

Rheo-optische Untersuchungen an Biopolymer-Lösungen und Gelen

Rheo-optical Investigation of Biopolymer Solutions and Gels



W.-M. Kulicke,
O. Arendt,
Hamburg,
Germany

Rheo-mechanische Untersuchungen (stationäres und instationäres Scherfließen, Schwingungsmessungen sowie Dehnströmung) können umfangreiche Erkenntnisse über die viskosen und elastischen Eigenschaften von Lebensmitteln bzw. Lebensmittelzusätzen liefern, da sie die Textur/Sensorik als auch Transportprozesse und Verarbeitungsbedingungen reflektieren. Darüber hinaus soll gezeigt werden, wie neuartige rheo-optische Untersuchungen weitergehende Informationen über Teilbereiche der Lösungen wie Polymersegmente und -aggregate sowie zu Überstrukturen, die auf inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen beruhen, liefern. Die zusätzlichen Materialfunktionen Strömungsdoppelbrechung $\Delta n'$, Strömungsdichroismus $\Delta n''$ sowie die jeweils zugehörigen Orientierungswinkel ϕ bzw. θ können nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit erfaßt werden. Die Doppelbrechung liefert Erkenntnisse zu den Polymersegmenten, der Dichroismus zu den Polymeraggregaten. An Biopolymer-Lösungen (Xanthan) und Gelen (Mischung Wachsmaisstärke/ κ -Carrageenan), deren rheo-mechanische Charakterisierung vorliegt, soll beispielhaft aufgezeigt werden, welche zusätzlichen Informationen mit Hilfe der Rheo-Optik erhalten und quantitativ ausgewertet werden können.

1 Einleitung

Wasserlösliche Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen (insbesondere Polysaccharide – allein oder in Kombination mit Hydrokolloiden) sowie Fermentationspolymere finden vielfältigen Einsatz in der Lebensmittel-, Pharma-, und Kosmetikindustrie sowie in der Biochemie [1]. Sie werden dort aufgrund ihrer ausgeprägten viskoelastischen und strukturbildenden Eigen-

Rheo-mechanical testing (stationary and instationary shear flows, oscillatory measurements, and extensional flows) can provide extensive information about the viscous and elastic properties of foodstuffs and foodstuff additives. Such measurements provide information about the texture, transport processes, and processing conditions of materials. In addition to traditional rheo-mechanical experiments, this work describes new rheo-optical methods; these techniques provide even more information about solution microstructure, such as polymer segments and aggregates, as well as larger scale structures that are related to inter- and intramolecular interactions. Rheo-optical material functions such as flow birefringence, $\Delta n'$, flow dichroism $\Delta n''$, and corresponding orientation angles ϕ and θ , can be measured quantitatively as functions of shear rate. Birefringence provides information about polymer segments, while dichroism is related to polymer aggregates. The objective of this work is to present the additional information available via rheo-optical measurements. To do so we examined biopolymer solutions (xanthan) and gels (mixture of corn starch and κ -carrageenan) whose rheological properties have previously been characterized.

1 Introduction

Water-soluble polymers made from renewable raw materials (in particular polysaccharides – alone or in combination with hydrocolloids) and fermentation polymers have many applications in the foodstuff, pharmaceutical and cosmetic industries and in biochemistry [1]. Due to their pronounced viscoelastic and structure forming properties [2–4], these compounds are used as thickeners, flow enhancers, thixotropic agents, stabilizers, film formers, protective colloids, water retaining agents, suspending fluids, and binders. Specialized knowledge is required when formulating such products to obtain optimum properties. Despite this wide range of applications, many open questions remain about how microstructures, properties, and use characteristics are related to a material's viscous and elastic properties (also in the presence of salts).

When consuming food, the sensorial quality experienced by the consumer is directly related to the product's rheological properties. The rheology determines the product's "texture" [5],[6], which, together with smell, taste, and color, make up the complete sensory experience of the foodstuff. "Texture results



Prof. Dr. Werner-Michael Kulicke

geb. 1944, studierte Chemie an der TU Braunschweig, wo er 1976 promovierte. Seit 1985 ist er Professor im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg und seit 1995 Vorsitzender des Ausschusses für Lebensmittelrheologie in der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung.

was born in 1944 and studied Chemistry at the TU Braunschweig, where he received his doctor in 1976. In 1985 he was named Professor in the Institute of Technical and Macromolecular Chemistry of the University of Hamburg. Since 1995 he is president of the committee on Food Rheology of the Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung.

die salzhaltige. In beiden Lösungsmitteln zeigt der Dichroismus bei höheren Schergeschwindigkeiten einen konstanten Verlauf und keine Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit. Dieses deutet auf einen größeren aggregierten Anteil in der salzfreien Lösung und somit auf eine andere Lösungsstruktur hin.

3.2 Mischung Wachsmaisstärke/ κ -Carrageenan

Bei Untersuchungen an den Einzelkomponenten Wachsmaisstärke und κ -Carrageenan wurde gefunden, daß κ -Carrageenan leicht zur Gelbildung neigt, während dies bei der Wachsmaisstärke auch bei höheren Konzentrationen nicht der Fall ist. Um daher Untersuchungen während des Scherfließens durchführen zu können, wurde bei einer Temperatur gemessen, bei der ein Gel \rightarrow Sol-Übergang stattgefunden hatte (50°C, d. h. 323 K).

In *Abbildung 4* sind die Fließkurven für Wachsmaisstärke, κ -Carrageenan und die Mischung dargestellt. Während die Wachsmaisstärke nicht den erwarteten Anstieg der Viskosität mit steigender Konzentration zeigt (bei $T = 323$ K), führt der Zusatz von κ -Carrageenan, welches deutlich viskoser als Wachsmaisstärke ist, zu einer überdurchschnittlichen Erhöhung der Viskosität, d. h. durch Zusatz der niederviskosen Wachsmaisstärke wird die Viskosität des κ -Carrageenans verdoppelt. Ferner ist die Summe der Viskositäten der beiden Einzelkomponenten deutlich geringer als der tatsächlich erreichte Wert. Durch rheo-mechanische Untersuchungen allein kann nur vermutet werden, daß die Ursache hierfür in synergistischen Wechselwirkungen oder in der erhöhten Konzentration liegt. Deshalb wurden rheo-optische Untersuchungen durchgeführt, und *Abbildung 5* zeigt nun ein eindeutigeres Bild.

Die Werte für die Doppelbrechung von Wachsmaisstärke und κ -Carrageenan sind für $\dot{\gamma} < 40$ s⁻¹ und $c = 1\%$ nahezu identisch. Entsprechend des idealen Konzentrationsverhaltens von Wachsmaisstärke ist die Doppelbrechung der Wachsmaisstärke mit $c = 2\%$ doppelt so groß wie für $c = 1\%$. Die Mischungen hingegen zeigen Werte für die Doppelbrechung, die deutlich über den Werten der Wachsmaisstärke bzw. des κ -Carrageenans liegen. Anders als bei der Viskosität von Wachsmaisstärke und κ -Carrageenan, liegt eine lineare Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Konzentration für die Einzelkomponenten in dem untersuchten Konzentrationsbereich vor. Dementsprechend ist bei einer Verdoppelung der Konzentration mit einer Verdoppelung der Doppelbrechung zu rechnen. Obwohl Wachsmaisstärke ($c = 1\%$) und κ -Carrageenan ($c = 1\%$) identische Doppelbrechungen aufweisen und somit die Mischung die Summe dieser beiden Komponenten darstellen müßte, also den Wert, der von der Wachsmaisstärke ($c = 2\%$) erreicht wird, liegt die Doppelbrechung für die Mischungen auf deutlich höheren Niveaus. Dieses deutet auf überproportional

For $\dot{\gamma} < 40$ s⁻¹ and $c = 1\%$, the values of dichroism for corn starch and κ -carrageenan are nearly identical. The dichroism of corn starch at $c = 2\%$ is twice that of the solution at $c = 1\%$, in line with the concentration dependence expected in the ideal case. In contrast, the birefringence values of the mixtures are considerably higher than those of either of the pure components. Unlike the viscosity dependence of the two pure components, the birefringence of the pure components is linearly proportional to their concentration over the range examined. Thus, doubling the concentration leads to a corresponding doubling of the birefringence. Although corn starch and κ -carrageenan exhibit an identical birefringence value at $c = 1\%$, the birefringence of the mixture at $c = 2\%$ is significantly higher than that of pure corn starch at the same concentration. This indicates that the two components interact strongly and these interactions cannot be elucidated through rheo-mechanical measurements alone. The data also indicate that a change in the solution structure occurs, because the birefringence is a direct measure of the dynamic behavior of the polymer segments.

Figure 6 shows that the polymer segments (filled symbols) are more strongly oriented in the mixture than in the pure corn starch. One also observes that the birefringence is less dependent on shear rate at $\dot{\gamma} > 100$ s⁻¹. On the other hand, the polymer aggregates (open symbols) still depend strongly on shear rate in this region. At $\dot{\gamma} > 10$ s⁻¹, the mixture aggregates become completely oriented. This is especially noteworthy, because the κ -carrageenan component in the pure state exhibits no dichroism. One also finds that the two components exhibit a completely different dynamic depending on shear rate. While the ϕ value of κ -carrageenan is nearly shear rate independent, all samples containing starch exhibit a pronounced dependence. This indicates that the orientation of the polymer segments can be influenced by addition of starch, even at low shear rates. This is probably the result of hydrogen bonding.

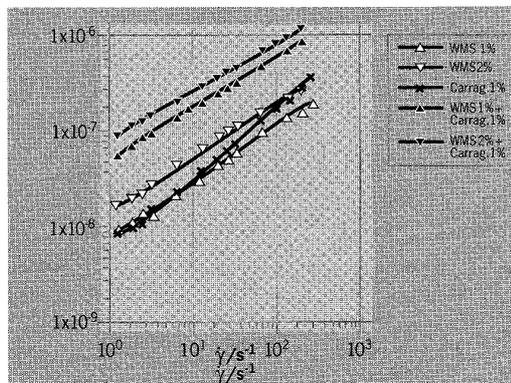


Abb. 5: Abhängigkeit der Doppelbrechung $\Delta n'$ von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ für verschiedene Konzentrationen von Wachsmaisstärke (WMS) und κ -Carrageenan sowie deren Mischungen (in wässriger Lösung; $T = 323$ K)

Fig. 5: Birefringence $\Delta n'$ as a function of shear rate $\dot{\gamma}$ for various concentrations of corn starch (WMS) and κ -carrageenan and their mixtures (in aqueous solution; $T = 323$ K).

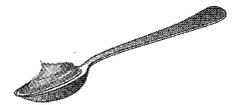
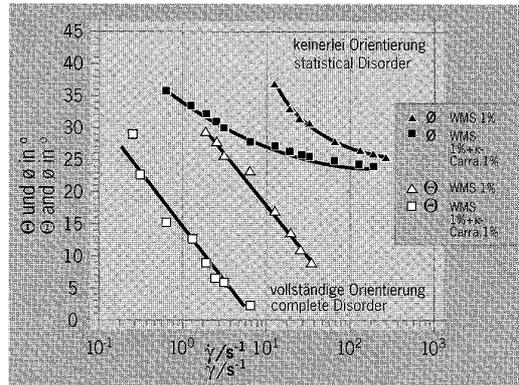


Abb. 6:
Abhängigkeit der Orientierungswinkel ϕ und θ , bestimmt durch Doppelbrechung (geschlossene Symbole) und Dichroismus (offene Symbole), von der Schergeschwindigkeit für Wachsmaisstärke (WMS) und die Mischung mit κ -Carrageenan (in wäßriger Lösung; $T = 323\text{ K}$)

Fig. 6:
The orientation angles ϕ and θ , determined from birefringence (closed symbols) and dichroism (open symbols), respectively, as functions of shear rate $\dot{\gamma}$ for waxy maize starch (CS) and its mixture with κ -carrageenan (in aqueous solution; $T = 323\text{ K}$)



starke Wechselwirkungen zwischen den Mischungs-partnern hin, die rheo-mechanisch allein nicht direkt nachzuweisen sind. Ferner kann aus dieser Beobachtung geschlossen werden, daß ein Wechsel in der Lösungsstruktur eintrat, denn die Doppelbrechung ist ein direktes Maß des dynamischen Verhaltens der Polymersegmente.

Abbildung 6 veranschaulicht, daß die Polymersegmente (gefüllte Symbole) eine stärkere Orientierung in der Mischung als bei der reinen Wachsmaisstärke zeigen und die Kurve in eine weniger schergeschwindigkeitsabhängige Region bei $\dot{\gamma} > 100\text{ s}^{-1}$ abgeleitet. Sieht man sich die Polymeraggregate (offene Symbole) an, so erkennt man, daß eine sehr starke Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit vorliegt. Bei etwa 10 s^{-1} wird eine komplette Orientierung der Aggregate der Mischung beobachtet. Dies ist besonders bemerkenswert, da die κ -Carrageenan-Komponente allein keinen Strömungsdichroismus zeigt. Ferner erkennt man, daß die zwei Komponenten ein völlig verschiedenes dynamisches Verhalten in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit aufweisen: Während nachgewiesen werden konnte, daß κ -Carrageenan kaum eine Schergeschwindigkeitsabhängigkeit von ϕ aufweist, zeigen alle stärkehaltigen Proben eine starke Abhängigkeit. Dies bedeutet, daß die Ausrichtung der Polymersegmente durch Stärkezugabe sogar bei kleinen Schergeschwindigkeiten beeinflusst werden kann, was wahrscheinlich durch Wasserstoffbindungen hervorgerufen wird.

4 Ausblick

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Rheo-Optik die Bestimmung neuer Materialfunktionen ermöglicht, eine quantitative Erfassung der Orientierung von Polymersegmenten und Polymeraggregaten gestattet und darüber hinaus Wechselwirkungsphänomene bereits im Sol-Zustand erfassbar sind. Damit erhält man einen tieferen Einblick in die Lösungsstruktur, was sich gerade bei Biopolymeren mit ihren heterogenen Lösungseigenschaften als vorteilhaft erweist.

Wir danken dem „Fonds der Chemischen Industrie“ ganz herzlich für die Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums. Weiterhin gilt unser Dank dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung.



4 Conclusion

Rheo-optics provides a method to determine new material functions, quantitatively identify orientation of polymer segments and polymer aggregates, and detect interaction phenomena, even in solutions. One thereby obtains deeper insight into the solution microstructure, which is particularly advantageous for biopolymers, because they often exhibit heterogeneous solution properties.

We thank "Fonds der Chemischen Industrie" for their support in the form of a doctoral grant. Thanks are also extended to the German Ministry for Education, Science, Research, and Technology and the German Research Association for their financial support.



- [1] Kulicke, W.-M.: „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“, Hüthig und Wepf, Basel, 1986
- [2] Eidam, D.; Kulicke, W.-M.; Kuhn, K.; Stute, R.: starch/stärke 1995, 47(10), 378
- [3] Kulicke, W.-M.; Eidam, D.; Kath, F.; Kix, M.; Kull, A. H.: starch/stärke 1996, 48(3), 105
- [4] Kulicke, W.-M.: Tagungshandbuch der 52. Diskussionstagung des Forschungsbereiches der Ernährungsindustrie, Hamburg, 22-23. März 1994, 24
- [5] Escher, F.: in „Rheologie der Lebensmittel“ (Hrsg.: Weipert, D.; Tschuschner, H.-D.; Windhab, E.), Behr's Verlag, Hamburg, 1993, 151
- [6] Moskowitz, H. R.: „Food Texture“, Marcel Dekker, New York, 1987
- [7] International Standard Organization „Sensory Analysis, Vocabulary I - III“, ISO 5492/1-3, 1979
- [8] Janeschitz-Kriegl, H.: Adv. Polym. Sci. 1969, 6, 170
- [9] Johnson, S.J.; Frattini, G.G.; Fuller, G.G.J.: Coll. Interf. Sci. 1985, 104(2), 440
- [10] Reinhardt, U.; Meyer de Groot, E.; Fuller, G.G.; Kulicke, W.-M.: Macromol.Chem. Phys. 1995, 196, 63
- [11] Meyer, E. L.; Fuller, G. G.; Clark, R. C.; Kulicke, W.-M.: Macromolecules 1993, 26, 504
- [12] Kulicke, W.-M.: unveröffentlichte Ergebnisse
- [13] Windhab, E.: Lebensmitteltechnik, 1990, 7/8, 404
- [14] Kulicke, W.-M.; Griebel, T.; Bouldin, M.: Polymer News 1991, 16, 39
- [15] Ebert, G.: „Biopolymere“, B. G. Teubner, Stuttgart, 1993, 371
- [16] Kulicke, W.-M.; van Eikeren, A.: Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992, 61, 75
- [17] van Eikeren, A.: Dissertation, Universität Hamburg, 1993, 98
- [18] Oertel, R.: Dissertation, Universität Hamburg, 1991, 46

