

# Einführung in die Rheologie von Dispersionen

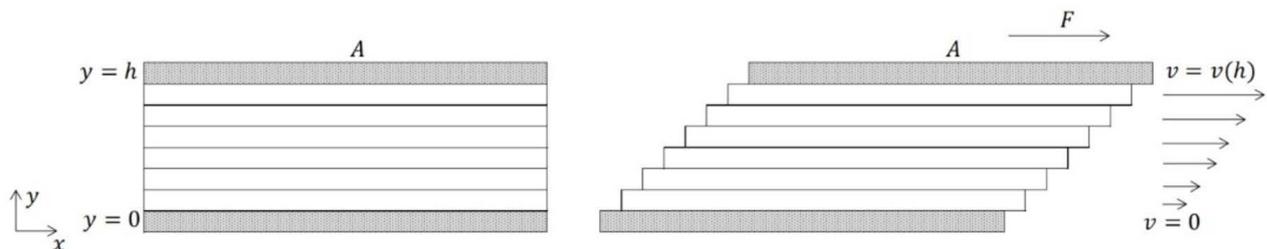
Florian Rummel, Claire Strasser, Senol Gezgin und Torsten Remmler

## Grundbegriffe Rheologie

Rheologie ist die Wissenschaft des Fließ- und Deformationsverhalten von Materialien. Das in Abbildung 1 dargestellte Zweiplatten-Modell ermöglicht es, grundlegende rheologische Größen zu beschreiben. Dieses Modell beschreibt ein Volumenelement einer Materialprobe mit der Grundfläche  $A$  und der Höhe  $h$ .

Das Volumenelement wird geschert, indem die obere Stirnfläche (obere Platte), mit einer Geschwindigkeit  $v$  waagrecht bewegt wird. Die gegenseitige Stirnfläche (untere Platte) bleibt örtlich unverändert. Dadurch bildet sich zwischen den Platten ein Geschwindigkeitsprofil aus. An der unteren Platte ist die Geschwindigkeit 0; an der oberen Platte ist die Geschwindigkeit maximal. Die Geschwindigkeit ist abhängig von der vertikalen Position  $h$ . Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  wird definiert als

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$$



1 Zweiplatten-Modell

Um die Bewegung der oberen Platte zu realisieren, wird eine gewisse Kraft  $F$  benötigt, welche in die gleiche Richtung wirkt wie die Geschwindigkeit der oberen Platte. Die auf die Grundfläche  $A$  bezogene Kraft  $F$  wird als Schubspannung  $\sigma$  bezeichnet und wird definiert als

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Das Verhältnis aus Schubspannung  $\sigma$  und Scherrate  $\dot{\gamma}$  wird als Scherviskosität  $\eta$  bezeichnet und definiert als

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

Idealviskose Materialien zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der Schubspannung und der aufgetragenen Scherrate (siehe Abbildung 2). Materialien, bei denen eine unterproportionale Zunahme der Schubspannung mit der Scherrate besteht, werden als scherverdünnend bezeichnet, während Materialien mit einer überproportionalen Zunahme der Schubspannung als scherverdickend bezeichnet werden.

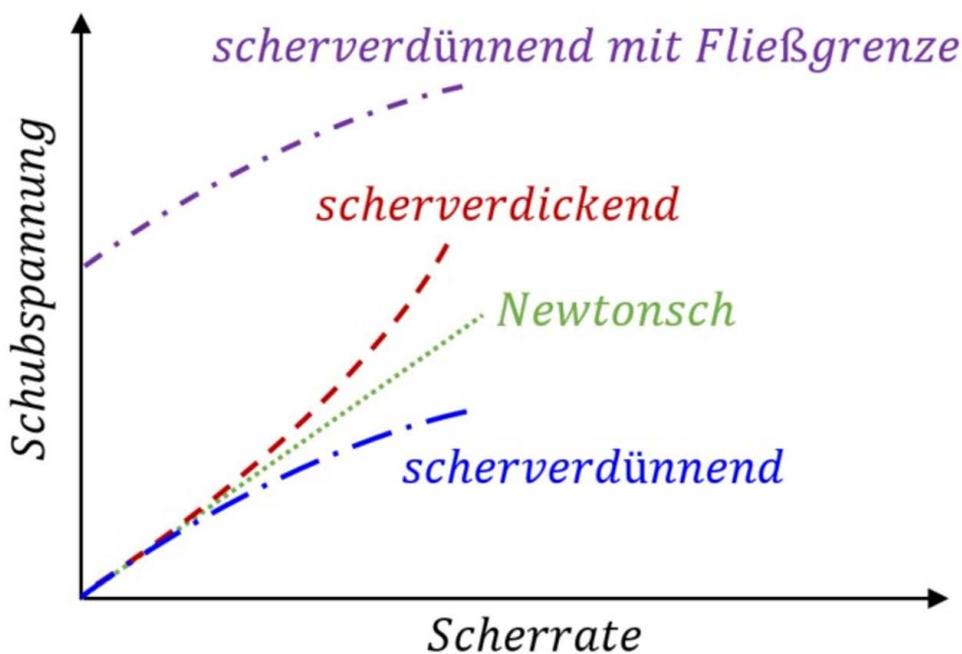
Wird ein Materialverhalten beobachtet, bei dem die in Abbildung 2 gezeigte Kurve einen Achsenabschnitt  $> 0$  aufweist, wird von einer Fließgrenze  $\sigma_0$  gesprochen.

Im vorangehenden Text wurde das Materialverhalten beschrieben, wenn ein Material lediglich in eine Richtung ausgelenkt wird. Das oben vorgestellte Zweiplattenmodell kann auch angewendet werden, wenn oszillierende Bewegungen - also vor- und rückwärts - auf ein Probenvolumen aufgebracht werden. Für dieses Szenario wird eine Deformation  $\gamma$  definiert als

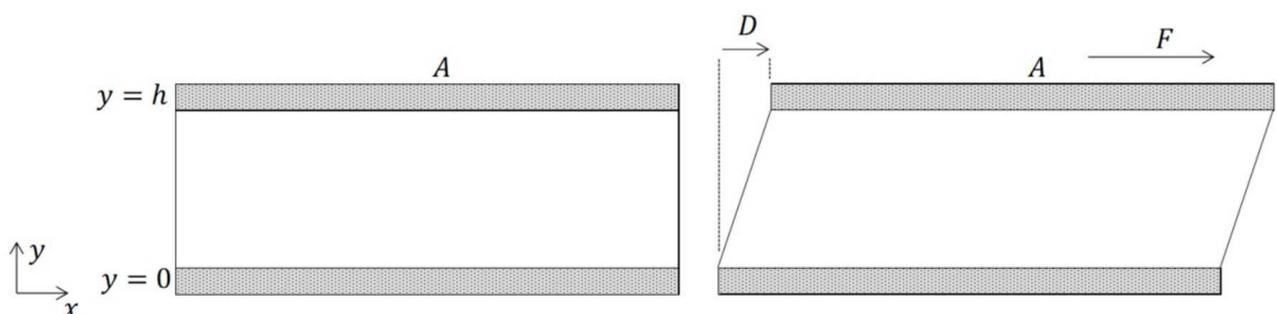
$$\gamma = \frac{D}{h}$$

wobei  $D$  die Auslenkung des Probenvolumens beschreibt.

Typischerweise ist das vorgegebene Schubspannungssignal sinusförmig (Abbildung 3).



2 Fließkurven



3 Zweiplattenmodell Scherdeformation

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

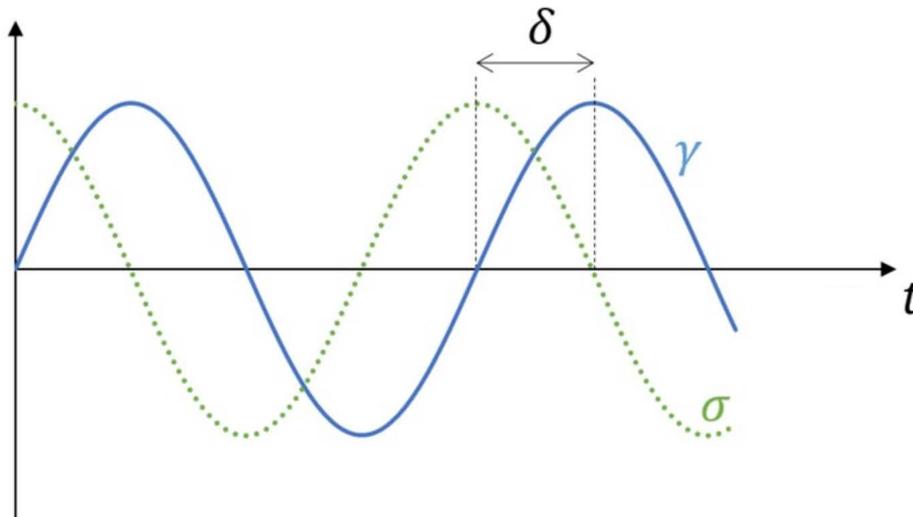
Bei Materialien, welche ein idealelastisches Verhalten aufweisen, sind die aufgebrachte Schubspannung  $\sigma$  und die sich daraus ergebende Deformation  $\gamma$  zeitlich in Phase. Bei idealviskosen Materialien hingegen ist ein Phasenwinkel  $\delta$  von  $90^\circ$  zu beobachten. Viskoelastische Materialien hingegen weisen eine Phasenverschiebung zwischen der Schubspannung  $\sigma$  und der Deformation  $\gamma$  auf. Beispielhaft ist ein viskoelastisches Verhalten mit einem Phasenwinkel  $\delta$  in Abbildung 4 gezeigt.

Das elastische Materialverhalten wird als Speichermodul  $G'$  und das viskose Materialverhalten als Verlustmodul  $G''$  bezeichnet. Das Verhältnis zwischen Verlustmodul  $G''$  und

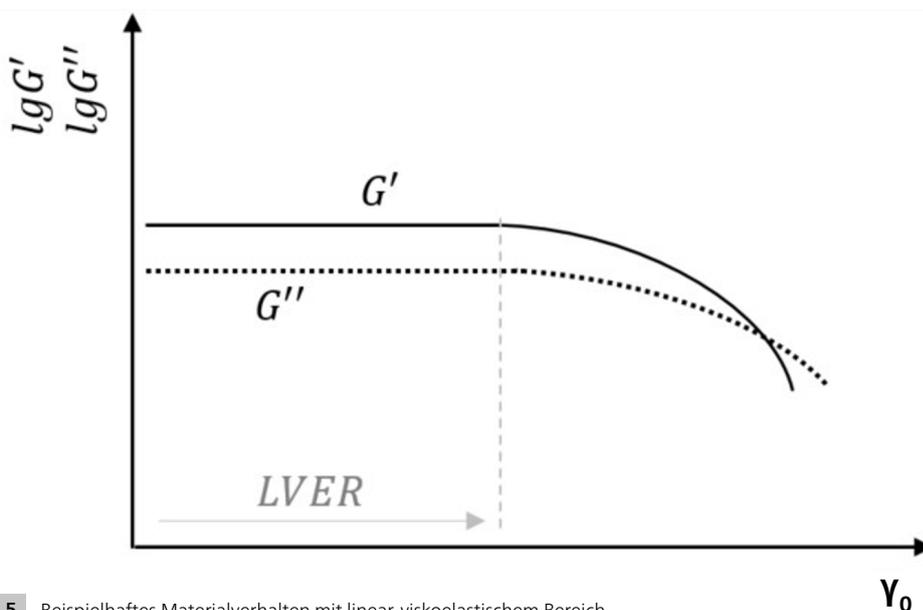
Speichermodul  $G'$  wird als Verlustfaktor  $\tan \delta$  verzeichnet und ist definiert als

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Der Schubspannungs- beziehungsweise Deformationsbereich, in dem das Speichermodul  $G'$  und das Verlustmodul  $G''$  konstante Werte aufweisen, wird als linear-viskoelastischer Bereich (LVER, aus dem Englischen für linear viscoelastic region) bezeichnet (siehe Abbildung 5). Im LVER ist der Klirrfaktor (Harmonic Distortion) minimal.



4 Schubspannung und Scherdeformation für ein viskoelastisches Material während einer Oszillationsmessung



5 Beispielhaftes Materialverhalten mit linear-viskoelastischem Bereich

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

### Einflussfaktoren und rheologische Modelle für Dispersionen

Das vorher skizzierte Materialverhalten ist von weiteren Faktoren abhängig. Bei der rheologischen Charakterisierung von Materialien kommt vor allem der Temperatur eine maßgebliche Rolle zu. Für die in diesem Kapitel besondere Beachtung findenden Dispersionen gilt es ebenso, folgende Faktoren zu berücksichtigen. Es sei hier erwähnt, dass diese Liste keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

- Volumenkonzentration der dispersen Phase [Beckett 2008, Chevalley 1994, Chong 1971, Mueller 2010]
- Partikelgrößen- [Karnjanolarn 2006, Afoakwa 2008, Afoakwa 2010, Chong 1971] und Partikelformverteilung [Genovese 2007, Servais 2002, Mueller 2010] sowie Partikeloberflächenrauigkeit [Clarke 1967, Servais 2002] der dispersen Phase
- Maximale Packungsdichte [Servais 2002, Mongia 2000, Barnes 1989, Zhou 1995].
- Viskosität der kontinuierlichen Phase und der dispersen Phase [Servais 2002]
- Grenzflächenaktive Substanzen [Beckett 2008, Braun 2010, Chevalley 1994, Johansson 1992, Karnjanolarn 2006, Servais 2002]
- Interaktionen zwischen dispergierten Partikeln [Servais 2002, Stickel 2005]

Die zuletzt genannten Interaktionen zwischen dispergierten Partikeln sind letztlich auf kolloidale Wechselwirkungen (London-van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte, hydrophobe bzw. hydrophile Interaktionen, Wasserstoffbrückenbindungen) sowie sterische Wechselwirkungen zurückzuführen [Barnes, 1989, Switzer 2002, Liang 2007].

Die genannten Faktoren werden im Folgenden weiter diskutiert. Hierbei wird insbesondere auf strukturelle und rheologische Eigenschaften von Emulsionen und Suspensionen eingegangen. Für das Verständnis der Rheologie disperser Systeme gilt es zu beachten, auf welcher Längenskala das jeweilige System beschrieben wird (siehe Tabelle 1), wobei in diesem Kapitel kolloidale und nicht-kolloidale Systeme im Bereich von 1 nm bis 100 µm im Vordergrund stehen.

Suspensionen bestehen allgemein aus einer kontinuierlichen flüssigen Phase und einer dispergierten Feststoffphase. Durch die vorhandenen Feststoffpartikel in der kontinuierlichen Phase ist pro Volumen weniger flüssige Phase vorhanden als in einem Fluid als solchem. Die Scherviskosität einer Suspension ist daher höher als die des Fluids. Die relative Viskosität einer Suspension  $\eta_{rel}$  ist definiert als der Quotient der Scherviskosität der Suspension  $\eta_s$  und der Scherviskosität der kontinuierlichen Phase  $\eta_0$ .

**Tabelle 1** Längenskalen von Dispersionen [geändert nach Genovese 2007]

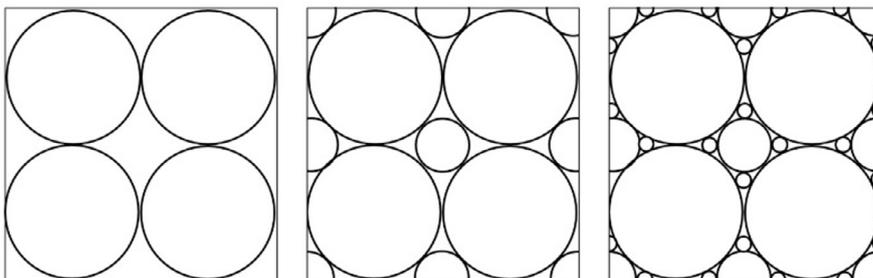
Partikelgröße	Einordnung der Suspension	
1 nm	Molekular	Kolloidal
1 nm bis 10 µm	Mikroskopisch	Kolloidal
10 µm bis 100 µm	Mikroskopisch	Nicht-kolloidal
> 100 µm	Mikroskopisch	Nicht-kolloidal

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

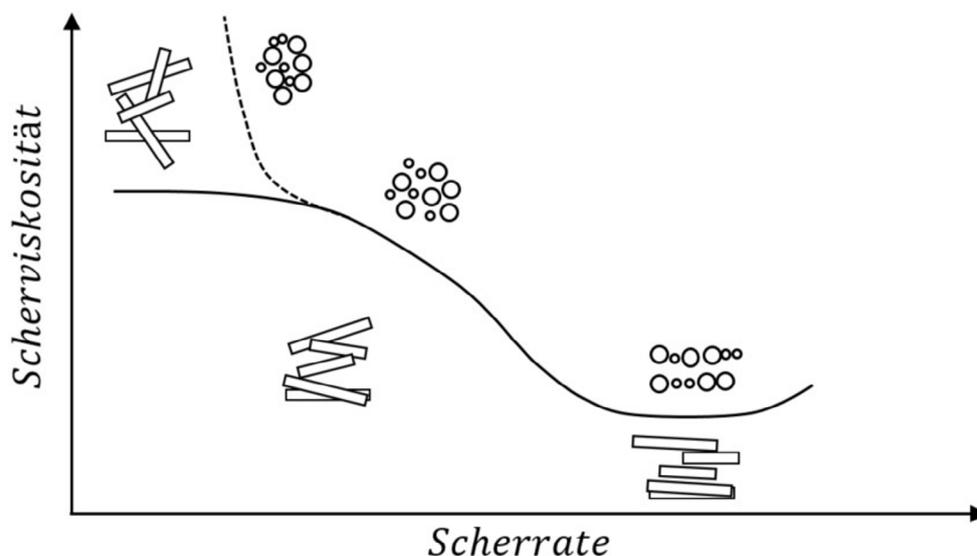
Die relative Viskosität einer Suspension hängt von der Feststoffvolumenkonzentration und der maximale Packungsdichte ab. Sind Partikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößen in einem Material vorhanden, erhöht sich die maximale Feststoffvolumenkonzentration [Beckett 2008, Farris 1968]. Anschaulich wird dies durch die in Abbildung 6 skizzierten Packungen kugelförmiger Partikel. Bei bimodalen Partikelgrößenverteilungen können die Räume zwischen den größeren Partikeln durch die kleineren Partikel gefüllt werden. Ergänzt man weiter noch kleinere Partikel, können diese wiederum die Räume zwischen den bereits vorhandenen Partikeln füllen. Dadurch ist eine erhöhte maximale Feststoffvolumenkonzentration möglich [Beckett 2008, Farris 1968]. Dieser Effekt ist als Farris-Effekt bekannt.

Bei einer höheren maximalen Packungsdichte ist der Anstieg der relativen Viskosität bei gleicher Feststoffvolumenkonzentration weniger ausgeprägt als bei einer geringen maximalen Packungsdichte (siehe Abbildung 7) [Servais 2002].

Neben der Multimodalität spielt auch die Partikelgröße als solche eine Rolle. Werden Partikel zerkleinert, kann dies allgemein zu einer Reduzierung der Scherviskosität führen. Zerkleinert man Partikel noch weiter und erhöht somit die Anzahl der Partikel, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, was wiederum mit dem Anstieg rheologischer Größen wie beispielsweise der Viskosität einhergehen kann [Servais 2002].



6 Packungen von Kugeln mit unterschiedlicher Modalität [Beckett 2008]: monomodal (links), bimodal (Mitte), trimodal (rechts)



7 Scherviskositätskurven unter Berücksichtigung der Orientierung von Partikeln [geändert nach Marti 2004]

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

Neben der Partikelgrößenverteilung spielt die Partikelform beziehungsweise die Partikelformverteilung eine wichtige Rolle für das rheologische Verhalten von Suspensionen. Nicht-sphärische Partikel wie Plättchen oder Fasern können sich in einer Strömung orientieren (vgl. Abbildung 7) und dadurch den hydrodynamischen Widerstand reduzieren, was einen Abfall der Scherviskosität bewirkt [Müller 2010]. Rotieren nicht-sphärische Partikel in einer Strömung, kann sich der hydrodynamische Widerstand wiederum erhöhen [Windhab 2002]. Nicht-sphärische Partikel können jedoch auch vermehrte Wechselwirkungen miteinander haben (z.B. Reibung) und so zu einer ausgeprägteren rheologischen Eigenschaften führen [Switzer 2003]. Mechanisches Verhaken sowie elastisches Verhaken von nicht-sphärischen Partikeln können die Interaktionen zwischen eben diesen zusätzlich verstärken [Switzer 2002].

Zwischen elektrisch gleich geladenen Partikeln tritt elektrostatische Abstoßung auf, welche zu einem Anstieg der effektiven Feststoffvolumenkonzentration führt [Larson 1999, Genovese 2012, Mewis 2012]. Hydrophobe Wechselwirkungen beeinflussen das rheologische Verhalten von dispersen Systemen wie Suspensionen [Liang 2007]. Oberflächenaktiven Substanzen, die einer Dispersion zugesetzt werden, kommt hier eine bedeutende Rolle zu [Beckett 2008, Braun 2010, Chevalley 1994, Johansson 1992, Karnjanolarn 2006, Servais 2002]. Befinden sich Gase in einer Dispersion können Grenzflächenspannungen hervorgerufene Kräfte ebenso anziehend zwischen Komponenten der dispersen Phase wirken [Switzer 2002].

Inwiefern Brownsche Bewegung eine Rolle für das rheologische Verhalten von Suspensionen kann über die "rotational" Peclet-Zahl  $Pe$  abgeschätzt werden [Powell 1991].  $Pe$  ist definiert als

$$Pe = \dot{\gamma} \cdot D_r^{-1}$$

wobei  $D_r$  der "rotary" Brownsche Diffusionskoeffizient ist. Für  $Pe \gg 1$ , ist die Brownsche Bewegung vernachlässigbar [Powell 1991].

Das rheologische Verhalten von Materialien kann mittels Modellen beschrieben werden. Es kommen empirische Modelle, strukturellere Modelle und mechanische oder konstitutive Modelle zur Anwendung.

Wie im vorangehenden Text deutlich wurde, spielt die Feststoffvolumenkonzentration bei Suspensionen eine maßgebliche Rolle. Ein strukturbezogenes Modell ist das der Flüssigkeitsimmobilisierung von [Windhab 2002]. Dieses Modell erklärt, dass sich die effektive Feststoffvolumenkonzentration  $\phi_{eff}$  neben der Feststoffvolumenkonzentration  $\phi_s$  aus der an der Oberfläche immobilisierten Flüssigkeit  $\phi_{sif}$ , einem volumenartig immobilisierten Flüssigkeitsvolumen  $\phi_{vif}$  sowie einem hydrodynamisch immobilisierten Flüssigkeitsvolumen bei sich in Bewegung befindlichen Suspensionen  $\phi_{hif}$  zusammensetzt:

$$\phi_{eff} = \phi_s + \phi_{sif} + \phi_{vif} + \phi_{hif}$$

Bei der an der Oberfläche immobilisierten Flüssigkeit kommen insbesondere Grenzflächenspannungen, Adhensionskräften und Rauigkeit zum Tragen. Für die volumenartige Immobilisierung von Flüssigkeit spielt beispielsweise die Porosität oder die Aggregation von Partikeln eine maßgebliche Rolle [Windhab 2002]. Während die hydrodynamische Immobilisierung für sphärische Partikel eine vergleichsweise untergeordnete Rolle spielt, ist sie für nicht-sphärische Partikel von größerer Bedeutung.

Weitere Modelle, die für Dispersionsrheologie Anwendung finden sind beispielweise das Bingham-Modell, das Herschel-Bulkley-Modell, das Casson-Modell und das Windhab-Modell. Das Bingham-Modell beinhaltet eine Fließgrenze und eine konstante Scherviskosität. Das Herschel-Bulkley-Modell beinhaltet ebenso eine Fließgrenze, trägt jedoch der Scherratenabhängigkeit der Scherviskosität Rechnung. Die Scherratenabhängigkeit wird ebenso beim Casson-Modell berücksichtigt und findet besonders im Bereich der Schokoladencharakterisierung häufig Anwendung. Ein Modell, das sowohl eine Fließgrenze, eine Scherratenabhängigkeit der Scherviskosität als auch eine High-Shear-Viskosität berücksichtigt, ist das Windhab-Modell. Materialien, die eine Nullscherviskosität und eine Scherratenabhängigkeit der Scherviskosität zeigen, können durch das Cross-Modell beschrieben werden. Das Krieger-Dougherty findet Anwendungen, wenn auch die maximale Packungsdichte und intrinsische Viskosität von Suspensionen betrachtet werden [Krieger 1959, Windhab 2002].

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

### Rheologische Messungen von Dispersionen und Anwendungsbeispiele

Rheologische Messungen können beispielsweise auf Rotationsrheometern oder Hochdruck-Kapillar-Rheometern durchgeführt werden. Während Rotationsrheometer (siehe Abbildung 8 links) besonders für die Charakterisierung bei kleinen und mittleren Scherraten geeignet sind und somit auch ein Charakterisieren der Ruhestruktur ermöglichen, eignen sich Hochdruck-Kapillar-Rheometer (siehe Abbildung 8 rechts) für den Bereich mittlerer und hoher Scherraten und somit besonders zum Abbilden von Prozessströmungen.

Beim Durchführen absoluter rheologischer Messungen muss eine rheometrische Strömung gegeben sein. Diese ist folgendermaßen charakterisiert:

- Voll ausgebildete, laminaire, gleichmäßige und isotherme Strömung und uniaxiale Geschwindigkeit
- Kein Wandgleiten
- Inkompressibles Fluid

Insofern diese Bedingungen nicht gegeben sind, kann durch die Auswahl geeigneter Messgeometrien und Messparameter entgegengewirkt werden oder Korrekturen angewendet werden.

Typische Messgeometrien (Abbildung 9) für

Rotationsrheometer sind:

- Platte-Platte-Messgeometrie oder Parallele-Platten-Messgeometrien
- Kegel-Platte-Messgeometrien
- Konzentrische-Zylinder-Messgeometrien

Platte-Platte-Messgeometrien oder Parallele-Platten-Messgeometrien bestehen aus einer unteren Platte, auf die die Probe aufgegeben wird, und einer oberen Platte, welche mit dem Antrieb des Rheometers verbunden ist, und die parallel zur unteren Platte ausgerichtet ist. Die Dimensionen der Messgeometrie sind bekannt (Plattendurchmesser, Höhe des Messspalts) und somit kann bei einer Messung von den Messgrößen Drehmoment beziehungsweise Winkelauslenkung auf rheologische Größen geschlossen werden. Der Messspalt kann variiert werden.

Bei Kegel-Platte-Messgeometrien wird im Unterschied zu Platte-Platte-Messgeometrien eine kegelförmige obere Messgeometrie verwendet. Der Kegelwinkel ist hierbei so klein gewählt, dass über den gesamten Messspalt eine konstante Scherrate entsteht. Die Kegelspitze des Messkegels ist typischerweise abgenommen, um keine Reibung zwischen dem Kegel und der Platte zu generieren. Die Dimensionen der Messgeometrie sind bekannt und der Messspalt wird typischerweise nicht verändert.

Konzentrische-Zylinder-Messgeometrien bestehen aus



8 Rotationsrheometer (links) und Hochdruck-Kapillarrheometer (rechts).

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

einem Becher, in den die Probe eingefüllt wird (Außenzylinder) und einem Innenzylinder, welcher mit dem Rotor des Rheometers verbunden ist. Die Dimensionen der beiden Zylinder sind so gewählt, dass sich eine rheometrische Strömung ausprägen kann. Durch die Wahl unterschiedlich großer Innen- und Außenzylinder werden verschiedene Messspalte ermöglicht.

Beim Charakterisieren von Dispersionen sind besonders folgende Aspekte zu berücksichtigen, welche auch mögliche Ursachen für Messfehler darstellen:

- Sedimentation
- Wandgleiten
- Schererwärmung und Strömungsabriss
- Spaltentleerung, Sekundärströmungen und Turbulenzen
- Steady-State und Zeitverhalten (Historie berücksichtigen)
- Partikelgröße und Messspalt

Das rheologische Verhalten von Dispersionen wird durch Sedimentation beeinflusst. Es sollte daher abgeschätzt werden, ob die stattfindende Sedimentation für die Messung relevant ist. Neben einer visuellen Beurteilung des Sedimentationsverhalten kann auch durch Abschätzen der Stokeschen Sedimentationsgeschwindigkeit bewertet werden, ob die Messung durch Sedimentation beeinflusst wird. Mögliche Auswege sind ein Verkürzen der Messdauer auf einen Zeitraum, in dem die Sedimentation kein relevantes Ausmaß annimmt oder die Wahl von Relativmessgeometrien, die beispielsweise der Sedimentation von Partikeln entgegenwirken.

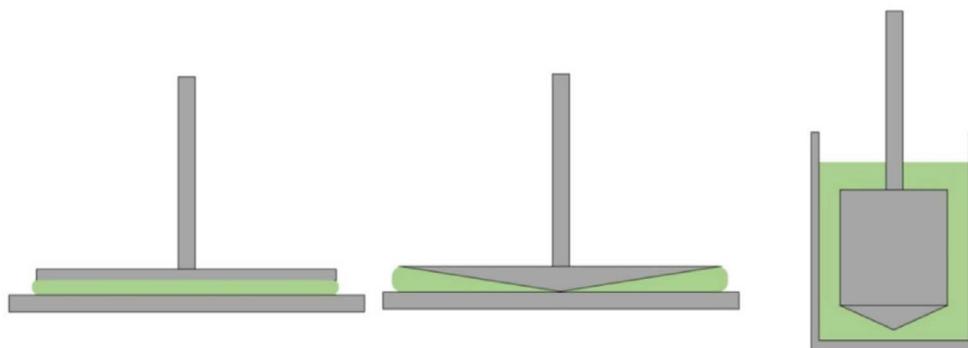
Dispersionen können Wandgleiten zeigen. Eine

Überprüfung, ob Wandgleiten vorliegt, kann durchgeführt werden, indem die gleiche Probe mit unterschiedlichem Messspalt untersucht wird. Unterscheiden sich die Messergebnisse, ist dies ein Hinweis auf Wandgleiten. Apparativ kann Wandgleiten entgegengewirkt werden, indem Messgeometrien mit angerauter (zum Beispiel durch Sandstrahlen) oder strukturierter Oberfläche verwendet werden. Das Wandgleiten kann auch mathematisch korrigiert werden.

Durch das Scheren der Probe wird Leistung in diese eingetragen, was eine Erhöhung der Probentemperatur zur Folge haben kann. Dieser Effekt wird als Schererwärmung bezeichnet. Es kann rechnerisch abgeschätzt werden, ob für die gewählten Messbedingungen Schererwärmung zu erwarten ist. Insbesondere Proben mit hoher Feststoffvolumenkonzentration neigen zur Schererwärmung, da lokal zwischen Partikeln sehr hohe Scherraten auftreten können. Bei sehr hohen Feststoffvolumenkonzentrationen kann es zudem passieren, dass ein Strömungsabriss innerhalb der Probe stattfindet.

Bei hohen Scherraten können Messartefakte entstehen. Dies betrifft insbesondere die Ausbildungen von Sekundärströmungen und Turbulenzen und hat zur Folge, dass die gemessenen Scherviskositäten überschätzt werden. Besonders bei Platte-Platte- sowie bei Kegel-Platte-Messgeometrien in Verbindung mit hohen Scherraten kann es zur Spaltentleerung kommen. Ein Hinweis hierfür ist ein Abfall der Scherviskosität bei höheren Scherraten. Ob eine Spaltentleerung stattgefunden hat, kann visuell überprüft werden. Gegebenenfalls muss eine alternative Messgeometrie gewählt werden oder die Messbedingungen angepasst werden.

Während im obenstehenden Abschnitt mögliche Effekte



9 Typische Messgeometrien für Rotationsrheometer

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

bei hohen Scherraten beschrieben wurden, gilt ein besonderes Augenmerk bei geringen Scherraten oder bei dem Charakterisieren von Ruhestuktur dem zeitlichen Verlauf und der Probenhistorie: Gerade bei kleinen Scherraten oder Scherdeformationen benötigt das Material mehr Zeit, bis eine Strömung ausgebildet ist, welche sich zeitlich nicht mehr verändert. Dieser Zustand ist als "steady-state" bekannt und kann durch Zeitversuche untersucht werden oder durch das Rheometer festgestellt werden. Ebenso ist unter den eben genannten Messbedingungen zu berücksichtigen, dass die Probenhistorie, beispielsweise durch das Homogenisieren von Proben vor dem Messen, das Materialverhalten beeinflusst. Insofern Einflüssen der Probenhistorie vorgebeugt werden soll oder zumindest eine Vereinheitlichung zwischen unterschiedlichen Proben gewährleistet sein soll, kann ein Vorscherehen durchgeführt werden und ausreichend lange Wartephasen nach dem Aufbringen der Probe auf das Rheometer sollten eingehalten werden. Eine Wartephase nach dem Aufbringen der Probe ist zudem vorteilhaft für eine homogene Temperierung der Probe.

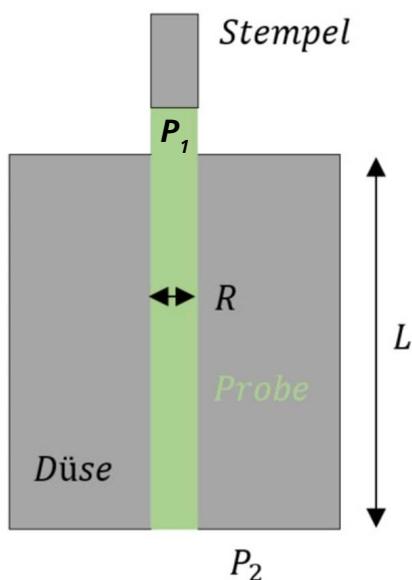
Bei der Wahl des Messspalts muss die Partikelgröße berücksichtigt werden. Es wird grundsätzlich empfohlen, dass der Messspalt mindestens 10-mal größer ist als die größte Partikelgröße, welche in der Probe vorkommt.

Für rheologische Messungen bei mittleren bis hin zu sehr hohen Scherraten können insbesondere Hochdruck-Kapillar-Rheometer verwendet werden (siehe Abb. 8). In

Abbildung 10 ist das Messprinzip eines Hochdruck-Kapillar-Rheometers dargestellt. Ein Probenvolumen mit einem Stempel mit bekannter Geschwindigkeit durch eine Düse mit bekannten Dimensionen (Länge, Radius) bewegt. Der Druck am Düseneingang wird über die Druckdifferenz zwischen Düseneingang und Düsenausgang (Atmosphärendruck) gemessen. Für Newtonsche Flüssigkeiten können mittels der Hagen-Poiseuille-Gleichung Scherrate und Schubspannung berechnet werden. Entsprechend der realen Bedingungen müssen ergänzend Korrekturen durchgeführt werden, wie beispielsweise die Korrektur des Düsen-Eingangs-Drucks (Bagley-Korrektur), Scherratenkorrektur für nicht-Newtonsche Proben (Rabinowitsch-Korrektur), Wandgleiten (Mooney-Korrektur) oder Korrekturen beim Untersuchen niedrigviskoser Proben in kleinen Düsen (Hagenbach-Korrektur).

Rheologische Messungen werden allgemein so gestaltet, dass sie für die jeweilige Applikation relevante Aussagen ermöglichen. Das bedeutet, dass die Messbedingungen so gewählt werden, dass die Temperatur der realen Anwendung entspricht oder aber Schubspannung beziehungsweise Scherrate so gewählt werden, dass sie dem realen Prozess entsprechen (siehe Tabelle 2). Während Lagerungs- und Sedimentationsverhalten meist bei geringsten Deformationen beziehungsweise Scherraten untersucht wird, sind für viele prozesstechnische Fragestellungen größere Deformationen beziehungsweise Scherraten relevant.

Im Folgenden werden beispielhaft



10 Messprinzip eines Hochdruck-Kapillar-Rheometers

Tabelle 2 Scherratenbereiche für ausgewählte Applikationen

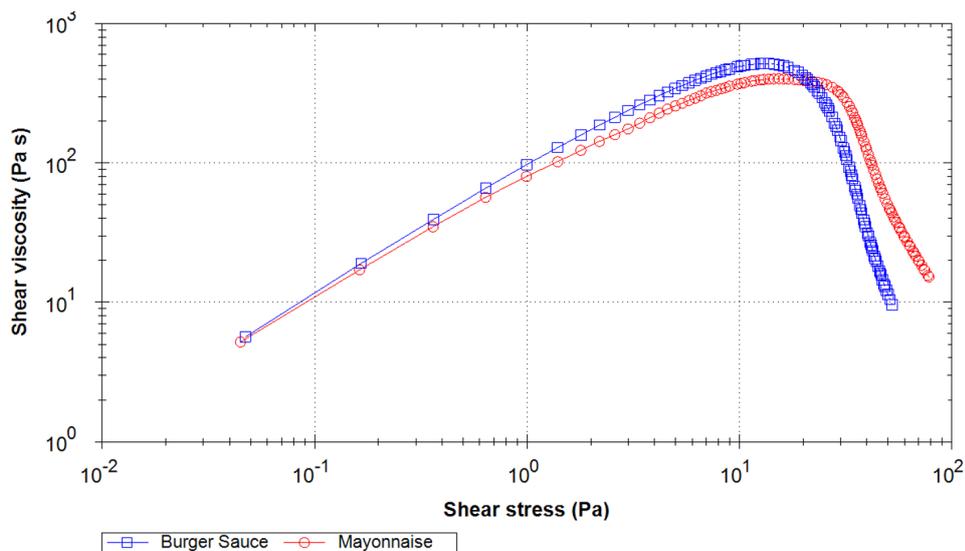
Applikation	Scherratenbereich
Sedimentation	$0,000001 \text{ s}^{-1} - 0,001 \text{ s}^{-1}$
Dispergieren	$10 \text{ s}^{-1} - 1000 \text{ s}^{-1}$
Rohrströmung $P_1$	$1 \text{ s}^{-1} - 1000 \text{ s}^{-1}$
Nasszerkleinern auf einer Rührwerkskugelmühle	$10 \text{ s}^{-1} - 1000 \text{ s}^{-1}$
Food oral processing	$50 \text{ s}^{-1}$ [Chojnicka-Paszun 2009]

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

Applikationsmessungen für Emulsionen und Suspensionen beschrieben. Emulsionen wie Mayonnaise oder Saucen erfordern ein bestimmtes rheologisches Verhalten, beispielsweise bei der Lebensmittelzubereitung. So soll eine Mayonnaise auf den Pommes Frites platziert bleiben und nicht an diesen herunterlaufen. Eine Sauce, die als Dip verwendet werden soll, soll nicht beliebig weit über den Teller verlaufen. Das Konzept der Fließgrenze kann helfen, um Produkte entsprechend so zu gestalten, dass sie die geforderten Anforderungen erfüllen. Eine Messmethode zum Bestimmen der Fließgrenze ist das kontinuierliche Erhöhen der auf die Probe aufgetragene Schubspannung. Solange die Struktur des Materials erhalten bleibt und das Material weitestgehend festkörperartiges Verhalten aufweist, ist ein Anstieg der gemessenen Scherviskosität in Abhängigkeit der aufgetragenen

Schubspannung zu sehen. Sobald die Struktur zerstört ist und das Material zu fließen beginnt, ist ein Abfall der Scherviskosität mit steigender Schubspannung zu beobachten (siehe Abbildung 11).

Suspensionen wie beispielsweise Wandfarbe, die nach dem Auftragen noch etwas verlaufen muss, um eine möglichst ebene Oberfläche zu generieren, bringen häufig die messtechnische Herausforderung der Sedimentation mit sich. Sedimentation kann man begegnen, in dem man beispielsweise die Messzeit so kurz wählt, dass Sedimentation vernachlässigbar ist oder indem man dispergierte Partikel in Schwebelage hält. Für den zuletzt genannten Ansatz eignen sich Relativgeometrien wie die in Abbildung 12 gezeigte Paddel-Geometrie mit zwei Flügelreihen.

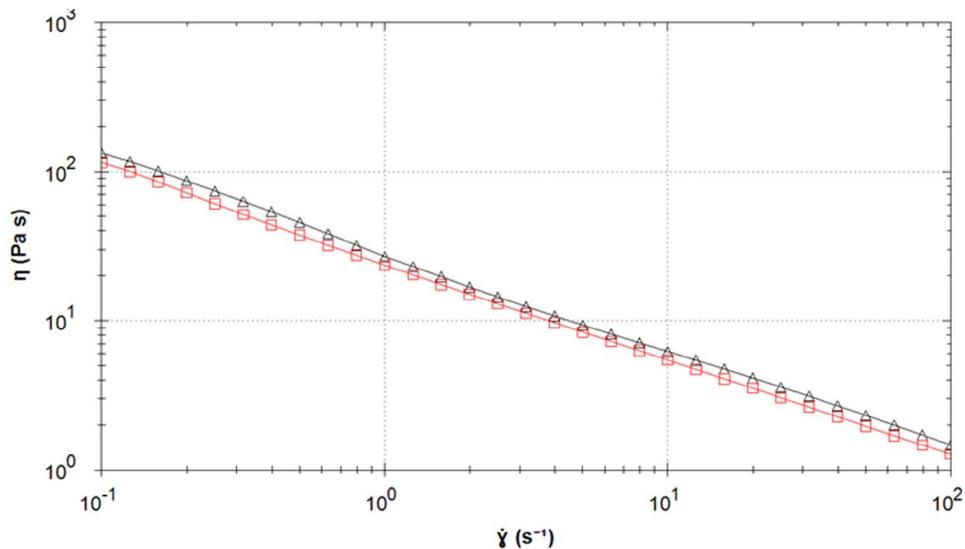


11 Messung der Fließgrenze für Burger Sauce und Mayonnaise



12 Paddel-Geometrie mit zwei Flügelreihen wie verwendet in [Strasser]

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen



**13** Viskositätskurve für eine Wandfarbenprobe, gemessen mit einer Kegel-Platte-Messgeometrie (rote Kurve) sowie mit der Paddel-Geometrie mit zwei Flügelreihen (schwarze Kurve)

Durch die Bewegung der Paddle-Geometrie und somit auch der Flügelreihen kann einerseits Sedimentation entgegengewirkt werden und darüber hinaus besteht die Möglichkeit, durch das Bestimmen von Messgeometrie-konstanten trotz der Verwendung einer Relativgeometrie absolute Messwerte zu erhalten [Duffy 2015]. Eine Viskositätskurve für die gleiche Wandfarben-Probe nach Anwendung der entsprechenden Korrektur ist in Abbildung 13 gezeigt.

### Zusammenfassung und Ausblick

Diese Ausführungen ermöglichen einen Einblick in die Rheologie disperser Systeme. Es sei nochmals herausgestellt, dass dieser Text keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Weitere rheologische Untersuchungen wie beispielsweise Grenzflächenrheologie oder Untersuchung von Normalspannungsdifferenzen oder auch die Nutzung von Rotationsrheometern für die tribologische Charakterisierung sind mögliche Ansätze, um Material- und Systemverhalten weiter zu verstehen. Insbesondere für die Untersuchung von Prozessströmungen und damit einhergehend höhere Scherraten sind Hochdruck-Kapillar-Rheometer von Interesse.

### Literaturverzeichnis

[1] Afoakwa 2008: E. A. Afoakwa, A. Paterson, and Fowl. Effects of Particle Size Distribution and Composition on Rheological Properties of Dark Chocolate. *European Food Research and Technology*, 2008.

[2] Afoakwa 2010: E. A. Afoakwa. *Chocolate Science and Technology*. John Wiley & Sons Ltd, 2010.

[3] Barnes 1989: H. Barnes, J. Hutton, and K. Walters. *An Introduction to Rheology*. Elsevier, 1989.

[4] Beckett 2008: S. T. Beckett. *The Science of Chocolate*. RSC Publishing, 2008.

[5] Braun 2010: *From Coarse to Smooth - A Review of Grinding Technologies*. *The Manufacturing Confectioner*, 2010.

[6] Chevalley 1994: J. Chevalley. *Chocolate flow properties*. In S. Beckett, editor, *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, pages 139-155. Springer USA, 1994.

[7] Chojnicka-Paszun 2009: Agnieszka Chojnicka-Paszun. *Tribology and sensory attributes of food dispersions*. PhD thesis. Universiteit Utrecht, 2009.

[8] Chong 1971: J. S. Chong, E. B. Christiansen, and A. D. Baer. *Rheology of Concentrated Suspensions*.

[9] Clarke 1967: B. Clarke. *Rheology of Coarse Settling Suspensions*. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 1967.

[10] Duffy 2015: John J. Duffy, Adrian J. Hill, Shona H. Murphy. *Simple Method for Determining Stress and Strain Constants for Non-standard Measuring Systems on a Rotational Rheometer*. *Applied Rheology*, 2015.

[11] Farris 1968: R. J. Farris. *Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data*. *Transactions of The Society of Rheology*, 1968.

[12] Genovese 2007: D. B. Genovese, J. E. Lozano, and M. A. Rao. *The Rheology of Colloidal and Noncolloidal Food Dispersions*. *Journal of Food Science*, 2007.

## Einführung in die Rheologie von Dispersionen

- [13] Genovese 2012: D. B. Genovese. Shear Rheology of Hard-sphere, Dispersed, and Aggregated Suspensions, and Filler-matrix Composites. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012.
- [14] Johansson 1992: D. Johansson and B. Bergenstahl. The Influence of Food Emulsifiers on Fat and Sugar Dispersions in Oils. II. Rheology, Colloidal Forces. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1992.
- [15] Karnjanolarn 2006: R. Karnjanolarn and K. McCarthy. Rheology of Different Formulations of Milk Chocolate and the Effect on Coating Thickness. *Journal of Texture Studies*, 2006.
- [16] Krieger 1959: I. M. Krieger and T. J. Dougherty. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of The Society of Rheology*, 1959.
- [17] Larson 1999: R. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Topics in Chemical Engineering, 1999.
- [18] Liang 2007: Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, and V. Starov. Interaction Forces Between Colloidal Particles in Liquid: Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007.
- [19] Marti 2004: Irene Marti, *Dairy Fibre Powders – Processing and Application as Rheology Modifiers in Confectionery Systems*. PhD Thesis. ETH Zurich. 2004.
- [20] Mewis 2012: J. Mewis and N. Wagner. *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge University Press, 2012.
- [21] Mongia 2000: G. Mongia and G. R. Ziegler. The Role of Particle Size Distribution of Suspended Solids in Defining the Flow Properties of Milk Chocolate. *International Journal of Food Properties*, 2000.
- [22] Mueller 2010: S. Mueller, E. W. Llewellyn, and H. M. Mader. *The Rheology of Suspensions of Solid Particles*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010.
- [23] Powell 1991: R. L. Powell. Rheology of Suspensions of Rodlike Particles. *Journal of Statistical Physics*, 1991.
- [24] Servais 2002: C. Servais, R. Jones, and I. Roberts. The Influence of Particle Size Distribution on the Processing of Food. *Journal of Food Engineering*, 2002.
- [25] Stickel 2005: J. Stickel and R. Powell. Fluid Mechanics and Rheology of Dense Suspensions. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2005.
- [26] Strasser 2021: Claire Strasser and Senol Gezgin. How to Measure Viscosity Despite Sedimentation: Twin Dispersion Paddle. Application Note. NETZSCH-Gerätebau GmbH, 2021.
- [27] Strasser 2022: Claire Strasser. Why Do You Hit the End of Your Ketchup Bottle? Yield Stress Analysis. Application Note. NETZSCH-Gerätebau GmbH, 2022.
- [28] Switzer 2002: Leonhard H. Swither. *Simulating Systems of Flexible Fibers*. PhD Thesis. University of Wisconsin-Madison, 2002.
- [28] Switzer 2003: L. H. Switzer and D. J. Klingenberg. Rheology of Sheared Flexible Fiber Suspensions via Fiber-level Simulations. *Journal of Rheology*, 2003.
- [31] Windhab 2002: E. Windhab. Fluid Immobilization - A Structure-related Key Mechanism for the Viscous Flow Behavior of Concentrated Suspension Systems. *Applied Rheology*, 2000.
- [32] Zhou 1995: J. Z. Q. Zhou, P. H. T. Uhlherr, and F. T. Luo. Yield Stress and Maximum Packing Fraction of Concentrated Suspensions. *Rheologica Acta*, 1995.