

Rheologische Charakterisierung industrieller Produkte

Rheological characterisation of manufactured materials

G. Robinson,
Royston, UK

1 Einführung

Wenn ein Material als Feststoff erscheint, d.h. mit einem Speichermodul (G'), der den Verlustmodul (G'') übertrifft, muß es einen kontinuierlichen Übergang zwischen beiden Seiten der Meßgeometrie geben. Mit anderen Worten, man muß sinngemäß entlang der Molekülketten von einer Seite zur anderen und immer weiter „schreiten“ können, ohne über Lösemittelzonen „springen“ zu müssen. Daran lassen sich verschiedene Feststellungen zum betrachteten System anknüpfen. Es muß Vernetzungen enthalten, gleich, ob covalenter, elektrostatischer, hydrophober oder durch Konformation bedingter Natur.

Zur Bildung dreidimensionaler Netzwerke muß es wenigstens drei Vernetzungsstellen in den Polymerketten geben. Wären es nur zwei, träte beim Material lediglich lineare Aggregation ein. Es würde in der Regel aus Lösungen ausfallen. Fehlen indessen Vernetzungen, bilden Verschlingungen den einzigen Wechselwirkungsmechanismus. Obwohl hier ebenfalls G'' von G' übertrifft werden kann, bei geeigneten Konzentrationen und/oder Frequenzen, läßt sich das Fehlen echter Vernetzungen doch nachweisen, z.B. durch Verdünnen des Musters. Als Resultat erhält man ein mechanisches Spektrum, entsprechend einer verdünnten Polymerlösung ohne Wechselwirkungen. Verdünnen vernetzter Systeme führt demgegenüber zu Gelquellung, bis zu ausreichend niedriger Konzentration, bei der es nicht mehr genügend viele Vernetzungsstellen gibt, um im obigen Sinne auf kontinuierlichem Wege von einer Seite auf die andere zu gelangen. In dieser Hinsicht erweisen sich rheologische Tests als außerordentlich wirkungsvoll zum Studium molekularer Wechselwirkungen. In manchen Fällen liefern sie sogar direkte Nachweise über den Wechselwirkungsmechanismus. Häufig läßt sich von molekularer Wechselwirkung im eigentlichen Sinne ausgehen. So ergibt sich z.B. aus heißer Gelatinelösung beim Abkühlen eine relativ feste, gallertartige Masse. Ein solcher Zustand entsteht auch nach Zugabe von Kalium-Ionen zu einer Lösung von iota carrageenan. Auch reversible Schmelzumwandlungen wären hier möglich, doch dann mit anderem Wechselwirkungsmechanismus, weil sich ohne Kalium-Ionen kein Gel bildet. Manchmal ist freilich die Existenz von Wechselwirkungen nicht ohne weiteres zu erkennen, z.B. bei Xanthangummi, ein Material mit einem dem Syrup vergleichbaren Fließverhalten. Beim Stehenlassen erkennt man die Unterschiede, und zwar an den in beiden Stoffen vorkommenden Partikeln. Die des Xanthangummis bleiben in der Schwebe, sedimentieren folglich nicht wie jene des Syrups.

1 Introduction

For a material to exhibit solid like properties, in these terms shown by G' the storage modulus being greater than G'' the loss modulus, there must be at least one continuous pathway in the sample from one side of the measuring geometry to the other. In other words one must be able to "walk" along polymer backbones from one side to the other, without having to "leap" over a solvent region to continue the "walk". Several statements can now be made about our system.

It must contain crosslinks of some kind be they covalent, electrostatic, hydrophobic or conformational.

There must be at least three such crosslinks per polymer chain for a three dimensional network to be built up. Only two crosslinks per chain would lead to linear aggregation and usually precipitation.

In the absence of any crosslinks the only mechanism for interaction is physical entanglement and although G' can be greater than G'' at suitable concentrations and/or frequencies it can be distinguished from true crosslinks by suitable dilution of the sample and will result in a mechanical spectrum typical of a non interacting dilute polymer solution.

(Dilution of a crosslinked system will lead to gel swelling until a sufficiently low concentration is reached when there are insufficient crosslinks to form a continuous pathway from one side to the other.)

Rheological methods can provide a powerful tool for studying these molecular interactions and in some cases can provide direct evidence as to the mechanism of the interaction.

In many cases it is physically obvious that a molecular interaction has occurred. For example, cooling a hot solution of gelatin will result in a solid like jelly. Addition of potassium ions to a solution of iota carrageenan results in a similar gel like material, which can also be melted out reversibly, but clearly the mechanism of interaction must be different because in the absence of potassium ions no gel is formed.

However in other cases it is not so obvious that any interaction has occurred eg. xanthan gum flows in much the same way as for example syrup, but on standing particles present in both solutions will, in the case of xanthan, be supported but in the case of the syrup the same particles will sink to the bottom.

G' (entsprechend der Gesamtzahl von Vernetzungsstellen).

Mit Temperaturvariation bei konstanter Frequenz ließ sich für jedes Gel zeigen, daß die Gelstruktur bei 65 °C infolge Schmelzens gänzlich verschwindet. Beim Abkühlen bildeten sich die Gele erneut, mit Werten von G', die nicht viel höher lagen als jene, die sich bei kalt gemischten Systemen ergaben.

Durch Anwendung linear ansteigender Spannung bis zum Rotationseinsatz ließen sich die Kräfte ermitteln, welche zum Aufbrechen der Gelstruktur erforderlich sind. Hierbei zeigte sich ein Anstieg in der Reihenfolge 25, 65 und 100 °C (Abb. 8a). Dies könnte auf eine Wechselwirkung mit ungeordnetem Xanthan hindeuten.

Die Experimente wurden unter zusätzlicher Verwendung von 4 M Harnstoff wiederholt, wobei man die hierdurch verursachte Unterbindung von Xanthan/Xanthan-Wechselwirkungen ausnutzen kann [10]. Allerdings bleiben dabei die Spiral/Knäuel-Umwandlungen unbeeinflusst (Abb. 7b). Erneut zeigte sich kein Unterschied in den Werten von G' für Gele, die bei 25, 65 und 100 °C gemischt und dann auf 25 °C gekühlt worden waren. Allerdings gab es jetzt nur geringe Unterschiede in den Kräften, die zum Aufbrechen des Gels benötigt werden (Abb. 8b).

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- ◆ Obwohl große Unterschiede bestehen hinsichtlich der Versagens-Mechanismen von Xanthan/LBG-Gemischen, vor und nach Erhitzen, läßt sich im Verhalten bei kleinen Deformationen ein Unterschied allenfalls um den Faktor 2 feststellen.
- ◆ Die Werte von G' nach Erhitzen auf 100 °C (zum Schmelzen der Xanthan-Spiralstruktur) liegen in der gleichen Größenordnung wie jene nach Erhitzen auf 65 °C (zum Schmelzen der Netzwerk-Struktur ohne merkliche Änderung des Ordnungszustands beim Xanthan). Diese Beobachtung steht im Widerspruch zur Annahme eines Band/Band-Modells nach Cairns et al., weil sich dann viel höhere Werte für G' nach der Umwandlung in die ungeordnete Knäuelform ergeben müßten.
- ◆ Für den Fall des früher diskutierten Spiral/Band-Modells sollten sich die beobachteten Verstärkungen der Geleigenschaften beim Erhitzen auf 65 °C und anschließendes Abkühlen wenigstens teilweise mit einer thermischen Dissoziation der Xanthan/Mannan-Bindungen erklären lassen. Dies müßte einhergehen mit der Bildung eines zusammenhängen-

However the force required to break down the gel obtained by applying a stress ramp until rotation occurred followed the order 25<65<100 (Fig. 8a) perhaps lending support to the interaction occurring with disordered xanthan.

The experiments were repeated in the presence of 4M Urea which is known to inhibit xanthan - xanthan interactions [10] but not to inhibit the helix coil transition (Fig. 7b), again no difference was found in the value of G' for the gels formed by mixing at 25, 65 and 100 °C and recooling to 25 °C. However there was also now little difference in the force required to break the gels down (Fig. 8b).

Our conclusions from these observations are as follows:

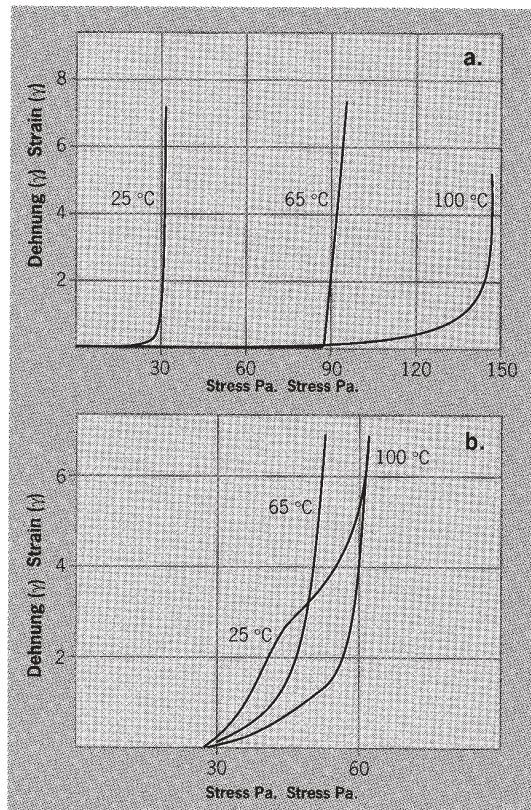
- ◆ Although there are large differences in the failure properties of xanthan/LBG mixtures before and after heating there is less than a two fold difference in small deformation properties.
- ◆ G' values obtained after heating to 100 °C (to melt xanthan helices) are the same as those obtained after heating to 65 °C (which melts out network structure but does not disorder the xanthan to any significant extent). This behaviour is inconsistent with the "ribbon-ribbon" model of Cairns et al which would predict much higher G' values after conversion to the disordered coil form.
- ◆ In terms of the earlier helix-ribbon model the enhancement in gel properties observed on heating to 65 °C and recooling can be attributed in part to thermal dissociation of xanthan-mannan junctions allowing the discontinuous broken network structure set up on cold mixing to reform as a continuous gel. The further enhancement in "yield stress" but not in G' under small deformation after heating to 100 °C can be interpreted in terms of disruption of xanthan - xanthan aggregates, making more helices available for interaction with mannan. The same mechanism could, of course, also contribute to the enhancement observed after heating to a lower temperature.
- ◆ As predicted by this interpretation conditions that reduce or eliminate aggregation of xanthan helices also reduce or eliminate the enhancement in mechanical properties of cold mix xanthan/LBG systems after heating and cooling and also the differences between samples heated to temperatures above and below the order-disorder transition.

Abb. 8a
Eigenschaften (bei großer Deformation) von Xanthan/LBG-Gelen (je 0,5 %, in 0,02 M KCl, nach Mischen bei 25, 65 und 100 °C, sowie Abkühlen auf 25 °C)

Fig. 8a: Large deformation properties of xanthan (0,5 % w/v)/LBG (0,5 % w/v) gels in 0,02M KCl, after mixing at 25 °C, heating to 65 °C and 100 °C respectively and recoiling to 25 °C


Abb. 8b
Eigenschaften (bei großer Deformation) von Xanthan/LBG-Gelen (je 0,5 %, in 0,02 M KCl, nach Mischen bei 25, 65 und 100 °C, sowie Abkühlen auf 25 °C), mit Zusatz von 4 M Harnstoffen

Fig. 8b: Large deformation properties of 0,5 % w/v xanthan/0,5 % w/v LBG gels in 0,02 M KCl, 4 M urea after mixing at 25 °C, heating to 65 °C and 100 °C respectively and recoiling to 25 °C



den Gels aus der diskontinuierlich gebrochenen Netzwerkstruktur, bei kaltem Mischen. Die Erhöhung der „Fließgrenze“, ohne Zunahme von G' , bei kleinen Deformationen und nach Erhitzen auf 100 °C kann als Zeichen einer Auftrennung der Xanthan/Xanthan-Aggregate gedeutet werden. Dadurch sind mehr Spiralen zur Mannan-Wechselwirkung verfügbar. Der gleiche Mechanismus ist natürlich anwendbar zur Erklärung der Effekte bei Erhitzen auf nicht so hohe Temperaturen.

- ▶ Dieser Erklärung entsprechend führen Bedingungen, die eine Reduzierung oder Eliminierung von Xanthan-Spiralaggregaten zur Folge haben, zu analogen Effekten in bezug auf die Verstärkung der mechanischen Eigenschaften kaltgemischter Xanthan/LBG-Systeme (nach Erhitzen und Abkühlen). Auch die Unterschiede bei Systemen, die auf Temperaturen ober- und unterhalb der für den Ordnungs/Unordnungs-Übergang maßgebenden Werte erhitzt wurden, lassen sich auf dieser Basis erklären.
- ▶ Offensichtlich hat der Zustand der Xanthan-Aggregate wesentliche Bedeutung im Hinblick auf synergistische Wechselwirkungen mit Galactomannan, mit (schwachen) Assoziationen zwischen den Xanthan-Spiralen, in Konkurrenz mit den (stärkeren) „Spiral/Band“-Bindungen zur Mannan-Kettenstruktur. Ebenso beeinflusst davon wird die beobachtete Verstärkung der Geleigenschaften nach Erhitzen und Abkühlen. Dabei geht man vornehmlich davon aus, daß es sich um thermische Dissoziation der Xanthan-Aggregate handelt und nicht, wie früher vorgeschlagen, um die Folge einer Konfigurationsänderung in Richtung größerer Unordnung. 

- ▶ It therefore appears that the state of aggregation of xanthan is a major determinant of its synergistic interaction with galactomannan, with (weak) associations between xanthan helices acting in competition with the (stronger) "helix-ribbon" binding to the mannan backbone, and that the enhancement in gel properties observed after heating and cooling are due predominately to thermal dissociation of xanthan aggregates rather than, as suggested previously to conformational disordering. 

- [1] Smidsrod, O. and Haug, A.; *Biopolymers* 10 (1971), p. 221 ff.
- [2] Robinson, G. et al.; *Carbohydr. Res.* 107 (1982), p. 17 ff.
- [3] Morris, E.R. et al.; *J. Mol. Biol.* 110 (1977), p. 1 ff.
- [4] Dea, I.C.M. et al.; *Carbohydr. Res.* 147 (1986), p. 275 ff.
- [5] Cairns, P. et al.; *Nature* 323 (1986), p. 89 ff.
- [6] Okuyama, K. et al.; *Fibre Diffraction Methods, ACS Symposium Series* 141 (1980), p. 411 ff.
- [7] Norton, I.T. et al.; *Carbohydr. Res.* 134 (1984), p. 89 ff.
- [8] Liu, W. et al.; *Carbohydr. Res.* 160 (1987), p. 267 ff.
- [9] Winter, W.T. et al.; *Food Hydrocolloids* 1 (1987), p. 581 ff.
- [10] Frangou, S.A. et al.; *J. Polym. Sci. Pol. Lett. Ed.* 20 (1982), p. 531 ff.



This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website

<http://www.appliedrheology.org>

Rheology 91
June/Juni 1991

101

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website

<http://www.appliedrheology.org>

Rheological Instruments



Rheometrics®

– the instrument manufacturer with 20 years application experience.

Rheometrics UK
62 St. Judes Road
Englefield Green
Surrey TW20 OBU
U.K.
Tel. (0784) 43 96 95

Rheometrics Europe
Hahnstraße 70
D-6000 Frankfurt/Main 71
Tel. (069) 6 66 68 36

Rheometrics France
24, avenue de l'Escouvrier
F-95200 Sarcelles
Tel. (1) 39 92 04 13