

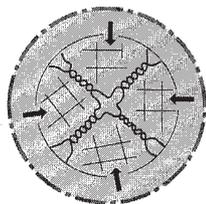
Rheologische Eigenschaften makromolekularer Netzwerke am Beispiel des Systems Agar/Wasser

Rheological properties of macromolecular networks, using the system agar/water as example

Christoph Sievering,
Essen/Germany

Die konzentrierte Lösung eines gelbildenden Stoffes stellt generell den Ausgangspunkt für das daraus hervorgehende Gel dar. In Abhängigkeit von den molekularen Zuständen in der Lösung ergeben sich demzufolge bestimmte Strukturen des Netzwerkes und damit charakteristische rheologische Eigenschaften dieser Strukturen. Am Beispiel des Stoffsystemes Agar/Wasser werden die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Lösungsphase und der sich anschließenden Gelphase aufgezeigt sowie ein Modell zur Erläuterung der auftretenden Phänomene vorgestellt.

The concentrated solution of a gel-forming substance generally represents the starting point for the resultant gel. Certain network structures are therefore formed, with characteristic rheological properties, depending on the molecular conditions in the solution. Using the system agar/water as an example, the author demonstrates the connection between the solution phase and the gel phase and also introduces a model to explain the phenomena encountered.



1 Agar-Agar: eine Begriffsbestimmung

Agar-Agar ist ein natürlicher Rohstoff, der von einigen Rotalgen (Agarophyten) produziert wird und welcher aufgrund seiner ausgezeichneten Gelieigenschaften in der Mikrobiologie, der Lebensmittelindustrie, der Pharmazie sowie der analytischen Chemie Verwendung findet.

Nach ersten Untersuchungen der molekularen Struktur wurde zwischen zwei Fraktionen unterschieden [1]:

- der neutralen unverzweigten Agarose mit einem Molekulargewicht von etwa $M = 120.000$ g/mol
- dem schwach sauren, verzweigten Agaropektin, welches neben dem Grundgerüst aus Agarobiose-Molekülen noch Sulfatester-, Glucuronsäure- und Benztraubensäure-Gruppen enthält und ein Molekulargewicht von etwa $M = 12.000$ g/mol aufweist.

Sowohl durch die Bezeichnung der Molekülfraktionen als auch aufgrund einiger noch näher zu erläuternder rheologischer Eigenschaften drängt sich bei der Charakterisierung des Stoffsystems Agar der Vergleich zur Chemie und Physik der nativen Stärke auf [2]. Im Gegensatz zur Stärke ist Agar jedoch nicht als ein nativer Rohstoff einsetzbar, sondern lediglich als ein im Rahmen seiner Gewinnung bereits thermisch, mechanisch und chemisch modifiziertes Material verfügbar. Die Qualität des Agars ist infolgedessen nicht nur den Schwankungen biologischer Randbedingungen unterworfen, sondern auch vom gewählten Produktionsverfahren abhängig.

Im folgenden werden anhand eines konkreten Agarpulvers Zusammenhänge zwischen der Lösungsphase und der Gelphase aufgezeigt, welche generell bei Agar zu beobachten sind.

1 Agar-agar – a description

Agar-agar is a natural substance produced by certain red algae (agarophytes), used in microbiology, the food industry, the pharmaceutical industry and in analytical chemistry on account of its excellent gelling properties.

Chemically speaking, agar-agar is a mixture of various polysaccharides, containing agarabiose as the basic unit. This disaccharide is made up of the monosaccharides D-galactose and 3,6-anhydro-L-galactose which are linked alternately with each other through α (1-3)- and β (1-4) linkages.

According to initial investigations of the molecular structures, one can differentiate between two fractions [1]:

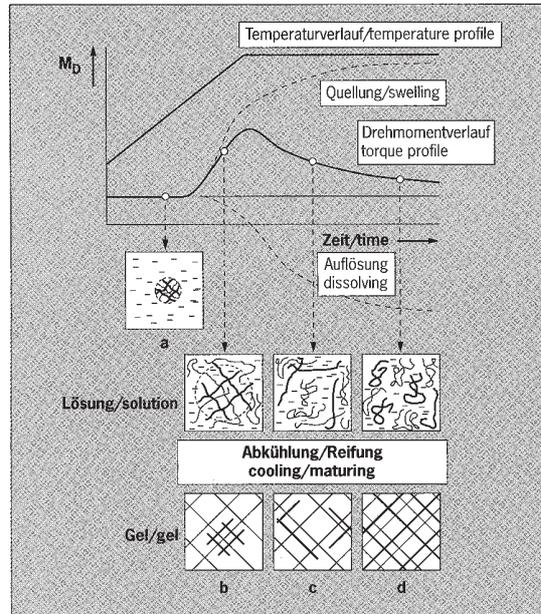
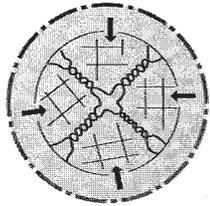
- the neutral, unbranched agarose with a molecular weight of about 120,000 g/mol,
- the slightly acid, branched agaropectin which consists of a basic skeleton of agarabiose molecules as well as sulphate ester, glucuronic acid and benzoracemic acid groups and has a molecular weight of about 12,000 g/mol.

The ratio between the two polymers agarose and agaropectin varies and depends on the type of algae and yield. It can lie between 80/20 and 30/70 % by weight. The enormous difference between these ratios is of special significance since agarose alone is responsible for gel formation. As far as agaropectin is concerned, it is thought that this tends to inhibit gelation since agars containing high amounts of sulphate produce weaker gels than those with low sulphate contents [2].

In characterising agar-agar, certain physical and chemical similarities with natural starch become appar-

Abb. 8: Qualitativer Zusammenhang zwischen den molekularen Strukturen der Lösung und der Gele

Fig. 8: Qualitative relationship between the molecular structures of solutions and gels

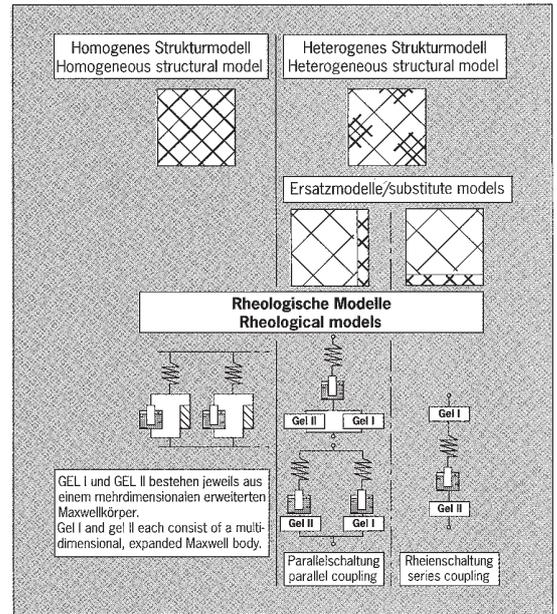


von der neugebildeten Sekundär-Gelphase verknüpft werden.

Einerseits ist die Verteilung von Primär-Gel und Sekundär-Gel, bzw. die Verteilung der Polymerkonzentrationen in den Phasen nach dem vorgestellten Modell vom Grad der Auflösung abhängig. Andererseits bestimmt diese Verteilung der Konzentrationen das rheologische Verhalten des Gesamtsystems. Das Sekundär-Gel kann dabei als kontinuierliche Phase (Matrix) angesehen werden, in welcher die Primär-Gele eingelagert sind. Je geringer die Polymerkonzentration der Sekundärphase, desto weniger Verknüpfungspunkte existieren zwischen den Partikeln der Primärphase und desto geringer ist der Widerstand des Gesamtsystems gegen äußere Beanspruchungen. Die Gegenüberstellung von Gelen unterschiedlicher Auflösung und unterschiedlicher Konzentration in den Abbildungen 6 und 7 hat jedoch gezeigt, daß nicht allein die Konzentration der Sekundärphase, sondern die überlagernde Wirkung beider Phasen bei der rheologischen Charakterisierung von Agar-Gelen zu berücksichtigen ist.

In Abb. 9 ist auf der Grundlage dieser Überlegungen die Entwicklung eines rheologischen Ersatzmodelles schematisch skizziert. Zur Beschreibung der beiden Gelphasen wurden mehrdimensionale erweiterte Maxwell-Körper herangezogen, welche über ein Feder-Dämpfer-Element miteinander gekoppelt sind. Nach

Abb. 9: Entwicklung eines rheologischen Ersatzmodelles
Fig. 9: Development of a rheological substitute model



On the one hand, the distribution of primary gel and secondary gel, i.e. the distribution of polymer concentrations in the phases according to the model depends upon the degree of dissolution. On the other hand, this distribution determines the rheological properties of the entire system. The secondary gel can here be regarded as the continuous phase (matrix) in which the primary gels are embedded. The lower the polymer concentration of the secondary phase, the fewer linkage points will there be between the particles in the primary phase and the lower will be the resistance of the whole system to external stresses. The comparison of gels with differing dissolution and different concentrations in Figs. 6 and 7 has, however, shown that it is not only the concentration of the secondary phase but also the superimposed effect of both phases has to be considered in characterising the rheology of agar gels.

Fig. 9 is a schematic representation showing the development of a rheological substitute model based on the above considerations. To describe the two gel phases, multi-dimensional, expanded Maxwell bodies were used which are linked to each other via a spring-damper element. According to Katheder [18], the parallel connection represents the top limit and the series connection the bottom limit of the true force-deformation behaviour of a multi-phase material. Parallel coupling has greater possibilities of variation.

Future work will be directed towards quantifying these models, using concrete series of experiments. Special attention will be paid to the agreement of distributions of swelled particles and dissolved molecules in the suspension on the one hand, and on the other to the distribution of secondary and primary gels in the newly formed gel.

The author would like to thank Wissoll, Mühlheim an der Ruhr for financial assistance with this research project.





Katheder [18] stellen die Parallelschaltung einerseits und die Serienschaltung andererseits die obere und untere Grenze des realen Kraft-Deformations-Verhaltens eines mehrphasigen Materials dar, wobei bezüglich der parallelen Kopplung mehrere Varianten denkbar sind.

In künftigen Arbeiten werden diese Modelle anhand von konkreten Meßreihen quantifiziert werden. Es soll dabei vor allem die Übereinstimmung der Verteilungen von gequollenen Partikeln und gelösten Molekülen in der Suspension einerseits und der Verteilung Sekundär-Gel und Primär-Gel im neugebildeten Gel andererseits beachtet werden.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsvorhabens, das von der Firma Wissoll, Mühlheim an der Ruhr, finanziell getragen wurde. Der Autor dankt dem Unternehmen auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung.



- [1] C. Araki, Chem. Soc. (Japan) 58 (1937), p. 1338
- [2] G.C. Busk, jr.: Water Binding Properties of Macromolecular Systems, Dr. Thesis, Univ. of Minnesota, 1978
- [3] A. Hayashi et al., Polymer J. 10 (1977), 5, p. 485-494
- [4] S. Arnott et al., Molec. Biology 90 (1974), p. 269
- [5] A. Hayashi et al., Polymer J. 11 (1978), 7, p. 579-583
- [6] S.A. Foord: Mode building methods and X-ray diffraction studies of polysaccharides, Ph.D. Thesis, Univ. of Bristol, 1980
- [7] E.D.T. Atkins et al., J. Polym. Sci. and Polym. Physic 15 (1977), p. 211
- [8] H. Staudinger: Organische Kolloidchemie. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1950
- [9] B. Vollmert: Grundriß der makromolekularen Chemie. E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, 1980
- [10] T. Matsuhashi: Agar. In: P. Harris: Food Gels. Elsevier Appl. Sci., London, 1990
- [11] K.T. Bird, Botanica Marina 31 (1988), 1, p. 33-39
- [12] M. Lahaye; W. Yaphe, Carbohydr. Polymer 8 (1988), 4, p. 285-301
- [13] J.S. Craigie; Z.C. Wen, Canadian J. of Botany 62 (1984), 8, p. 1665-1670
- [14] T. Matsuhashi, J. Food Sci. and Technol. (Tokyo) 15 (1968), 12, p. 563-568
- [15] K. Nishinari; M. Watase, Carbohydrate Polym. 3 (1983), 1, p. 39-52
- [16] H.L. Frisch; R. Simha: The Viscosity of Colloidal Suspensions and Macromolecular Solutions. In: F.R. Eirich: Rheology. Theory and Applications. Academic Press, New York, 1967
- [17] N.N. Mohsenin: Physical properties of plant and animal materials. Gordon and Breach Sci. Publ., New York, 1984
- [18] W. Katheder: Ein Beitrag zur Berechnung der Mehrphasenstoffe mit elastischen und viskoelastischen Phasen. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1980



Rheologie und Rheometrie, die Erkenntnisse zum Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen und die entsprechende Meßtechnik haben sich stürmisch entwickelt. Dieses Buch macht den Umfang deutlich, informiert in zehn umfassenden Hauptkapiteln über das weite Gebiet, erlaubt den direkten Vergleich unterschiedlich aufgebauter Stoffe und gibt Antwort auf die – für die industrielle Produktion besonders wichtige – Frage: Ist die eigene Technik auf dem neuesten Stand?

Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen

Herausgegeben von Werner-Michael Kulicke unter Mitwirkung von zehn weiteren Fachautoren
487 Seiten, 283 Abbildungen, 168,- DM



Rheology and Rheometry – the knowledge of flow properties of material and mixtures of material and their measuring techniques – have developed rapidly. In ten chapters, the book provides comprehensive information on this subject by comparing directly different materials and offering answers to questions particularly important for industrial production like: Is your technology really up-to-date? Does it meet modern requirements?

Flow properties of materials and mixtures of materials

Edited by Werner-Michael Kulicke in collaboration with ten experts
487 pages, 283 illustrations, 168,- DM

W Curt R. Vincentz
Buchversand

Schiffgraben 41 - 43 · Postfach 62 47 · D-3000 Hannover 1
Telefon (05 11) 99 098 24
Telex 9 23 846 · Telefax (05 11) 99 098 99

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

<http://www.appliedrheology.org>

Rheology 92

March/ März 1992

29

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

<http://www.appliedrheology.org>