

# Bedeutung der Viskoelastizität in der Lebensmittelrheologie

## The significance of viscoelasticity in foodstuff rheology

Thomas A. Suck

Die rheologischen Eigenschaften von Lebensmitteln sind von entscheidender Bedeutung. Zur Charakterisierung der Substanzen werden jedoch oft nur einfache Standardverfahren herangezogen. Zu nennen sind der Fließ- und Spannungsversuch. Weiterführende Beurteilungen der Substanzen sind aber nur über Oszillationsmessungen zugänglich. Antworten auf Fragen zur Lagerstabilität, Retrogradation, Regeneration und Sedimentation erhält der Lebensmittelrheologe nur durch dynamische Messungen. An einfachen Beispielen wird der Zusammenhang zwischen zerstörungsfreier Meßtechnik und praxisnahen Problemen aufgezeigt.

The rheological properties of foodstuffs are of considerable importance. Often, however, only simple, standard methods are used to characterise the substances, e.g. the flow and tension test. Detailed assessments of the substances are only, however, possible by carrying out vibration determinations. The only way the food rheologist can find answers to questions relating to storage stability, retrogradation, regeneration and sedimentation is through dynamic determinations. In this paper, the connection between non-destructive determinations and practice-related problems is demonstrated.

### Grundlagen der Viskoelastizität

Die interessantesten Phänomene zeigen viskoelastische Fluide, die sich aus dem Verhalten von elastischen Festkörpern und viskosen Flüssigkeiten zusammensetzen. Das Auftreten eines elastischen Anteils bedeutet, daß ein Teil der aufgewandten Energie nicht zur Scherung, sondern für eine reversible elastische Verformung verbraucht wird. Ursache dafür ist die Orientierung oder Deformation bzw. Zerstörung der Aggregate oder einer Struktur durch Scherung. Ein viskoelastisches Fluid kann nur über den Oszillationstest eindeutig charakterisiert werden. Die Substanz wird hierbei einer harmonisch oszillierenden Scherdeformation unterworfen. Für die Deformation  $\gamma$  gilt die Gleichung (1), wobei  $\gamma_0$  die Amplitude der Deformation und  $\omega = 2\pi\nu$  die Kreisfrequenz bedeuten.

Als Antwort des Systems erhält man eine mit gleicher Kreisfrequenz  $\omega$  oszillierende Schubspannung  $\tau$ .

Dieser einfache mathematische Zusammenhang gilt aber nur im linear-viskoelastischen Bereich [1]. Analog zum Hook'schen Gesetz kann die Probe bis zu einer maximalen Deformation  $\gamma_{0\max}$  elastisch verformt werden. Oberhalb  $\gamma_{0\max}$  kommt es zu einer schergeschwindigkeitsabhängigen Viskosität, die nur durch nichtlineare Differentialgleichungen beschrieben werden kann, die nicht oder nur näherungsweise lösbar sind.

Durch Bildung des Differentialkoeffizienten (Gleichung 2) folgt aus (1) die Gleichung (3).

Für ideal viskose Lösungen ist die Schubspannung  $\tau$  der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  direkt proportional, was einer Phasenverschiebung von  $90^\circ$  entspricht (siehe Gleichung 3). Ein rein elastisches Fluid ist über das Hook'sche Gesetz linear mit der Deformation verknüpft

### 1 Fundamental principles of viscoelasticity

The most interesting phenomena are exhibited by viscoelastic fluids which behave like elastic solids and viscous liquids. The appearance of an elastic component means that some of the energy is used not for shear but for a reversible elastic deformation. The cause of this is the orientation or deformation and destruction of the aggregates or of a structure through shear. A viscoelastic fluid can be clearly characterised by means of the vibration test, in which the substance is subjected to a harmonically oscillating shear deformation. The deformation  $\gamma$  is given by equation (1), where  $\gamma_0$  is the deformation amplitude and  $\omega = 2\pi r$  is the angular frequency.

As a response of the system one obtains a vibrating shear stress  $\tau$  at the same angular frequency  $\omega$ .

This simple mathematical relationship only, however, applies in the linear-viscoelastic region [1]. The sample can be elastically deformed up to a maximum deformation  $\gamma_{0\max}$ , as in the case of Hooke's Law. Above this maximum deformation the viscosity will be dependent upon the shear rate, which can only be described by non-linear differential equations which cannot be solved or, if so, then only approximately.

By forming the differential coefficient (equation 2) one obtains equation (3) from (1).

For ideal viscous solutions the shear stress  $\tau$  is directly proportional to the shear rate  $\dot{\gamma}$ , which is equivalent to a phase displacement of  $90^\circ$  (see equation 3).

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad (2)$$

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (3)$$

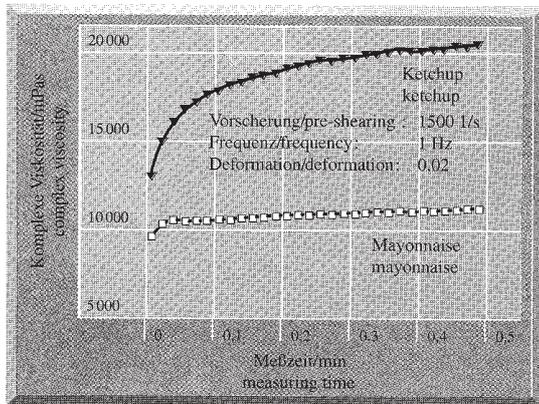
oder/or

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \delta = 90^\circ$$

A purely elastic fluid is linearly connected with the deformation, via Hooke's Law and produces the phase

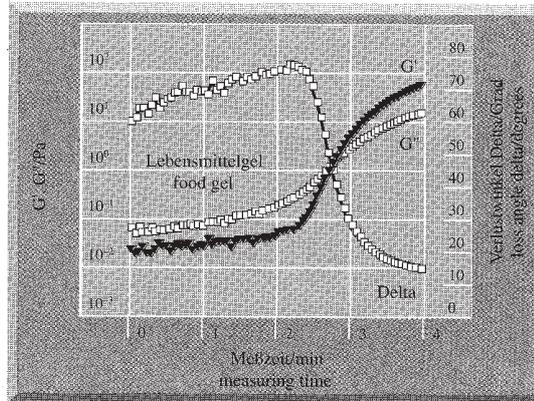
**Abb. 3:**  
Unterschiedliches Regenerationsverhalten nach vorausgegan-  
gener Scherung

**Fig. 3:**  
Different regeneration behaviour after preceding shear



**Abb. 4:**  
Abkühlkurve eines Lebensmittelgels von  $T = 85^\circ\text{C}$  auf Raum-  
temperatur. Frequenz 1 Hz, Deformation 0,02

**Fig. 4:**  
Cooling curve for a food gel from  $85^\circ\text{C}$  to room temperature.  
Frequency 1 Hz, deformation 0.02



Abkühlkurve ist in Abb. 4 für eine Gelatinelösung dargestellt. Die Lösung wurde von  $85^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Gelerungsprozeß beginnt nach ca. 2,5 Min. und pflanzt sich rasch fort. Nach 4 Minuten ist der Gelerungsprozeß abgeschlossen, und das Gel ist fest. Ein anderes Verhalten zeigt sich bei der Abkühlcharakteristik von Margarine. Ist bei dem Gel (siehe Abb. 4) am Anfang viskoses Fließen dominant, so überwiegen bei dieser Margarine bereits die elastischen Eigenschaften ( $G' > G''$ ) wie in Abb. 5 dargestellt. Margarine besteht in der Regel aus 80 % Fett, das in Wasser emulgiert ist. Stabilisiert wird die Emulsion aus Mono- und Diacylglyceriden sowie Rohlecithin. Eigenschaften der Margarine, wie Streichfähigkeit, Lagerstabilität und Plastizität hängen wesentlich von dem zugrundeliegenden Fett ab. Halbfettmargarinen benötigen zudem eine höhere Emulgatorkonzentration. Ein Oszillationstest liefert die wichtigen Informationen, ab wann und wie eine Struktur aushärtet sowie Lösungen für die Prozeßverarbeitung.

Weitere Informationen über die innere Struktur der Substanz liefern dynamische Messungen als Funktion der Frequenz (Abb. 6). Voraussetzung für sinnvolle Meßergebnisse ist das Arbeiten im linear-viskoelastischen Bereich (siehe auch Abb. 1). Die Ergebnisse derartiger Messungen liefern entscheidende Beiträge zur Strukturaufklärung [4, 5].

Bei doppelt logarithmischer Auftragung von  $G'$  gegen  $\omega$  sind vier Zonen vorhanden, die bei verschiedenen Substanzen unterschiedlich ausgeprägt sind.

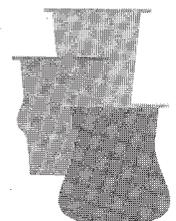
Kurzkettige lineare Moleküle, die kein Netzwerk ausbilden können, gehen von der Fließzone direkt in den Glaszustand über. Die Plateauzone kennzeichnet eine Netzwerkstruktur. Die Beanspruchungsgeschwindigkeit ( $\omega$ ) ist schneller als das Relaxationsvermögen der Moleküle. Es ist kein Abgleiten der Verhängungspunkte möglich, und es bildet sich ein quasi festes Netzwerk aus. Die Segmente zwischen diesen Verhängungspunkten sind relativ frei beweglich, und bei Frequenz-

gelling process is complete after 4 minutes and the gel is solid. Margarine exhibits rather different cooling characteristics. Whereas viscous flow is dominant in the case of a gel (see Fig. 4), the elastic properties of this margarine predominate ( $G' > G''$ ), as shown in Fig. 5. Margarine normally consists of 80 % fat which is emulsified in water. This emulsion is stabilised with mono and diacyl glycerides, as well as with crude lethicin. Properties of margarine such as spreadability, a good shelf life and plasticity essentially depend on the type of fat used in its production. Low-fat margarines moreover require a higher emulsifier concentration. The vibration test provides important information as to from which point onward a structure becomes hard, as well as information on processing.

Further information about the internal structure of the substance is provided by dynamic determinations as a function of frequency as shown in Fig. 6. Determinations must be done in the linear-viscoelastic region if meaningful results are to be obtained (see also Fig. 1). The results of such determinations make an important contribution towards clarifying structure [4, 5].

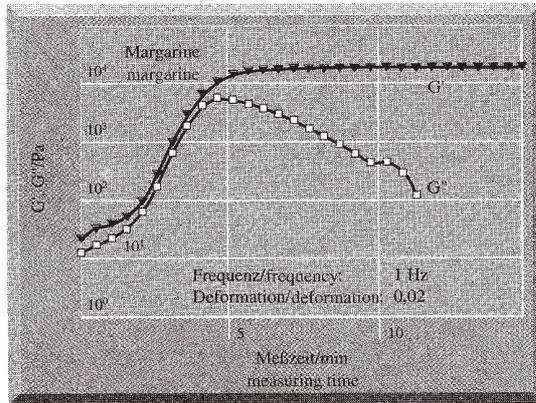
If  $G'$  is plotted double-logarithmically against  $\omega$ , four zones are apparent, which have different characteristics for different substances.

Short-chain linear molecules, which cannot form a network, change direct from the flow zone into the glassy state. The plateau zone indicates a network structure. The stress rate ( $\omega$ ) is faster than the relaxation capacity of the molecules. There is no sliding off of the suspension points and a quasi-solid network is formed. The segments between these suspension points are relatively mobile and when the frequency is increased, the energy is dissipated through the chain segments. The width of this plateau depends upon the molecular weight, and its height on the concentration. The mobility of the chain molecules decreases in the transition zone. The excitation energy is so high that the chain segments can no longer relax completely. The storage



**Abb. 5:**  
Untersuchung der Kristallisationskurve einer handelsüblichen Margarine in einem Oszillationsversuch

**Fig. 5:**  
Examination of the crystallisation curve of a commercial grade of margarine, using a vibration test



erhöhung wird die Energie durch die Kettensegmente dissipiert. Die Breite dieses Plateaus hängt vom Molekulargewicht, die Höhe von der Konzentration ab. In der Übergangszone nimmt die Beweglichkeit der Kettensegmente ab. Die Erregerfrequenz ist so groß, daß die Kettensegmente nicht mehr vollständig relaxieren können. Der Speichermodul  $G'$  wird größer, und es folgt der Übergang in die Glaszone. Hier ist keine Bewegungsmöglichkeit der Kettensegmente mehr gegeben. Die Schwingungsenergie wird durch Deformation von Bindungsabständen und Bindungswinkeln gespeichert.

### 3 Schlußfolgerung

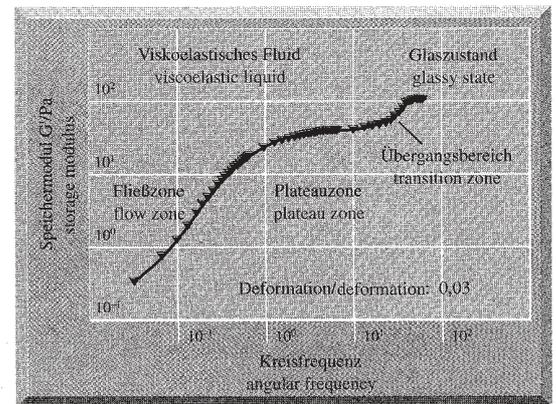
In den verschiedenen Produktionsstufen und Applikationen verhalten sich Lebensmittel oft vollkommen unterschiedlich. Über Standardmessungen sind Aussagen über Thixotropie, Rheopexie und Viskosität möglich.

Die Durchführung dynamischer Messungen erlaubt es, das Verhalten der Substanzen im konkreten Anwendungsfall zu untersuchen und Lösungen für Produkte und Applikationen aufzuzeigen.



**Abb. 6:**  
Frequenztest zur Charakterisierung der molekularen Strukturen

**Fig. 6:**  
Frequency test to characterise the molecular structures



modulus  $G'$  becomes bigger and transition into the glassy zone takes place. Here, the chain segments are no longer able to move. The vibration energy is stored through deformation of linkage distances and linkage angles.

### 3 Conclusions

Foodstuffs show completely different behaviour in the different production stages and applications. Information about thixotropy, rheopexy and viscosity can be obtained from standard measurements.

Dynamic determinations can be used to investigate the behaviour of the various substances in specific applications and to obtain solutions for products and applications.



- [1] John Dr. Ferry: „Viscoelastic Properties of Polymers“, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto (1970)
- [2] W. Flügge: „Viskoelastizität“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1975)
- [3] H.A. Barnes: „An Introduction to Rheology“, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989)
- [4] R.B. Bird: „Dynamics of Polymer Liquids, Volume 1: Fluid Mechanics“, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (1987)
- [5] W. Kulicke: „Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen“, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York (1986)