

APPLICATION NOTE

Weiche Proben/Komplexe Fluide – Rheometrie

Einzigartige Funktion für einfachere rheologische Messungen: Der Klirrfaktor

Claire Strasser, Applications Laboratory Selb, und Torsten Remmler, Sales and Applications Rheometry

Einleitung

Oszillationsmessungen, wie sie mit dem Rotationsrheometer Kinexus durchgeführt werden können, dienen der Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften von weichen Feststoffen wie beispielsweise Gelen oder Pasten sowie komplexen Fluiden wie Polymeren, Emulsionen oder Suspensionen. Bei diesen Experimenten wird eine sinusförmige Scherverformung (dehnungsge- regelt) oder Schubspannung (spannungsge- regelt) aufgebracht und anschließend die Reaktion des Materials analysiert.

Die wichtigsten Parameter sind:

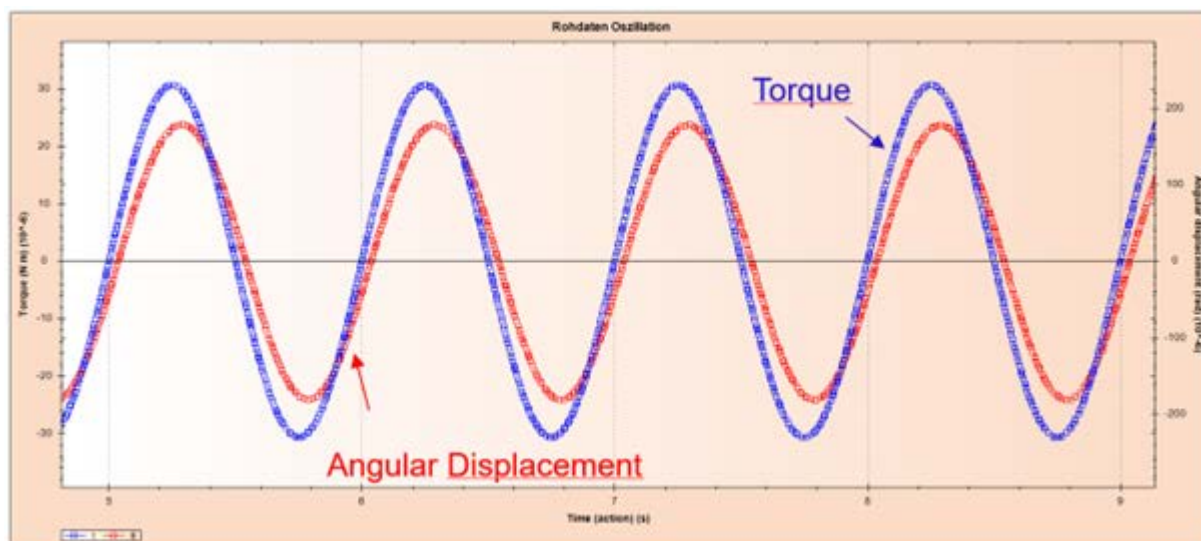
- Speicherschubmodul (G'): gibt Auskunft über das "fest- stoffähnliche" Verhalten eines Materials.
- Verlustschubmodul (G''): bezieht sich auf das "flüssig- keitsähnliche" Verhalten eines Materials

- Phasenwinkel (δ): gibt die Verzögerung zwischen Schubspannung und Dehnung an und erleichtert so die Einordnung des Materialverhaltens als feststoff- ($\delta \approx 0^\circ$) oder flüssigkeitsähnlich ($\delta \approx 90^\circ$).

Amplitudensweep: Bestimmung des LVR (des linear- viskoelastischen Bereichs)

Oszillationsmessungen werden in der Regel im linearen viskoelastischen Bereich (LVR) durchgeführt, in dem die Materialstruktur durch die aufgebrachte Verformung nicht beeinflusst wird. Der LVR wird mittels Amplitudensweep bestimmt. Dabei wird die maximale Verformungs- amplitude ermittelt, die bei einer definierten Frequenz und Temperatur verwendet werden kann, ohne dass es zu einem Zusammenbruch der Materialstruktur kommt.

Innerhalb des LVR sind die Eingangs- und Ausgangs- schwingungsfrequenzen gleich (siehe Abbildung 1).



- 1 Eingangssignal (Winkelauslenkung, rot) und Ausgangssignal (Drehmoment, blau) innerhalb des linearen Bereichs. Beide Signale haben die gleiche Frequenz.

APPLICATIONNOTE Einzigartige Funktion für einfachere rheologische Messungen: Der Klirrfaktor

Im Gegensatz dazu führt eine Anregung mit sinusförmigen Schubwellen außerhalb des LVR zu einer nicht sinusförmigen Antwort (siehe Abbildung 2). Die Eingangsschwingung (z. B. mit einer Grundfrequenz von 1 Hz) zerfällt in Schwingungen mit unterschiedlichen harmonischen Frequenzen (siehe Abbildung 3).

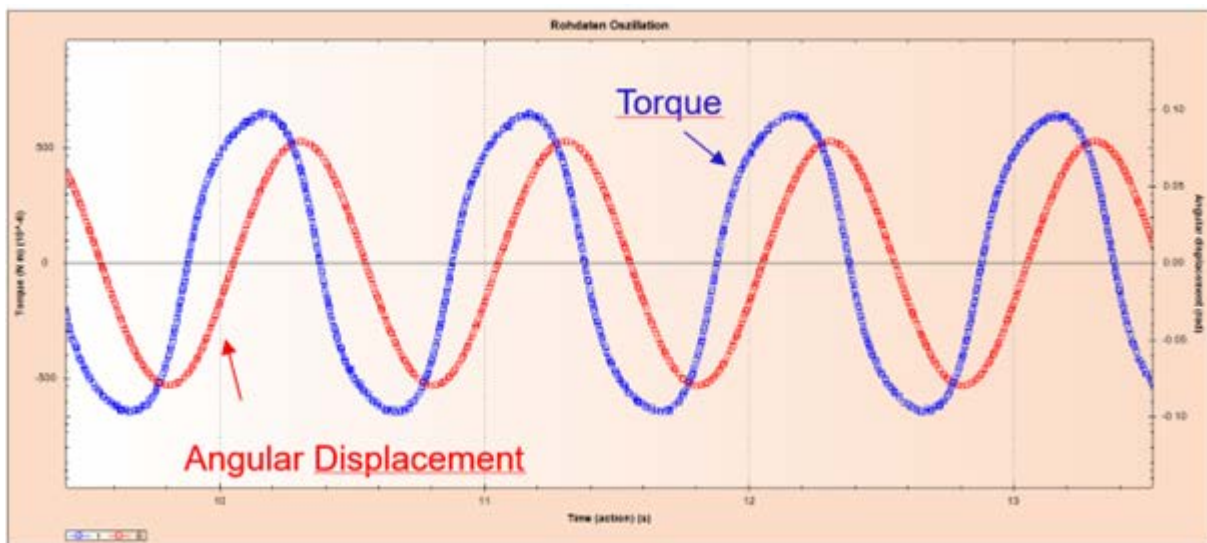
Ein Klirrfaktor von 0 % bedeutet eine perfekte Linearität des Signals. In der Kinexus-Mess- und Auswertungssoftware rSpace kann dieser zur Überprüfung der Richtigkeit der Oszillationsdaten herangezogen werden.

Der Klirrfaktor (engl. Harmonic Distortion) ist wie folgt definiert:

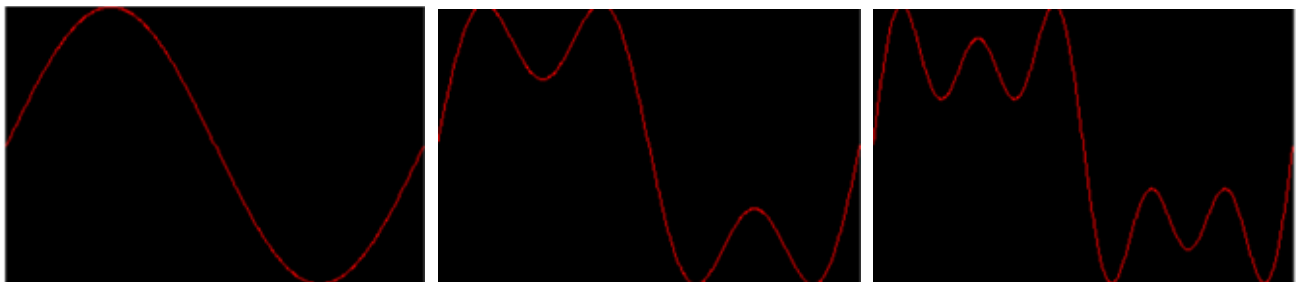
$$\text{Harmonic Distortion HD [\%]} = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} I_n}{I_1} \cdot 100\%$$

I_1 : Amplitude der Eingangsfrequenz

I_n : Amplitude der n-ten harmonischen Komponente der Schwingungsantwort



- 2 Eingangssignal (Winkelauslenkung, rot) und Ausgangssignal (Drehmoment, blau) außerhalb des linearen Bereichs. Das Antwortsignal enthält harmonische Frequenzen.



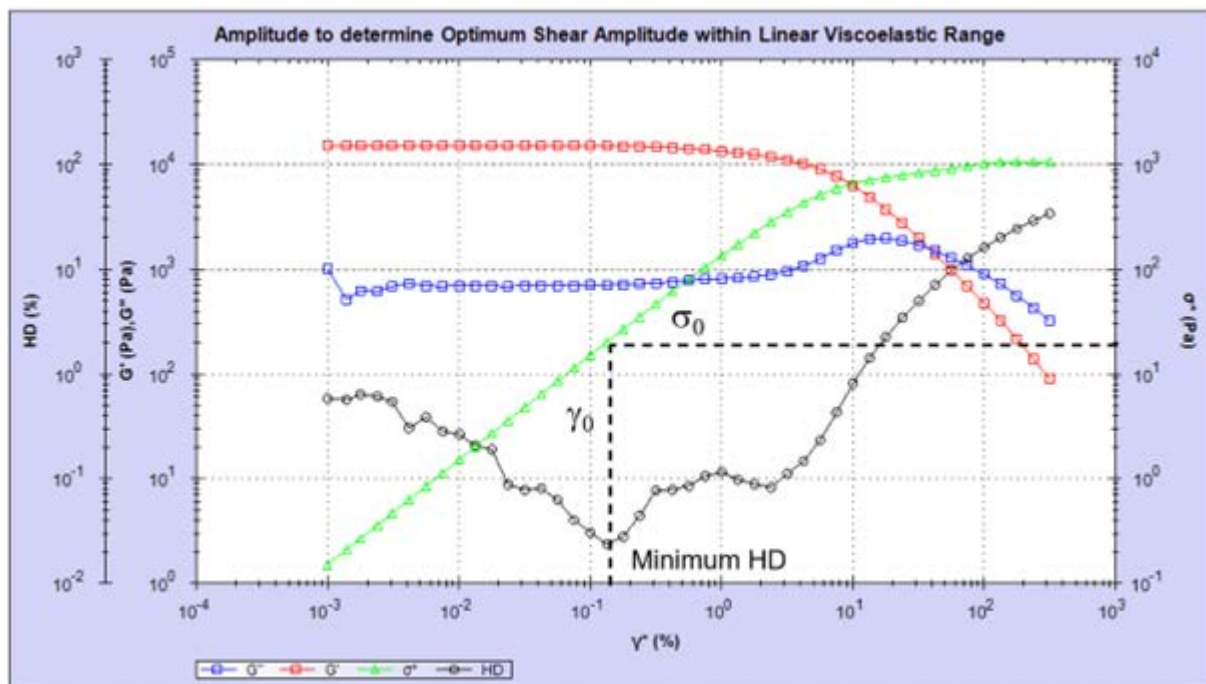
- 3 Eingangssignal mit einer Frequenz von 1 Hz (links) und resultierende harmonische Frequenzen außerhalb des linearen Bereichs (Mitte und rechts).

Minimaler Klirrfaktor (HD) = Bestes Signal-Rausch-Verhältnis

Ein Beispiel ist in Abbildung 4 dargestellt: Die Kurven des elastischen Schubmoduls (G' , rot), des viskosen Schubmoduls (G'' , blau), der Amplitude der Schubspannung (σ , grün) und der Klirrfaktor (HD, schwarz) während eines Amplitudensweeps. Die bei minimalem Klirrfaktor gemessene Schubspannung γ entspricht der Verformung für ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis. Dieser Wert kann für die folgenden oszillierenden Messungen (Frequenzsweep, Temperatursweep usw.) verwendet werden.

Klirrfaktor zur Überprüfung der Linearität bei Temperatur- oder Frequenzrampen

Der lineare viskoelastische Bereich (LVR) hängt von den Messbedingungen, wie beispielsweise Frequenz und Temperatur, ab. Bei einem Amplitudensweep werden diese Parameter konstant gehalten, um die geeignete Dehnung innerhalb des LVR zu bestimmen. Bei einem Frequenzsweep variiert die Frequenz jedoch während des gesamten Tests, wodurch sich der LVR entsprechend ändern kann. Um sicherzustellen, dass das Material über den gesamten Frequenzbereich innerhalb des LVR bleibt, kann das Signal der harmonischen Verzerrung als Indikator für das lineare Verhalten aufgezeichnet werden.



4 Bestimmung der Amplitude für das beste Signal-Rausch-Verhältnis in der rSpace-Software

Fazit

Der Klirrfaktor ist ein entscheidendes Signal, um festzustellen, ob Oszillationsmessungen im linearen viskoelastischen Bereich durchgeführt wurden. Dies betrifft sowohl den Polymerbereich als auch den Lebensmittel- und Pharmabereich.

- **Thermoplaste:** Hier ist die Bestimmung des LVR entscheidend, um bei Frequenz- oder Temperatursweeps nur die intrinsischen Materialeigenschaften von Polymeren und Kunststoffen zu erfassen. Werden Messungen außerhalb des LVR durchgeführt, können zusätzliche strukturelle Änderungen wie Kettenorientierung, Entflechtungen oder sogar Schäden am Polymernetzwerk auftreten. Dies würde zu verzerrten Messdaten führen und die Auswertung von Verarbeitungs- oder Alterungsstudien unzuverlässig machen.
- **Duomere, Beschichtungen und Klebstoffe:** Diese enthalten oft empfindliche Netzwerke aus Polymeren oder Füllstoffen, die unter übermäßiger Belastung zerstört werden können. Wird der LVR nicht berücksichtigt, erscheinen die Materialien entweder zu weich oder zu hart. Das kann zu falschen Entscheidungen bei der Anwendungs- und Prozessgestaltung führen, beispielsweise zu falschen Viskositätsfenstern für die Anwendung oder ungenauen Vorhersagen der Klebkraft.
- **Lebensmittel (z.B. Gele, Emulsionen, streichfähige Fette):** Hier ist es besonders wichtig, die empfindliche Mikrostruktur (z. B. Emulsionsnetzwerke, Proteingele, Fettkristalle) nicht durch übermäßige Scherung zu zerstören. Messungen außerhalb des LVR könnten beispielsweise ein Gel aufbrechen oder Fettkristalle neu anordnen. Dadurch erscheint die Textur „künstlich“ weicher als sie tatsächlich ist. Dies hätte direkte Konsequenzen für die Produktentwicklung und Qualitätskontrolle, da Stabilität, Mundgefühl oder Streichfähigkeit falsch eingeschätzt würden.

- **Pharmazeutische Formulierungen (z.B. Cremes, Pasten, Suspensionen):** Auch hier ist die strukturelle Integrität von entscheidender Bedeutung, insbesondere bei der Beurteilung der Lagerstabilität oder der Freisetzung von Wirkstoffen. Werden Messungen außerhalb des LVR durchgeführt, könnte die Scherung die Partikel- oder Trägerstrukturen verändern. Dies würde zu einer Fehleinschätzung der Fließ- und Anwendungseigenschaften führen. Im schlimmsten Fall könnte dies Auswirkungen auf die Wirksamkeit oder die Patientensicherheit haben.

Der Klirrfaktor stellt sicher, dass rheologische Untersuchungen in einem Bereich durchgeführt werden, in dem die Materialstruktur intakt bleibt. Dadurch wird verhindert, dass die Messung das Ergebnis verfälscht – eine Voraussetzung für zuverlässige, vergleichbare und praxisrelevante Daten.