/m². Bei den Mustern handelt es sich um Probenmaterial aus Pilotversuchen unterschiedlicher Produktionsstandorte. Die Rohpapiere haben unterschiedliche Kennwerte wie Flächengewicht, spezifisches Volumen und Porosität.
 - Papiere einer Sorte von unterschiedlichen Produktionsstandorten
 - Modifikationen in der Herstellung z.B. Rohpapier
 - Unterschiedliche Zusammensetzung der Streichfarben von Vor- und Deckstrich
- SB3-F bis SB3-J: Etikettenpapiere unterschiedlicher Flächengewichte 47-58 g/m²; einseitiger Strich; Dicke ca. 40-60 µm.
 - Probennahme Rand/Mitte der Papierbahn
 - Probe Mitte: 240 cm von Rand der Papierbahn
 - Probe Rand: 70 cm vom Rand der Papierbahn
- SB4-K: Einseitig gestrichener (Faltschachtel-)Karton; Flächengewicht 300 g/m²; Dicke ca. 387 µm; SB4-K0 ist ein ungestrichener Rohkarton;
- ZS-L: Selbstdurchschreibepapiere, Mittellage eines Selbstdurchschreibepapiers (CFB)
 - mit Standardaufbau und modifiziertem Aufbau bzw. mod. Rezeptur;
 - beidseitig gestrichenes Papier; einseitiger Auftrag des zu untersuchten Additivs (Oberseite); Flächengewicht 75 g/m²;
- ASA-M: ASA geleimtes Papier:
 - ungestrichenes Papier mit ASA geleimt, Verwendungszweck unbekannt; 40 g/m², 0.25% ASA und 35 g/m², 0.34% ASA
 - ASA-M0: Rohpapier zu ASA-Papier; Laborblätter mit allen Additiven aber ohne ASA
- GLX-T0 und SB3-F1
 - Kopierpapier „Xerox Performer“, 80 g/m², Dicke 102 µm

7.1.1.2 Additive und Chemikalien

SB-Latices:

- SB1: Kommerzielles Produkt
- SB2: Kommerzielles Produkt, lag anonymisiert vor
- SB3: unbekannter SB-Latex, lag anonymisiert vor
- SB4: unbekannter SB-Latex, lag anonymisiert vor

Funktionelles Additiv der Farbnehmerseite:

- Zinksalicylat ZS (kommerzielles Produkt)
- Additiv in wässriger Dispersion für Selbstdurchschreibepapier:
 - Feststoffgehalt ca. 42 %
 - Enthaltene Komponenten:
 - Hauptkomponente Zink-Salicylat >80 %
 - Weitere Bestandteile <20 %:

Leimungsmittel

- Leimungsmittel ASA: flüssig/pur, lag anonymisiert vor; Zusammensetzung unbekannt
- Leimungsmittel ADK: Fettalkyldiketen, emulgiert in Wasser, kationisch modifiziert; AKD-Zusammensetzung unbekannt
 - Kommerzielles Produkt
 - Feststoffgehalt ca. 26 %, verdünnt verarbeitet.

Weitere Additive

- Pigment-Formulierungen
 - Vorstrich und Deckstrich ohne Bindemittel (SB-Latex 1) und Verdicker
 - Pigmentierungsflotte ohne Binder
 - Verdicker zu Streichfarben: Acrylat-Copolymer in wässriger Dispersion (Eingesetzt Streichfarbe in Kombination mit SB-Latex 1)

Chemikalien:

- Glyoxlahydrat trimer (Merck 804192; Reinheit ≥ 97 %; zur Synthese; CAS 4405-13-4)
- Phosphorpentoxid (Sigma Aldrich; Reinheit $\geq 98,5$ %; CAS 1314-56-3)

7.1.2 Geräte

| Name | Bezeichnung/Typ/Modell | Hersteller |
|--------------------------------------|--|---------------------------|
| Dickenmessgerät | 16502 | Frank-PTI GmbH |
| Berstdruckprüfgerät | 18530 | Frank-PTI GmbH |
| Zugprüfmaschine, horizontal TS | 81502 | Frank-PTI GmbH |
| Prüfgerät für optische Eigenschaften | ELREPHO 450X | Datacolor AG Europe |
| Kryomikrotom/Kryostat | HM 550 | MICROM International GmbH |
| Einbettungsvorrichtungen | Vorrichtung 1, Vorrichtung 2 | Eigene Entwicklung |
| Ultramikrowaage | XP2U | Mettler Toledo |
| Analysenwaagen | AE 160 DeltaRange AE 200 DeltaRange AE 260 DeltaRange AG245 | Mettler Toledo |
| Kryomühle | SPEX CertiPrep 6750 Freezer/Mill | SPEX SamplePrep LLC |
| Py-GC/MS-System | | |
| Automatischer Probengeber | AS-1020E | Frontier Lab Ltd. |
| Pyrolyse | Py2020iD | Frontier Lab Ltd. |
| Gaschromatograph | 6890N | Agilent Technologies Inc. |
| Massenspektrometer | 5973N | Agilent Technologies Inc. |

7.1.3 Software

- MS SIM Tools (Version 1.0.4)
- MSD Chemstation D.00.00.38 bis E.02.02.1431
 - Identifikation über Massenspektrendatenbanken (Bibliotheken)
 - Holzlib (hauseigene Massenspektrendatenbanken)
 - NIST 2002 (175214 Spektren, 147350 Substanzen)
 - NIST 2011 (212961 Spektren, 212961 Substanzen)
 - NIST 2020 (350704 Spektren, 306643 Substanzen)
 - Wiley 7N (39000 Spektren, 316934 Substanzen)

7.2 Weitere Abbildungen

7.2.1 Abbildungen zu Kapitel 2

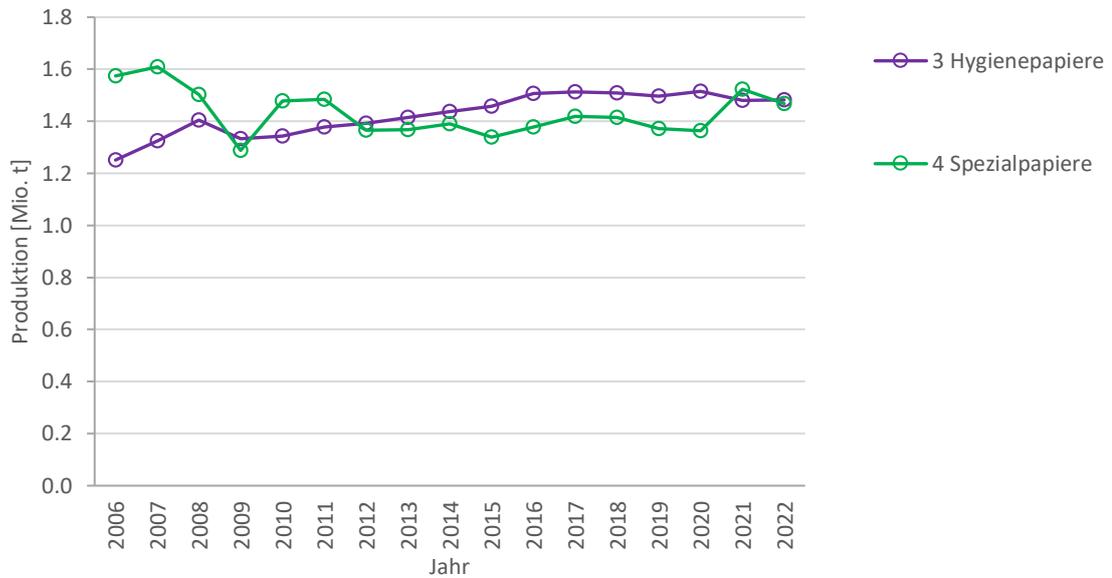


Abbildung 130: Produktion von Hygiene (3) und Spezialpapieren (4) von 2006–2022 in Deutschland.

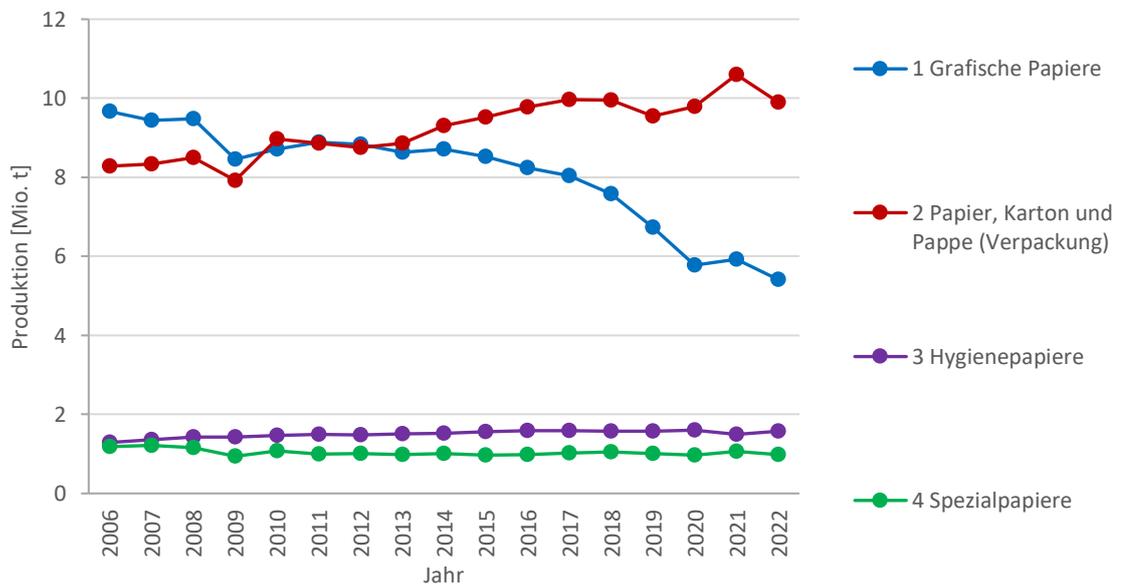


Abbildung 131: Verbrauch an Papierprodukten in Deutschland nach Hauptsorten

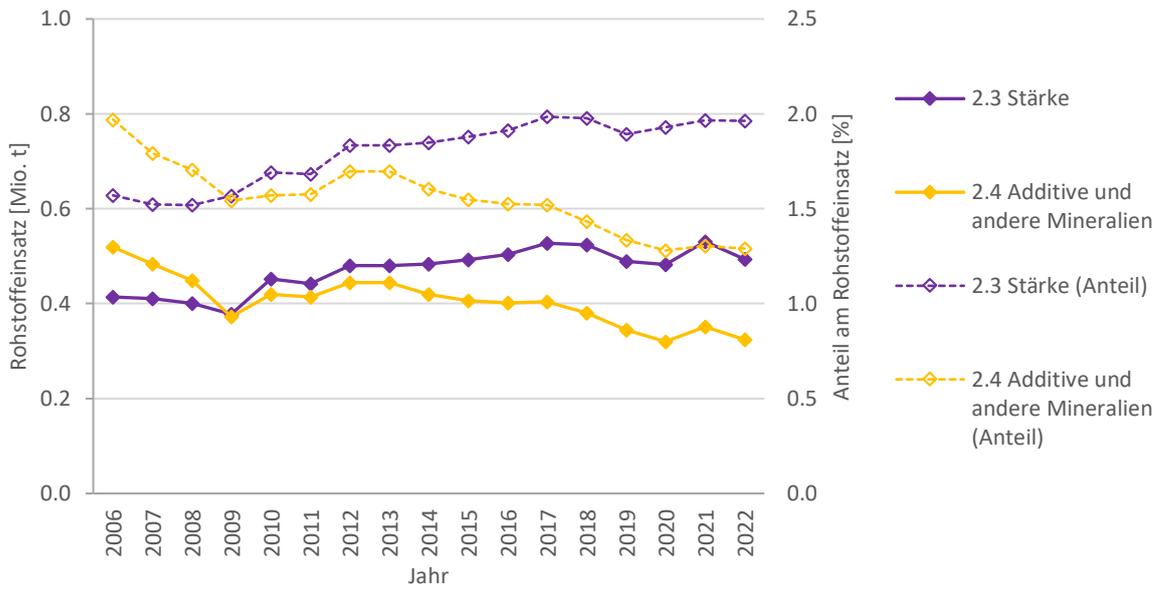


Abbildung 132: Einsatzmengen und -anteile der Nichtfaserstoffe: 2.3 Stärke und 2.4 Additive und andere Mineralien von 2006–2022 (Daten s. Tab. 36, 37 im Anhang)

7.2.2 Abbildungen zu Kapitel 4

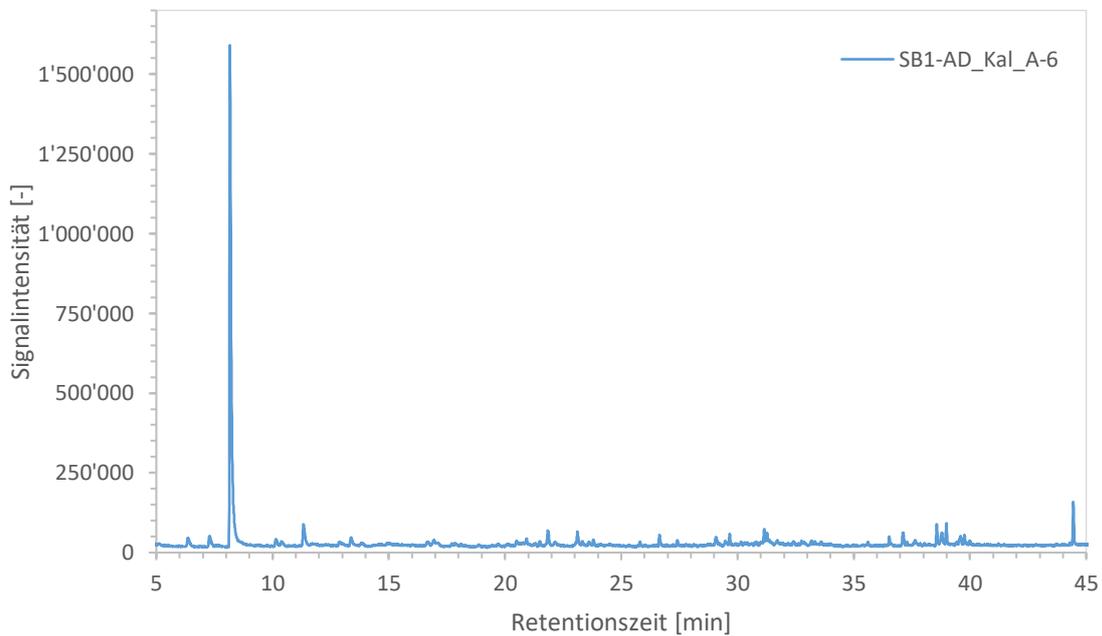


Abbildung 133: Chromatogramm (TIC, OP30591) von Kalibrierprobe SB1-AD_Kal_A-6 (10 % SB-Latex 1)

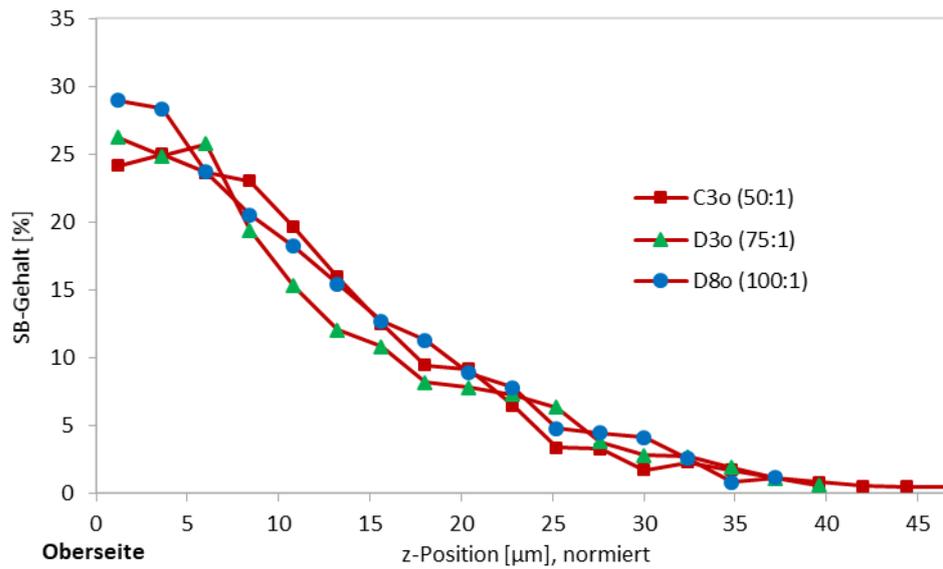


Abbildung 134: SB-Gehalte in z-Profilen von drei Schnittserien des Papiers SB3-H2. Die für die Analyse verwendeten Splitverhältnisse sind 50:1, 75:1 und 100:1. Schnittbeginn der drei Schnittserien C3o, D3o und D8o ist an der Oberseite. Die z-Position ist auf die Papierdicke (47 µm) normiert.

7.3 Weitere Tabellen und Berechnungen

7.3.1 Tabellen zu Kapitel 2

7.3.1.1 Rohstoffeinsatz, Produktion und Verbrauch von Papier und Pappe in Deutschland

Tabelle 36: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Einsatzmengen der Rohstoffe – 1.1 Holzstoff; 1.2 Zellstoff; 1.3 Altpapier; 1.4 sonstige Faserstoffe; 1 Faserstoffe gesamt; 2.1 Füllstoff; 2.2 Streichpigment; 2.3 Stärke; 2.4 Additive und andere Mineralien; 2 Mineralien und Additive gesamt; 3 Rohstoffe gesamt. (Die Papierindustrie 2022, 2023a; VDP 2008, 2009, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021)

| Rohstoff | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1.1 | 1,705 | 1,633 | 1,657 | 1,205 | 1,398 | 1,330 | 1,218 | 1,218 | 1,334 |
| 1.2 | 5,050 | 5,141 | 4,815 | 4,311 | 4,703 | 4,648 | 4,682 | 4,682 | 4,553 |
| 1.3 | 15,224 | 15,746 | 15,464 | 14,770 | 16,246 | 16,049 | 16,174 | 16,174 | 16,603 |
| 1.4 | 0,034 | 0,038 | 0,039 | 0,037 | 0,046 | 0,049 | 0,056 | 0,056 | 0,060 |
| 1 | 22,013 | 22,558 | 21,974 | 20,323 | 22,393 | 22,075 | 22,130 | 22,130 | 22,348 |
| 2.1 | 1,404 | 1,388 | 1,376 | 1,202 | 1,299 | 1,231 | 1,140 | 1,140 | 1,047 |
| 2.2 | 1,995 | 2,156 | 2,132 | 1,835 | 2,175 | 2,096 | 1,978 | 1,978 | 1,880 |
| 2.3 | 0,414 | 0,411 | 0,400 | 0,378 | 0,452 | 0,442 | 0,480 | 0,480 | 0,484 |
| 2.4 | 0,519 | 0,484 | 0,449 | 0,372 | 0,420 | 0,414 | 0,444 | 0,444 | 0,420 |
| 2 | 4,331 | 4,439 | 4,358 | 3,787 | 4,346 | 4,182 | 4,043 | 4,043 | 3,831 |
| 3 | 26,344 | 26,997 | 26,332 | 24,110 | 26,738 | 26,257 | 26,174 | 26,174 | 26,178 |
| Rohstoff | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 | |
| 1.1 | 1,118 | 1,043 | 0,987 | 1,021 | 0,933 | 0,865 | 0,913 | 0,826 | |
| 1.2 | 4,544 | 4,580 | 4,565 | 4,430 | 4,143 | 3,928 | 4,202 | 3,957 | |
| 1.3 | 16,722 | 16,845 | 17,087 | 17,169 | 17,140 | 16,905 | 18,295 | 17,032 | |
| 1.4 | 0,058 | 0,091 | 0,099 | 0,098 | 0,082 | 0,079 | 0,072 | 0,065 | |
| 1 | 22,441 | 22,560 | 22,738 | 22,718 | 22,299 | 21,778 | 23,482 | 21,880 | |
| 2.1 | 1,065 | 1,105 | 1,047 | 1,072 | 1,001 | 0,907 | 0,998 | 0,948 | |
| 2.2 | 1,824 | 1,782 | 1,840 | 1,802 | 1,702 | 1,457 | 1,623 | 1,486 | |
| 2.3 | 0,493 | 0,504 | 0,527 | 0,524 | 0,489 | 0,482 | 0,531 | 0,493 | |
| 2.4 | 0,406 | 0,402 | 0,404 | 0,380 | 0,345 | 0,320 | 0,352 | 0,324 | |
| 2 | 3,789 | 3,792 | 3,818 | 3,778 | 3,536 | 3,167 | 3,503 | 3,252 | |
| 3 | 26,229 | 26,352 | 26,556 | 26,495 | 25,835 | 24,994 | 26,985 | 25,132 | |

Angabe der Mengen in Mio. t

Tabelle 37: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Anteile der Einsatzmengen der Rohstoffe an den gesamten Einsatzmengen – 1.1 Holzstoff; 1.2 Zellstoff; 1.3 Altpapier; 1.4 sonstige Faserstoffe; 1 Faserstoffe gesamt; 2.1 Füllstoff; 2.2 Streichpigment; 2.3 Stärke; 2.4 Additive und andere Mineralien; 2 Mineralien und Additive gesamt; 3 Rohstoffe gesamt. Anteile berechnet aus Daten der Tabelle 36.

| Rohstoff | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1.1 | 6,5 | 6,0 | 6,3 | 5,0 | 5,2 | 5,1 | 4,7 | 4,7 | 5,1 |
| 1.2 | 19,2 | 19,0 | 18,3 | 17,9 | 17,6 | 17,7 | 17,9 | 17,9 | 17,4 |
| 1.3 | 57,8 | 58,3 | 58,7 | 61,3 | 60,8 | 61,1 | 61,8 | 61,8 | 63,4 |
| 1.4 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| 1 | 83,6 | 83,6 | 83,4 | 84,3 | 83,7 | 84,1 | 84,5 | 84,5 | 85,4 |
| 2.1 | 5,3 | 5,1 | 5,2 | 5,0 | 4,9 | 4,7 | 4,4 | 4,4 | 4,0 |
| 2.2 | 7,6 | 8,0 | 8,1 | 7,6 | 8,1 | 8,0 | 7,6 | 7,6 | 7,2 |
| 2.3 | 1,6 | 1,5 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 1,7 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| 2.4 | 2,0 | 1,8 | 1,7 | 1,5 | 1,6 | 1,6 | 1,7 | 1,7 | 1,6 |
| 2 | 16,4 | 16,4 | 16,6 | 15,7 | 16,3 | 15,9 | 15,4 | 15,4 | 14,6 |
| 3 | 100 |
| Rohstoff | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 | |
| 1.1 | 4,3 | 4,0 | 3,7 | 3,9 | 3,6 | 3,5 | 3,4 | 3,3 | |
| 1.2 | 17,3 | 17,4 | 17,2 | 16,7 | 16,0 | 15,7 | 15,6 | 15,7 | |
| 1.3 | 63,8 | 63,9 | 64,3 | 64,8 | 66,3 | 67,6 | 67,8 | 67,8 | |
| 1.4 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | |
| 1 | 85,6 | 85,6 | 85,6 | 85,7 | 86,3 | 87,1 | 87,0 | 87,1 | |
| 2.1 | 4,1 | 4,2 | 3,9 | 4,0 | 3,9 | 3,6 | 3,7 | 3,8 | |
| 2.2 | 7,0 | 6,8 | 6,9 | 6,8 | 6,6 | 5,8 | 6,0 | 5,9 | |
| 2.3 | 1,9 | 1,9 | 2,0 | 2,0 | 1,9 | 1,9 | 2,0 | 2,0 | |
| 2.4 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,4 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | |
| 2 | 14,4 | 14,4 | 14,4 | 14,3 | 13,7 | 12,7 | 13,0 | 12,9 | |
| 3 | 100 | |

Angabe der Werte in %

Tabelle 38: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Produzierte Mengen der Papierprodukte – 1 Grafische Papiere gesamt und aufgeteilt in 1.1 Presse- und Katalogpapiere und 1.2 andere grafische Papiere (gestrichene und ungestrichene Druckpapiere, Schreibpapiere); 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke; 3 Hygienepapiere; 4 Spezialpapiere (Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszweck); 5 Produktion gesamt. (Die Papierindustrie 2022, 2023a; VDP 2008, 2009, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021)

| Produkt | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 10,581 | 10,814 | 10,585 | 9,150 | 10,038 | 9,632 | 9,202 | 8,697 | 8,663 |
| 1.1 | 6,999 | 6,983 | 6,912 | 5,987 | 6,565 | 6,388 | 5,933 | 5,706 | 5,669 |
| 1.2 | 3,581 | 3,831 | 3,673 | 3,163 | 3,473 | 3,246 | 3,268 | 2,991 | 2,994 |
| 2 | 9,251 | 9,572 | 9,356 | 9,100 | 10,203 | 10,213 | 10,644 | 10,923 | 11,049 |
| 3 | 1,251 | 1,324 | 1,405 | 1,333 | 1,343 | 1,377 | 1,392 | 1,414 | 1,438 |
| 4 | 1,574 | 1,609 | 1,502 | 1,288 | 1,479 | 1,484 | 1,365 | 1,368 | 1,391 |
| 5 | 22,656 | 23,319 | 22,848 | 20,870 | 23,062 | 22,705 | 22,603 | 22,402 | 22,540 |

Angabe der Mengen in Mio. t
Fortsetzung 2015–2022 siehe nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 38:

| Produkt | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 8,613 | 8,355 | 8,166 | 7,743 | 7,101 | 6,028 | 6,567 | 5,952 |
| 1.1 | 5,650 | 5,464 | 5,249 | 4,720 | 4,257 | 3,661 | 4,013 | 3,548 |
| 1.2 | 2,964 | 2,891 | 2,917 | 3,023 | 2,844 | 2,367 | 2,555 | 2,404 |
| 2 | 11,191 | 11,390 | 11,828 | 12,016 | 12,112 | 12,441 | 13,558 | 12,732 |
| 3 | 1,458 | 1,507 | 1,513 | 1,508 | 1,496 | 1,515 | 1,479 | 1,481 |
| 4 | 1,339 | 1,378 | 1,418 | 1,414 | 1,372 | 1,364 | 1,523 | 1,467 |
| 5 | 22,601 | 22,629 | 22,925 | 22,682 | 22,080 | 21,348 | 23,128 | 21,632 |

Angabe der Mengen in Mio. t

Ab Jahresbericht 2020 wurden die Sortengruppen innerhalb der *grafischen Papiere* (1) geändert. Die Untergruppen wurden umbenannt: die *Holzhaltigen Papiere* in *Katalog- und Pressepapiere* (1.1) und die *Holzfreen Papiere* in die *sonstigen grafischen Papiere* (1.2) entsprechen. Die Recyclingpapiere werden danach ab dem Jahresbericht 2020 (auch für das Jahr 2018) nicht mehr den *Holzhaltigen Papieren*, sondern den *sonstigen grafischen Papieren* (1.2) zugeordnet. Für das Jahr 2018 sind dies rund 260.000 t bzw. 0,26 Mio. t (VDP 2020).

Tabelle 39: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Anteile der produzierten Mengen der Papierprodukte an der Gesamtproduktion – 1 Grafische Papiere gesamt und aufgeteilt in 1.1 Presse- und Katalogpapiere und 1.2 andere grafische Papiere (gestrichene und ungestrichene Druckpapiere, Schreibpapiere); 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke; 3 Hygienepapiere; 4 Spezialpapiere (Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszweck); 5 Produktion gesamt. Anteile berechnet aus Daten der Tabelle 38.

| Produkt | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | 46,7 | 46,4 | 46,3 | 43,8 | 43,5 | 42,4 | 40,7 | 38,8 | 38,4 |
| 1.1 | 30,9 | 29,9 | 30,3 | 28,7 | 28,5 | 28,1 | 26,2 | 25,5 | 25,2 |
| 1.2 | 15,8 | 16,4 | 16,1 | 15,2 | 15,1 | 14,3 | 14,5 | 13,4 | 13,3 |
| 2 | 40,8 | 41,0 | 40,9 | 43,6 | 44,2 | 45,0 | 47,1 | 48,8 | 49,0 |
| 3 | 5,5 | 5,7 | 6,1 | 6,4 | 5,8 | 6,1 | 6,2 | 6,3 | 6,4 |
| 4 | 6,9 | 6,9 | 6,6 | 6,2 | 6,4 | 6,5 | 6,0 | 6,1 | 6,2 |
| 5 | 100 |

| Produkt | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 | 2022 |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1 | 38,1 | 36,9 | 35,6 | 34,1 | 32,2 | 28,2 | 28,4 | 27,5 |
| 1.1 | 25,0 | 24,1 | 22,9 | 20,8 | 19,3 | 17,1 | 17,4 | 16,4 |
| 1.2 | 13,1 | 12,8 | 12,7 | 13,3 | 12,9 | 11,1 | 11,0 | 11,1 |
| 2 | 49,5 | 50,3 | 51,6 | 53,0 | 54,9 | 58,3 | 58,6 | 59,9 |
| 3 | 6,5 | 6,7 | 6,6 | 6,6 | 6,8 | 7,1 | 6,4 | 6,8 |
| 4 | 5,9 | 6,1 | 6,2 | 6,2 | 6,2 | 6,4 | 6,6 | 6,8 |
| 5 | 100 |

Angabe der Werte in %

Tabelle 40: Papierproduktion in Deutschland von 2006–2022. Verbrauchte Mengen der Papierprodukte – 1 Grafische Papiere gesamt; 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke; 3 Hygienepapiere; 4 Spezialpapiere (Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszweck); 5 Verbrauch gesamt. (Die Papierindustrie 2022, 2023a; VDP 2008, 2009, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021)

| Produkt | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 9,666 | 9,436 | 9,481 | 8,462 | 8,712 | 8,891 | 8,830 | 8,634 | 8,716 |
| 2 | 8,282 | 8,336 | 8,501 | 7,922 | 8,972 | 8,857 | 8,749 | 8,864 | 9,305 |
| 3 | 1,290 | 1,355 | 1,424 | 1,425 | 1,464 | 1,489 | 1,481 | 1,508 | 1,522 |
| 4 | 1,181 | 1,216 | 1,153 | 940 | 1,073 | 990 | 1,009 | 976 | 1,003 |
| 5 | 20,419 | 20,843 | 20,559 | 18,749 | 20,221 | 20,227 | 20,069 | 19,982 | 20,546 |
| Produkt | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 | 2021 | |
| 1 | 8,530 | 8,237 | 8,035 | 7,578 | 6,736 | 5,777 | 5,922 | 5,408 | |
| 2 | 9,526 | 9,780 | 9,971 | 9,953 | 9,552 | 9,791 | 10,598 | 9,895 | |
| 3 | 1,555 | 1,582 | 1,591 | 1,580 | 1,571 | 1,601 | 1,488 | 1,575 | |
| 4 | 0,964 | 0,981 | 1,017 | 1,043 | 1,015 | 0,965 | 1,068 | 0,978 | |
| 5 | 20,575 | 20,580 | 20,614 | 20,154 | 18,874 | 18,134 | 19,076 | 17,856 | |

Angabe der Mengen in Mio. t

Tabelle 41: Vergleich der Sorten und Produktgruppen bis einschließlich der in den Jahren 2019 und ab 2020 veröffentlichten Berichten (Die Papierindustrie 2022; VDP 2019, 2020)

| Bis 2019 | Ab 2020 |
|--|--|
| 1 Grafische Papiere | 1 Grafische Papiere |
| 1.1 Holzhaltige Papiere | 1.1 Presse- und Katalogpapiere |
| 1.1.1 Zeitungsdruck Standard | 1.1.1 Zeitungsdruck Standard |
| 1.1.2 LWC Papiere | 1.1.2 LWC Papiere |
| 1.1.3 Andere Presse- und Katalogpapiere (SC, HWC, Zeitungsdruck aufgebessert) und andere holzhaltige Papiere (gestrichen/ungestrichen) | 1.1.3 Andere Presse- und Katalogpapiere (SC, HWC, Zeitungsdruck aufgebessert) |
| 1.1.4 Recyclingpapiere | |
| 1.2 Holzfremde Papiere | 1.2 Andere Grafische Papiere |
| 1.2.1 Gestrichene Druck- und Schreibpapiere | 1.2.1 Gestrichene Druckpapiere |
| 1.2.2 Ungestrichene Druck- und Schreibpapiere | 1.2.2 Ungestrichene Druck- und Schreibpapiere |
| | 1.2.3 Recyclingpapiere |
| 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke | 2 Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke |
| 2.1 Pack- und Wellpappenpapiere | 2.1 Pack- und Wellpappenpapiere |
| 2.2 Maschinenkarton | 2.2 Maschinenkarton |
| 2.3 Wickelpappe | 2.3 Wickelpappe |
| 2.4 Verpackungspapiere | 2.4 Verpackungspapiere, Etikettenpapiere* |
| 3 Hygiene-Papiere (Maschinenproduktion) | 3 Hygiene-Papiere (Maschinenproduktion) |
| 4 Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszwecke | 4 Papier, Karton und Pappe für technische und spezielle Verwendungszwecke |
| 4.1 Tapetenrohpapier | 4.1 Tapetenrohpapier |
| 4.2 Rohpapier für z.B. Fotopapier, Dekorfolien | 4.2 Rohpapier für z.B. Fotopapier, Dekorfolien |
| 4.3 Andere Papiere und Pappen für technische und spezielle Zwecke | 4.3 Andere Papiere und Pappen für technische und spezielle Zwecke |
| | *Etikettenpapiere erstmals im Jahr 2022 veröffentlichten Bericht aufgeführt |

7.3.2 Tabellen zu Kapitel 4

Tabelle 42: Statistische Daten der Mehrfachbestimmungen der Kalibrierungen SB2-C0-Kal, SB2-D0-Kal und SB2-E0-Kal

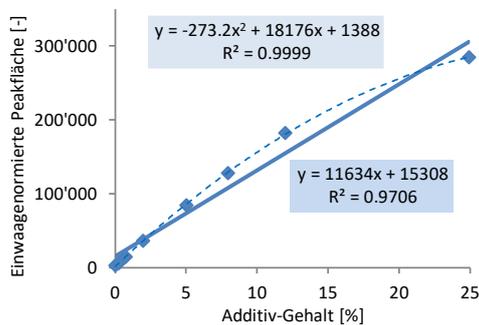
| SB2-C0_Kal | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------------------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| SB-Gehalt | [%] | 0,00 | 0,50 | 1,98 | 3,99 | 5,96 | 8,01 | 9,89 | 11,86 |
| Normierte Peakfläche, (Mittelwert) | [-] | 0,005 | 0,015 | 0,050 | 0,097 | 0,146 | 0,186 | 0,222 | 0,278 |
| SD | [-] | 0,0003 | 0,0009 | 0,0008 | 0,0051 | 0,0060 | 0,0039 | 0,0112 | 0,0059 |
| rel. SD | [%] | 0,06 | 0,06 | 0,02 | 0,05 | 0,04 | 0,02 | 0,05 | 0,02 |

| SB2-D0_Kal | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------------------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| SB-Gehalt | [%] | 0,00 | 0,50 | 1,98 | 3,98 | 5,93 | 7,96 | 9,89 | 11,84 |
| Normierte Peakfläche, (Mittelwert) | [-] | 0,009 | 0,019 | 0,055 | 0,099 | 0,136 | 0,183 | 0,225 | 0,274 |
| SD | [-] | 0,0009 | 0,0012 | 0,0023 | 0,0016 | 0,0055 | 0,0053 | 0,0077 | 0,0108 |
| rel. SD | [%] | 0,11 | 0,06 | 0,04 | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,04 |

| SB2-E0_Kal | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------------------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| SB-Gehalt | [%] | 0,00 | 0,50 | 1,98 | 3,98 | 5,98 | 8,00 | 9,89 | 11,89 |
| Normierte Peakfläche, (Mittelwert) | [-] | 0,011 | 0,022 | 0,057 | 0,101 | 0,145 | 0,186 | 0,222 | 0,256 |
| SD | [-] | 0,0006 | 0,0009 | 0,0032 | 0,0046 | 0,0027 | 0,0066 | 0,0067 | 0,0099 |
| rel. SD | [%] | 0,06 | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,04 |

Tabelle 43: Linearität SB3-F0_Kal, Ion 104, Split 50:1

| Probe | SB3-F0_Kal-1 | SB3-F0_Kal-5 | SB3-F0_Kal-2 | SB3-F0_Kal-8 | SB3-F0_Kal-3 | SB3-F0_Kal-6 | SB3-F0_Kal-4 | SB3-F0_Kal-7 |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Datensatz | OP35226.D | OP35227.D | OP35228.D | OP35229.D | OP35230.D | OP35231.D | OP35232.D | OP35233.D |
| SB-Gehalt x | 0 | 5.01 | 0.25 | 24.93 | 0.74 | 7.96 | 1.99 | 11.98 |
| SB-Gehalt x ² | 0.0 | 25.1 | 0.1 | 621.5 | 0.5 | 63.4 | 4.0 | 143.5 |
| 27/104 nFI | 2473 | 84028 | 6078 | 284455 | 14461 | 127967 | 36309 | 181689 |



◆ Kal. SB, Split 50 : 1, Ion 104
 — Linear (Kal. SB, Split 50 : 1, Ion 104)
 - - - Poly. (Kal. SB, Split 50 : 1, Ion 104)

$$DS^2 = (n-2) \cdot (s_{y1})^2 - (n-3) \cdot (s_{y2})^2$$

$$PW = DS^2 / (s_{y2})^2$$

Für PW > F ist keine ausreichende Linearität gegeben

| | A | B | C | D | E | F |
|---|-------------------|---------------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | m _n | m _{n-1} | ... | m ₂ | m ₁ | b |
| 2 | se _n | se _{n-1} | ... | se ₂ | se ₁ | se _b |
| 3 | r ² | se _y | | | | |
| 4 | F | d _f | | | | |
| 5 | ss _{reg} | ss _{resid} | | | | |

| 1. Grades | m ₁ x | b | |
|----------------|--------------------|-------------------|-----|
| | 11634.39661 | 15308.2244 | #NV |
| s | 825.9869957 | 8554.33662 | #NV |
| r ² | 0.970645769 | 18631.1753 | #NV |
| F | 198.3998362 | 6 | #NV |
| ss reg | 68868688821 | 2082724163 | #NV |

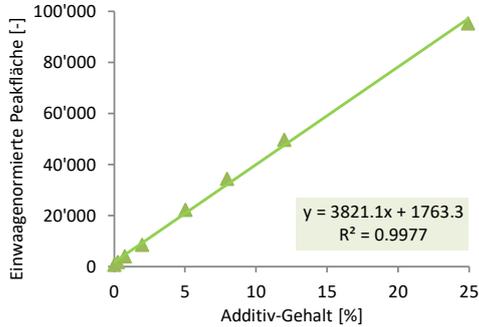
| 2. Grades | m ₂ x ² | m ₁ x | b |
|----------------|-------------------------------|-------------------|------------------|
| | -273.202179 | 18175.9216 | 1387.9853 |
| s | 7.36167868 | 184.476657 | 677.004634 |
| r ² | 0.999893818 | 1227.50048 | #NV |
| F | 23541.90459 | 5 | #NV |
| ss reg | 70943879197 | 7533787.14 | #NV |

| | |
|-----------------|-------------------|
| DS ² | 2075190376 |
| PW | 1377.26 |
| Fwert f=5 | 16.26 |

Linearität nein

Tabelle 44: Linearität SB3-F0_Kal, Ion 104, Split 100:1

| Probe | SB3-F0_Kal-1 | SB3-F0_Kal-5 | SB3-F0_Kal-2 | SB3-F0_Kal-8 | SB3-F0_Kal-3 | SB3-F0_Kal-6 | SB3-F0_Kal-4 | SB3-F0_Kal-7 |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Datensatz | OP42038.D | OP42039.D | OP42040.D | OP42041.D | OP42042.D | OP42043.D | OP42044.D | OP42045.D |
| SB-Gehalt x | 0 | 5.01 | 0.25 | 24.93 | 0.74 | 7.96 | 1.99 | 11.98 |
| SB-Gehalt x ² | 0.0 | 25.1 | 0.1 | 621.5 | 0.5 | 63.4 | 4.0 | 143.5 |
| 27/104 nFI | 681 | 22095 | 1676 | 95183 | 3981 | 34313 | 8503 | 49657 |



▲ Kal. SB, Split 100 : 1, Ion 104
 — Linear (Kal. SB, Split 100 : 1, Ion 104)

$$DS^2 = (n-2) \cdot (s_{y1})^2 - (n-3) \cdot (s_{y2})^2$$

$$PW = DS^2 / (s_{y2})^2$$

Für PW > F ist keine ausreichende Linearität gegeben

| | A | B | C | D | E | F |
|---|-------------------|---------------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | m _n | m _{n-1} | ... | m ₂ | m ₁ | b |
| 2 | se _n | se _{n-1} | ... | se ₂ | se ₁ | se _b |
| 3 | r ₂ | se _y | | | | |
| 4 | F | d _f | | | | |
| 5 | ss _{reg} | ss _{resid} | | | | |

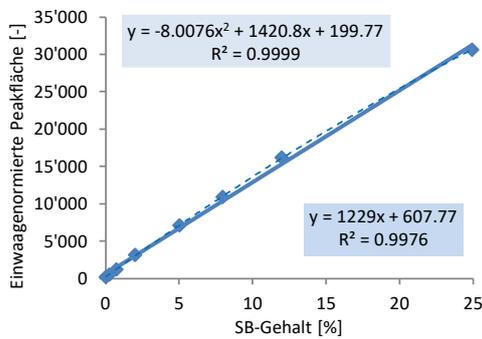
| 1. Grades | m ₁ x | b | |
|----------------|------------------|------------|-----|
| s | 3821.082142 | 1763.32474 | #NV |
| r ² | 0.997688678 | 1693.59849 | #NV |
| F | 2589.917426 | 6 | #NV |
| ss reg | 7428597594 | 17209655.1 | #NV |

| 2. Grades | m ₂ x ² | m ₁ x | b | |
|----------------|-------------------------------|------------------|------------|-----|
| s | -24.4023893 | 4405.37045 | 519.970484 | #NV |
| r ² | 0.999912206 | 361.578923 | | #NV |
| F | 28473.27678 | 5 | | #NV |
| ss reg | 7445153552 | 653696.588 | | #NV |

| | |
|-----------------|-------------|
| DS ² | 16555958.48 |
| PW | 126.63 |
| Fwert f=5 | 16.26 |
| Linearität | nein |

Tabelle 45: Linearität SB3-F0_Kal, Ion 50, Split 50:1

| Probe | JB640-11-1 | JB640-11-5 | JB640-11-2 | JB640-11-8 | JB640-11-3 | JB640-11-6 | JB640-11-4 | JB640-11-7 |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Datensatz | OP35226.D | OP35227.D | OP35228.D | OP35229.D | OP35230.D | OP35231.D | OP35232.D | OP35233.D |
| SB-Gehalt x | 0 | 5.01 | 0.25 | 24.93 | 0.74 | 7.96 | 1.99 | 11.98 |
| SB-Gehalt x ² | 0.0 | 25.1 | 0.1 | 621.5 | 0.5 | 63.4 | 4.0 | 143.5 |
| 16/50 nFI | 206 | 7086 | 515 | 30632 | 1237 | 10868 | 3107 | 16177 |



◆ Kal. SB, Split 50 : 1, Ion 50
 — Linear (Kal. SB, Split 50 : 1, Ion 50)
 - - - Poly. (Kal. SB, Split 50 : 1, Ion 50)

$$DS^2 = (n-2) \cdot (s_{y1})^2 - (n-3) \cdot (s_{y2})^2$$

$$PW = DS^2 / (s_{y2})^2$$

Für PW > F ist keine ausreichende Linearität gegeben

| | A | B | C | D | E | F |
|---|-------------------|---------------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | m _n | m _{n-1} | ... | m ₂ | m ₁ | b |
| 2 | se _n | se _{n-1} | ... | se ₂ | se ₁ | se _b |
| 3 | r ₂ | se _y | | | | |
| 4 | F | d _f | | | | |
| 5 | ss _{reg} | ss _{resid} | | | | |

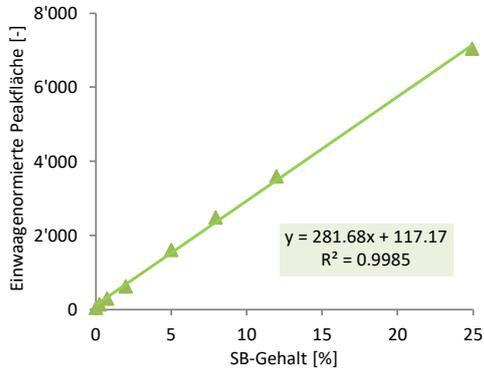
| 1. Grades | m ₁ x | b | |
|----------------|------------------|------------|-----|
| s | 1229.01661 | 607.772732 | #NV |
| r ² | 0.99762827 | 551.819967 | #NV |
| F | 2523.79904 | 6 | #NV |
| ss reg | 768510122 | 1827031.65 | #NV |

| 2. Grades | m ₂ x ² | m ₁ x | b | |
|----------------|-------------------------------|------------------|------------|-----|
| s | -8.0076099 | 1420.75 | 199.767773 | #NV |
| r ² | 0.99994254 | 94.0863036 | | #NV |
| F | 43508.3969 | 5 | | #NV |
| ss reg | 770292893 | 44261.1626 | | #NV |

| | |
|-----------------|------------|
| DS ² | 1782770.49 |
| PW | 201.39 |
| Fwert f=5 | 16.26 |
| Linearität | nein |

Tabelle 46: Linearität SB3-F0_Kal, Ion 50, Split 100:1

| Probe | SB3-F0_Kal-1 | SB3-F0_Kal-5 | SB3-F0_Kal-2 | SB3-F0_Kal-8 | SB3-F0_Kal-3 | SB3-F0_Kal-6 | SB3-F0_Kal-4 | SB3-F0_Kal-7 |
|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Datensatz | OP42038.D | OP42039.D | OP42040.D | OP42041.D | OP42042.D | OP42043.D | OP42044.D | OP42045.D |
| SB-Gehalt x | 0 | 5.01 | 0.25 | 24.93 | 0.74 | 7.96 | 1.99 | 11.98 |
| SB-Gehalt x ² | 0.0 | 25.1 | 0.1 | 621.5 | 0.5 | 63.4 | 4.0 | 143.5 |
| 16/50 nFI | 40 | 1613 | 134 | 7034 | 296 | 2488 | 619 | 3603 |



▲ Kal. SB, Split 100 : 1, Ion 50
 — Linear (Kal. SB, Split 100 : 1, Ion 50)

$$DS^2 = (n-2) \cdot (s_{y1})^2 - (n-3) \cdot (s_{y2})^2$$

$$PW = DS^2 / (s_{y2})^2$$

Für PW > F ist keine ausreichende Linearität gegeben

| | A | B | C | D | E | F |
|---|-------------------|---------------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | m _n | m _{n-1} | ... | m ₂ | m ₁ | b |
| 2 | se _n | se _{n-1} | ... | se ₂ | se ₁ | se _b |
| 3 | r ² | se _v | | | | |
| 4 | F | d _f | | | | |
| 5 | ss _{reg} | ss _{resid} | | | | |

| 1. Grades | m ₁ x | b | |
|----------------|-------------------|-------------------|-----|
| | 281.680254 | 117.172723 | #NV |
| s | 4.44708349 | 46.0562326 | #NV |
| r ² | 0.99850672 | 100.30956 | #NV |
| F | 4012.01216 | 6 | #NV |
| ss reg | 40368897.8 | 60372.047 | #NV |

| 2. Grades | m ₂ x ² | m ₁ x | b | |
|----------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|--|
| | -1.4224454 | 315.73914 | 44.6960703 | |
| s | 0.17209382 | 4.31250722 | 15.8263242 | |
| r ² | 0.99989817 | 28.6952549 | #NV | |
| F | 24547.174 | 5 | #NV | |
| ss reg | 40425152.8 | 4117.08826 | #NV | |

| | |
|-----------------|-------------------|
| DS ² | 56254.9588 |
| PW | 68.32 |
| Fwert f=5 | 16.26 |

Linearität nein

Tabelle 47: Polynome der z-Profile der Papiere SB3-F1, -G1, -G2, -H1, -H2 und -J1/J2 sowie SZ-L1 und -L2

| Probe | Polynom | Bestimmtheitsmaß |
|-----------|--|------------------|
| SB3-F1 | $y_{F1} = -1,654 \cdot 10^{-8} \cdot x^6 + 3,467 \cdot 10^{-6} \cdot x^5 - 2,833 \cdot 10^{-4} \cdot x^4 + 1,110 \cdot 10^{-2} \cdot x^3 - 0,1924 \cdot x^2 + 0,2660 \cdot x + 24,81$ | 0,9331 |
| SB3-G1 | $y_{G1} = 5,502 \cdot 10^{-8} \cdot x^6 - 7,523 \cdot 10^{-5} \cdot x^5 + 3,519 \cdot 10^{-4} \cdot x^4 - 6,106 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 + 3,971 \cdot 10^{-2} \cdot x^2 - 1,543 \cdot x + 33,07$ | 0,9713 |
| SB3-G2 | $y_{G2} = 9,731 \cdot 10^{-8} \cdot x^6 - 1,508 \cdot 10^{-5} \cdot x^5 + 8,492 \cdot 10^{-4} \cdot x^4 - 2,022 \cdot 10^{-2} \cdot x^3 + 0,1720 \cdot x^2 - 0,8700 \cdot x + 25,71$ | 0,9358 |
| SB3-H1 | $y_{H1} = -3,020 \cdot 10^{-10} \cdot x^6 + 2,028 \cdot 10^{-6} \cdot x^5 - 2,683 \cdot 10^{-4} \cdot x^4 + 1,256 \cdot 10^{-2} \cdot x^3 - 0,2174 \cdot x^2 - 8,064 \cdot 10^{-2} \cdot x + 27,62$ | 0,9468 |
| SB3-H2 | $y_{H2} = -4,291 \cdot 10^{-8} \cdot x^6 + 6,989 \cdot 10^{-6} \cdot x^5 - 4,676 \cdot 10^{-4} \cdot x^4 + 1,618 \cdot 10^{-2} \cdot x^3 - 0,2740 \cdot x^2 + 0,8222 \cdot x + 27,72$ | 0,9622 |
| SB3-J1/J2 | $y_{J1/J2} = 3,336 \cdot 10^{-7} \cdot x^6 - 4,103 \cdot 10^{-5} \cdot x^5 + 1,786 \cdot 10^{-3} \cdot x^4 - 3,014 \cdot 10^{-2} \cdot x^3 + 9,336 \cdot 10^{-2} \cdot x^2 + 0,5682 \cdot x + 20,27$ | 0,9746 |
| SZ-L1 | $y_{L1} = 3,270 \cdot 10^{-7} \cdot x^4 - 6,823 \cdot 10^{-5} \cdot x^3 + 5,458 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 0,1938 \cdot x + 2,600$ | 0,9491 |
| SZ-L2 | $y_{L2} = 1,063 \cdot 10^{-7} \cdot x^4 - 2,637 \cdot 10^{-5} \cdot x^3 + 2,452 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 9,727 \cdot 10^{-2} \cdot x + 1,418$ | 0,9048 |

Tabelle 48: Statistische Daten der Mehrfachbestimmungen der Kalibrierungen SB4-KO_Kal_A und SB4-KO_Kal_B

| SB4-KO_Kal_A | | 0 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------------------------------------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| SB-Gehalt | [%] | 0 | 1,5 | 3,0 | 4,5 | 6,1 | 7,5 | 9,1 | 12,0 |
| Normierte Peakfläche, (Mittelwert) | [-] | 0,021 | 0,052 | 0,080 | 0,113 | 0,136 | 0,172 | 0,183 | 0,242 |
| SD | [-] | 0,0010 | 0,0017 | 0,0017 | 0,0020 | 0,0018 | 0,0017 | 0,0065 | 0,0037 |
| rel. SD | [%] | 0,05 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,02 |

| SB4-KO_Kal_B | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------------------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| SB-Gehalt | [%] | 0 | 0,67 | 2,7 | 5,3 | 7,9 | 10,7 | 13,3 | 16,1 |
| Normierte Peakfläche, (Mittelwert) | [-] | 0,015 | 0,026 | 0,058 | 0,107 | 0,132 | 0,185 | 0,196 | 0,279 |
| SD | [-] | 0,0013 | 0,0003 | 0,0019 | 0,0024 | 0,0047 | 0,0038 | 0,0074 | 0,0062 |
| rel. SD | [%] | 0,08 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,04 | 0,02 |

Tabelle 49: Optische Eigenschaften der mit Glyoxal imprägnierten Kopierpapiere GLX-T0 (ohne UV-Filter)

| Behandl.- dauer [min] | Flächen- gewicht lutro [g] | Weiß- grad | Hellig- keit L | a grün + rot - | b gelb + blau - | Opazität | Trans- parenz | Licht- Streu. Koeff. | Absorb. Koeff |
|-----------------------------|-------------------------------------|---------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------|----------|------------------|----------------------------|------------------|
| 0 | 78,4 | 100,7 | 94,7 | 2,3 | -10,2 | 92,8 | 14,8 | 64,0 | 0,64 |
| 0 | 78,4 | 100,7 | 94,7 | 2,3 | -10,2 | 92,7 | 14,8 | 63,8 | 0,64 |
| 0 | 78,4 | 100,6 | 94,7 | 2,3 | -10,1 | 92,6 | 15,0 | 63,0 | 0,63 |
| 0 | 78,4 | 100,7 | 94,6 | 2,3 | -10,3 | 92,4 | 15,2 | 61,9 | 0,64 |
| 10 | 83,0 | 99,9 | 94,1 | 2,3 | -10,6 | 92,4 | 15,8 | 56,7 | 0,70 |
| 10 | 83,0 | 99,7 | 94,2 | 2,3 | -10,3 | 92,6 | 15,4 | 58,3 | 0,69 |
| 10 | 83,2 | 99,7 | 94,1 | 2,3 | -10,5 | 92,5 | 15,7 | 57,1 | 0,71 |
| 10 | 83,2 | 99,9 | 94,2 | 2,3 | -10,5 | 92,7 | 15,3 | 58,8 | 0,70 |
| 30 | 91,6 | 99,0 | 93,7 | 2,2 | -10,7 | 90,8 | 18,0 | 45,0 | 0,64 |
| 30 | 91,6 | 98,7 | 93,6 | 2,2 | -10,6 | 90,5 | 18,4 | 44,2 | 0,63 |
| 30 | 88,2 | 99,4 | 94,0 | 2,2 | -10,4 | 92,1 | 16,1 | 51,0 | 0,65 |
| 30 | 88,2 | 99,4 | 93,9 | 2,2 | -10,6 | 91,9 | 16,6 | 49,8 | 0,66 |
| 40 | 91,3 | 99,1 | 94,2 | 2,0 | -9,8 | 91,3 | 16,9 | 47,4 | 0,57 |
| 40 | 91,3 | 99,1 | 94,2 | 2,0 | -9,9 | 91,2 | 17,0 | 47,1 | 0,57 |
| 40 | 90,3 | 99,0 | 94,2 | 2,0 | -9,7 | 91,5 | 16,7 | 48,2 | 0,57 |
| 40 | 90,3 | 99,1 | 94,2 | 2,0 | -9,7 | 91,5 | 16,7 | 48,1 | 0,57 |
| 50 | 99,2 | 97,7 | 93,5 | 2,0 | -10,1 | 89,0 | 20,3 | 35,9 | 0,55 |
| 50 | 99,2 | 97,7 | 93,2 | 2,1 | -10,5 | 88,5 | 21,0 | 34,3 | 0,56 |
| 50 | 94,5 | 98,4 | 93,7 | 2,1 | -10,2 | 89,5 | 19,4 | 37,9 | 0,53 |
| 50 | 94,5 | 98,0 | 93,6 | 2,1 | -10,2 | 89,2 | 19,9 | 36,6 | 0,54 |

Tabelle 50: Optische Eigenschaften der mit Glyoxal imprägnierten Kopierpapiere GLX-T0 (mit UV-Filter)

| Behandl.- dauer [min] | Flächen- gewicht lutro [g] | Weiß- grad | Hellig- keit L | a grün + rot - | b gelb + blau - | Opazität | Trans- parenz | Licht- Streu. Koeff. | Absorb. Koeff |
|-----------------------------|-------------------------------------|---------------|-------------------|----------------------|-----------------------|----------|------------------|----------------------------|------------------|
| 0 | 91,2 | 94,2 | 0,1 | -3,8 | 92,9 | 15,1 | 61,4 | 0,74 | 91,2 |
| 0 | 91,2 | 94,2 | 0,1 | -3,8 | 92,8 | 15,2 | 61,0 | 0,74 | 91,2 |
| 0 | 91,1 | 94,2 | 0,1 | -3,7 | 92,6 | 15,4 | 60,2 | 0,73 | 91,1 |
| 0 | 91,0 | 94,1 | 0,1 | -3,8 | 92,6 | 15,5 | 59,4 | 0,74 | 91,0 |
| 10 | 90,2 | 93,6 | 0,1 | -4,1 | 92,5 | 16,1 | 54,4 | 0,80 | 90,2 |
| 10 | 90,4 | 93,7 | 0,1 | -3,9 | 92,6 | 15,8 | 55,9 | 0,78 | 90,4 |
| 10 | 90,2 | 93,6 | 0,1 | -4,0 | 92,5 | 16,0 | 54,8 | 0,80 | 90,2 |
| 10 | 90,4 | 93,7 | 0,1 | -4,0 | 92,8 | 15,6 | 56,4 | 0,80 | 90,4 |
| 30 | 89,3 | 93,1 | 0,0 | -4,1 | 90,8 | 18,5 | 43,1 | 0,73 | 89,3 |
| 30 | 89,2 | 93,1 | 0,0 | -4,1 | 90,5 | 18,8 | 42,3 | 0,72 | 89,2 |
| 30 | 89,9 | 93,5 | 0,0 | -4,0 | 92,2 | 16,5 | 49,0 | 0,74 | 89,9 |
| 30 | 89,7 | 93,3 | 0,1 | -4,1 | 92,0 | 16,9 | 47,6 | 0,75 | 89,7 |
| 40 | 89,6 | 93,6 | 0,0 | -3,6 | 91,4 | 17,4 | 45,1 | 0,66 | 89,6 |
| 40 | 89,6 | 93,6 | 0,1 | -3,6 | 91,4 | 17,4 | 44,9 | 0,66 | 89,6 |
| 40 | 89,6 | 93,6 | 0,0 | -3,5 | 91,6 | 17,1 | 45,8 | 0,67 | 89,6 |
| 40 | 89,6 | 93,5 | 0,1 | -3,6 | 91,4 | 17,4 | 45,0 | 0,67 | 89,6 |
| 50 | 88,1 | 92,8 | 0,0 | -3,8 | 88,9 | 20,9 | 33,9 | 0,63 | 88,1 |
| 50 | 87,7 | 92,5 | 0,0 | -3,9 | 88,8 | 21,3 | 33,1 | 0,66 | 87,7 |
| 50 | 88,7 | 93,1 | 0,0 | -3,8 | 89,8 | 19,6 | 36,6 | 0,63 | 88,7 |
| 50 | 88,3 | 92,9 | 0,0 | -3,7 | 89,3 | 20,4 | 35,1 | 0,63 | 88,3 |

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift