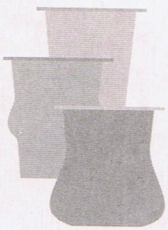


Bedeutung der Viskoelastizität in der Lebensmittelrheologie

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.

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 γ gilt die Gleichung (1), wobei γ_0 die Amplitude der Deformation und $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz bedeuten.

Als Antwort des Systems erhält man eine mit gleicher Kreisfrequenz ω oszillierende Schubspannung τ .

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 τ der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ direkt proportional, was einer Phasenverschiebung von 90° entspricht (siehe Gleichung 3). Ein rein elastisches Fluid ist über das Hook'sche Gesetz linear mit der Deformation verknüpft

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.

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 γ is given by equation (1), where γ_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 τ at the same angular frequency ω .

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 τ is directly proportional to the shear rate $\dot{\gamma}$, which is equivalent to a phase displacement of 90° (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

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

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

und liefert die Phasenverschiebung $\delta = 0^\circ$ (siehe Gleichung 1). Eine viskoelastische Lösung weist somit eine Phasenverschiebung zwischen 0° und 90° auf.

Definiert man die Viskosität und den Schubmodul als komplexe Größe [1, 2, 3], so erhält man unter Berücksichtigung der Gleichungen (1) und (2) die Gleichungen (4) und (5) mit

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad (5)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

$$K = V \cdot (\zeta - \zeta_L) \cdot g \quad (7)$$

Der Speichermodul G' ist ein Maß für die elastisch gespeicherte Energie, während G'' (Verlustmodul) die Energie repräsentiert, die durch viskoses Fließen dissipiert wird. Aus dem Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' errechnet sich der Verlustfaktor $\tan \delta$ gemäß Gleichung (6).

displacement $\delta = 0^\circ$ (see equation 1). A viscoelastic solution therefore has a phase displacement of between 0° and 90° .

If one defines the viscosity and the shear modulus as a complex quantity [1, 2, 3], one obtains, taking equations (1) and (2) into account, the equations (4) and (5) with

The storage modulus G' is a measure for the elastically stored energy, whilst the loss modulus G'' represents the energy which is dissipated through viscous flow. From these two quantities it is possible to calculate the loss factor $\tan \delta$ according to equation (6).

2 Applikationen

2.1 Sedimentation

Jedes dispergierte System wird der Schwerkraft ausgesetzt. Je nach Dichte der dispergierten Substanz sinken die „Partikel“ ungeachtet ihrer Größe zu Boden oder steigen scheinbar nach oben. Die Kraft, die auf ein Partikel des Volumens V und der Dichte ζ wirkt, ist nach Gleichung (7) zu berechnen, wobei g die Erdbeschleunigung und ζ_L die Dichte des Dispersionsmittels bedeuten.

Um die Partikel in Schwebelage zu halten, muß deshalb eine der Sedimentationskraft entgegenwirkende Kraft aufgebaut werden.

In Abb. 1 ist für zwei verschiedene Salatdressings der Oszillationstest als Funktion der Deformation (Amplitude) durchgeführt worden. Beide Proben zeigen in dieser Darstellung ein ähnliches rheologisches Verhalten (ausgeprägter linear-viskoelastischer Bereich, was auf ein stabiles System hinweist), obwohl bei Probe A die Kräuter in Schwebelage und bei Probe B sedimentiert sind. Ein weiterer Einblick in die Mikrostruktur der Lö-

2 Applications

2.1 Sedimentation

Every disperse system is exposed to shear forces. The „particles“ sink to the bottom or apparently rise to the surface, depending on the density of the dispersed substance. The force acting on a particle having a volume V and density ρ can be calculated according to equation (7), where g is the acceleration due to gravity and ρ_L the density of the dispersion medium.

In order to keep the particles in suspension therefore, a force which acts against the sedimentation force has

Dr. Thomas A. Suck,

Jahrgang 1957, absolvierte sein Physikstudium in den Jahren 1978–1983. Seine Promotion in physikalischer Chemie erfolgte 1984–1987. Im Jahre 1986 gründete er die Firma Suck, Wissenschaftliche Geräte Entwicklung, mit dem Ziel, das makroskopische Fließverhalten mit den mikroskopischen Aggregatdimensionen zu korrelieren.

was born in 1957 and completed his physics studies between 1978 and 1983, graduating between 1984 and 1987. In 1986 he founded Suck Wissenschaftliche Geräte Entwicklung, the purpose being to correlate macroscopic flow behaviour with microscopic aggregate dimensions.

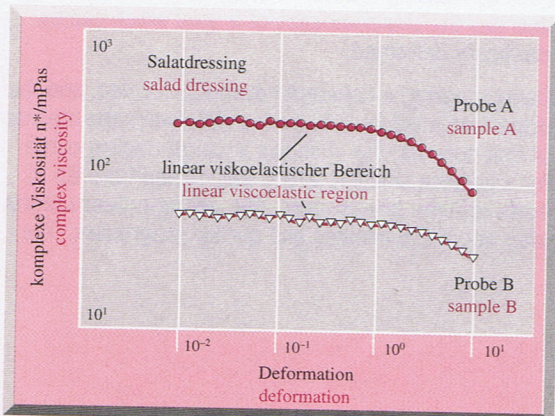


Abb. 1: Test des linear viskoelastischen Bereichs; Frequenz 1 Hz
Fig. 1: Test of linear region; frequency 1 Hz

sung, wie in Abb. 2 dargestellt, liefert die Antwort für das unterschiedliche Verhalten. Keine Sedimentation tritt auf, wenn im linear-viskoelastischen Bereich (siehe

Gleichung 6) der Verlustfaktor $\tan \delta$ kleiner als 1 bzw. $\delta < 45^\circ$ ist. Die elastischen Eigenschaften dominieren und wirken der Sedimentationskraft entgegen.

2.2 Regeneration

Vor allem thixotrope Substanzen zeigen nach der Strukturzerstörung eine regenerative Phase. Das Regenerationsverhalten ist dabei direkt mit den Fließeigenschaften gekoppelt. Je nachdem, wie stark die

inneren Strukturen zerstört worden sind, kann der Wiederaufbau Sekunden oder Stunden dauern. Damit sich keine Tropfnasen bilden, sollte bei Beschichtungsvorgängen (z.B. Schokoladenüberzug) der Aufbau nicht zu lange dauern. Ketchup und Mayonnaisen hingegen sollten nach dem Auftragen schnell wieder ihre Festigkeit erreichen. Das Regenerationsverhalten kann, wie in Abb. 3 aufgezeigt, durch einen zerstörungsfreien Oszillationstest studiert werden. Bei konstanter Kreisfrequenz ω und Deformation γ wird der Strukturaufbau als Funktion der Zeit detektiert. Vor dem eigentlichen Oszillationstest wird das zu untersuchende Material entsprechend der Prozeßverarbeitung vorgeschert und die Struktur zerstört.

Da in der Anfangsphase schwache Strukturen aufgebaut werden, die bei zu groß gewählter Deformation sofort zerstört würden, ist das Regenerationsverhalten nur mit Rheometern zu untersuchen, die sehr kleine Deformationen vorgeben können.

2.3 Gelierung und Aushärtung

Lösungen von Gelatine oder Stärke in Wasser können in Zuständen auftreten, die nicht mehr Flüssigkeiten, sondern Festkörpern ähnlich sind. Im warmen Zustand hergestellt, gehen sie bei Abkühlung von selbst in diesen Zustand. Pudding behält nach dem Erkalten seine Form und hat somit Merkmale eines Festkörpers, der sich elastisch verformen läßt.

Bei der Abkühlung bildet sich ein zusammenhängendes Netzwerk aus. Das Dispersionsmittel befindet sich zwischen den Maschen des Netzwerkes. Eine typische

to be built up. Fig. 1 shows the oscillation test as a function of deformation (amplitude) for two different salad dressings. In this diagram, both samples exhibit similar rheological behaviour (pronounced linear-viscoelastic region, indicating a stable system), although the herbs in sample A are in suspension and have settled out in sample B. A further look at the microstructure of the solution, as represented in Fig. 2, shows up the reason for this difference in behaviour. There is no sedimentation if the loss factor $\tan \delta$ is smaller than 1 or if $\delta < 45^\circ$ in the viscoelastic range (see equation 6). The elastic properties dominate and act against the sedimentation force.

2.2 Regeneration

Thixotropic substances in particular show a regenerative phase after their structure has been destroyed, the regeneration behaviour being directly coupled with the flow properties. Regeneration can take seconds or hours, depending on how far the internal structure has been destroyed. To prevent running, application of a coating (e.g. of chocolate) should not take too long. Ketchup and mayonnaise, on the other hand, should quickly revert back to their original firmness soon after application. The regeneration behaviour can be studied using a non-destructive vibration test, as shown in Fig. 3. Here, the structure recovery is detected as a function of time at constant angular frequency ω and deformation γ . Before the actual vibration test, the material being investigated is pre-sheared and the structure destroyed, to simulate actual processing conditions.

Since weak structures are formed in the initial phase, which are immediately destroyed if the deformation is too great, the regeneration behaviour can only be investigated with rheometers capable of producing very small deformations.

2.3 Gelling and curing

Solutions of gelatine and starch in water can occur in states that no longer resemble liquids, but solids. Prepared at elevated temperatures, they become solid on cooling. Pudding retains its shape after cooling and thus has the characteristics of a solid which can be elastically deformed.

During cooling, a coherent network is formed, and the dispersion medium is to be found between the meshes of that network. Fig. 4 shows a typical cooling curve for a gelatine solution, which was cooled from 85 °C down to room temperature. The gelling process starts after about 2.5 minutes and quickly progresses. The

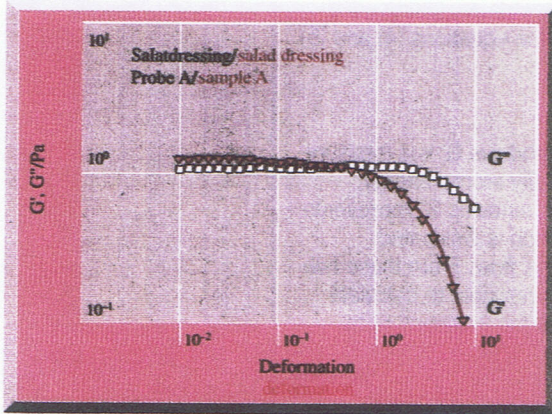


Abb. 2: Speicher und Verlustmodul eines Salatdressings als Funktion der Deformation; Frequenz 1 Hz

Fig. 2: Storage and loss moduli of a salad dressing as a function of deformation; frequency 1 Hz

Abb. 3:
Unterschiedliches Regenerationsverhalten nach vorausgegangener Scherung

Fig. 3:
Different regeneration behaviour after preceding shear

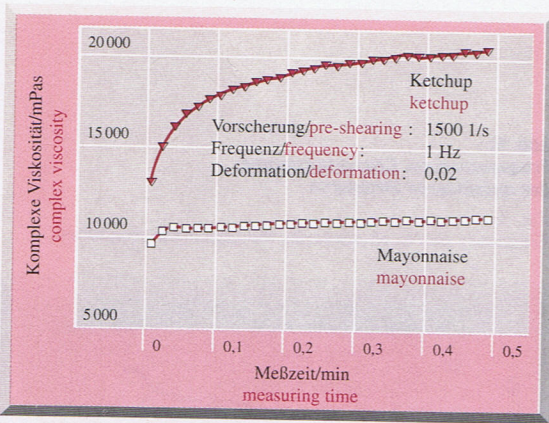
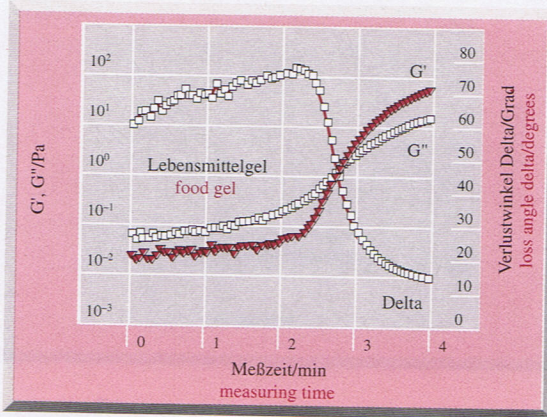


Abb. 4:
Abkühlkurve eines Lebensmittelgels von $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur. Frequenz 1 Hz, Deformation 0,02

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



Abkühlkurve ist in Abb. 4 für eine Gelatinelösung dargestellt. Die Lösung wurde von $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Gelierungsprozeß beginnt nach ca. 2,5 Min. und pflanzt sich rasch fort. Nach 4 Minuten ist der Gelierungsprozeß 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 ω 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 (ω) 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 ω , 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 (ω) 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

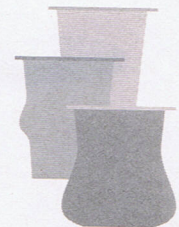
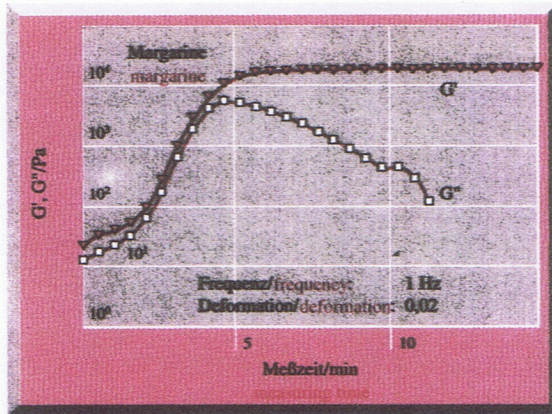


Abb. 5:
Untersuchung der Kristallisationskurve einer handelsüblichen Margarine in einem Oszillationsversuch

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.


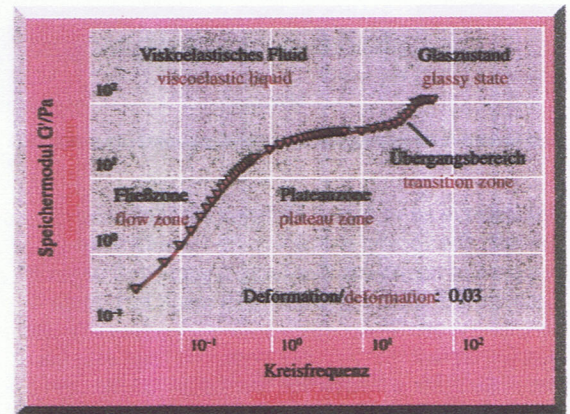
Die Durchführung dynamischer Messungen erlaubt es, das Verhalten der Substanzen im konkreten Anwendungsfall zu untersuchen und Lösungen für Produkte und Applikationen aufzuzeigen. 

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: „Viscoelastics 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)