

V Rheologische Grundlagen und Relevanz in der kosmetischen Industrie

BERNHARD HOCHSTEIN

KIT Campus Süd, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik

RÜDIGER BRUMMER

Beiersdorf AG, Hamburg

1	Einleitung	89
2	Rheologische Grundlagen	90
3	Messung rheologischer Eigenschaften	95
3.1	Viskosimeter	95
3.2	Rheometer	96
3.2.1	Kapillarrheometer	96
3.2.2	Rotationsrheometer	97
3.3	In- und Online-Rheometrie	98
4	Rheologische Messungen an Emulsionen, Beispiele rheologischen Verhaltens	98
4.1	Stetige Scherung	98
4.2	Schwingungsrheologie	100
4.2.1	Linear viskoelastischer Bereich	102
4.2.2	Vergleich der Viskositätsfunktionen aus stetiger und oszillatorischer Scherung	103
5	Untersuchung der Stabilität von Emulsionen mittels Schwingungsrheologie	104
6	Kalibrierüberprüfung	105
6.1	Viskositätsstandards (Standardöle)	105
6.2	Typische Viskositätsdaten	105
6.3	Stationäre Messungen mit den Standardölen	106
6.4	Kalibrierüberprüfung für Oszillationsmessungen	107
6.5	Die Temperaturrelevanz	108
7	Symbolverzeichnis	108
8	Weiterführende Literatur	109

1 Einleitung

Emulsionen sind fließfähige, disperse, in der Regel thermodynamisch instabile Systeme. Ihr struktureller Aufbau, die Wechselwirkungen zwischen den Phasen, die Eigenschaften ihrer Bestandteile, nicht zuletzt ihre Stabilität gegen mechanische und thermische Beanspruchung sowie ihre Verarbeitungseigenschaften spiegeln sich in ihren rheologischen Eigenschaften wider. Ebenso lässt sich – wichtig bei kosmetischen Emulsionen – das Hautgefühl mit rheologischen Größen korrelieren

(weitere Beispiele siehe Tab. 1). Deshalb ist die rheologische Charakterisierung von Emulsionen von grundlegender Bedeutung für alle Industrien, die sich mit Emulsionen beschäftigen. Grundsätzlich findet die Rheologie heute Anwendung

- in der Forschung und Entwicklung,
- im Qualitätsmanagement sowie
- in der Prozesssteuerung und Prozesskontrolle.

Das rheologische Verhalten von Emulsionen ist komplex. Ihr Verhalten ist nicht allein durch eine Viskosität zu beschreiben. Sie sind in aller Regel nicht-newtonisch, d. h. die Viskosität kann scherratenabhängig sein, sie besitzen häufig eine Fließgrenze sowie ein zeitabhängiges Verhalten (Thixotropie). In der Regel haben Emulsionen zudem neben viskosen auch elastische Eigenschaften und ein „Gedächtnis“; vorangegangene Beanspruchungen wirken sich somit auf ihre momentanen Fließeigenschaften aus.

Die reproduzierbare, korrekte Bestimmung rheologischer Daten von Emulsionen ist daher anspruchsvoll und es erfordert gründliche Überlegungen bezüglich des einzusetzenden Messgerätes und des Messverfahrens. Einfache Viskosimeter, wie das Kugelfallviskosimeter, die eine Vorgabe der Schergeschwindigkeit (oder der Schubspannung) nicht erlauben, sind dafür ungeeignet. Ebenso Geräte die aufgrund ihrer Messgeometrie die Emulsionen schädigen.

2 Rheologische Grundlagen

Die am häufigsten betrachtete rheologische Größe ist die (dynamische) Viskosität η . Die kinematische Viskosität, die häufig in der Chemie verwendet wird, ist die dynamische Viskosität dividiert

Tab. 1 Anwendungsgebiete und rheologisch charakterisierbare Produktmerkmale

Anwendungsgebiet	Kritische Produktmerkmale	
Polymere: Thermo- plaste, Duroplaste, Elastomere	<ul style="list-style-type: none"> - Verarbeitungs- und Einsatzverhalten - Struktur (MW, MWD) - Wirkung von Füllstoffen, Schmelzfluß, ... - Gelpunkt (Zeit/Temperatur) - Aushärteprofil und -kinetik - Vernetzungsdichte 	<ul style="list-style-type: none"> - Erkennung wieder aufbereiteter Thermoplaste - Vernetzungsdichte - Mischverhalten - Haft- und Abnutzungsverhalten von Reifen
Klebstoffe	<ul style="list-style-type: none"> - Haft- und Abziehverhalten 	
Tinten, Farben und Lacke	<ul style="list-style-type: none"> - Lagerbeständigkeit - Fließfähigkeit - Verarbeitbarkeit 	<ul style="list-style-type: none"> - Nasenbildung - Neigung zum Spritzen
Pulverbeschichtungen	<ul style="list-style-type: none"> - Fließfähigkeit 	
Lebensmittel, Arznei- mittel und kosmeti- sche Produkte	<ul style="list-style-type: none"> - Lagerbeständigkeit - Neigung zur Phasentrennung - Gelatinisierung 	<ul style="list-style-type: none"> - Konsistenz-Gieß- und Pumpverhalten - Gefühl beim Auftragen auf die Haut
Keramik, Aufschläm- mungen	<ul style="list-style-type: none"> - Lagerbeständigkeit - Gieß- und Pumpverhalten 	<ul style="list-style-type: none"> - Schlickerguß, Gussverhalten - Extrudierbarkeit
Öle, Fette und Schmiermittel	<ul style="list-style-type: none"> - Gieß- und Pumpverhalten - Wirkung von Additiven 	<ul style="list-style-type: none"> - Zusammensetzung und Struktur - Misch- und Schmierverhalten

durch die Dichte. Die dynamische Viskosität, im Folgenden nur noch mit Viskosität bezeichnet, beschreibt die „Zähigkeit“ eines Stoffes oder seinen „Widerstand“ gegen Fließen. Abbildung 1 zeigt das so genannte Zweiplattenmodell mit Hilfe dessen die Viskosität veranschaulicht werden kann. Dabei handelt es sich um zwei zueinander planparallele Platten zwischen denen die Flüssigkeit durch eine Relativbewegung zwischen den beiden Platten geschert wird.

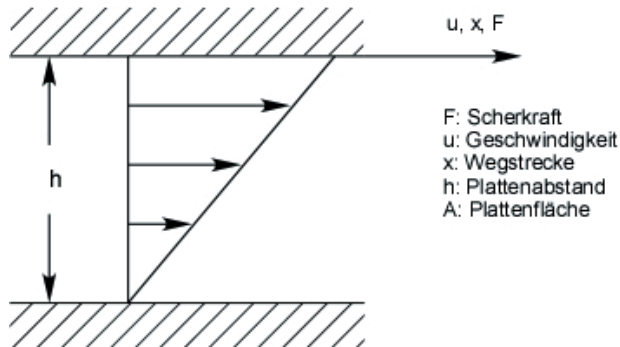


Abb. 1 Scherung eines Fluids im Zweiplattenmodell

Die notwendige Kraft für eine Scherung zwischen den Platten wird umso größer, je größer die Platten, je enger der Spalt und je größer die Relativbewegung zwischen den Platten wird. Um den Einfluss der Messgeometrie (Plattengröße und Spaltweite) zu eliminieren wird statt der Kraft die Schubspannung und statt der Plattengeschwindigkeit die Schergeschwindigkeit betrachtet; Gleichungen 1a und 1b.

Die Viskosität ist nicht direkt messbar! Sie ist eine aus Schubspannung τ und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ abgeleitete Größe, Gleichung 2.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1a)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{u}{h} \quad (1b)$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

Das Zweiplattenmodell dient vorrangig zur Veranschaulichung der Zusammenhänge, in der praktischen Anwendung kommen andere – später diskutierte – Messgeometrien zum Einsatz. Gleichwohl ist die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Viskosität grundsätzlich identisch:

Aus einem Maß für die Kraft (Drehmoment, Kraft oder Druck) und einem Maß für die Geschwindigkeit (in der Regel eine Drehzahl) sowie der Geometrie des Messsystems lassen sich die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit und daraus die Viskosität ableiten.

Dabei kann grundsätzlich zwischen der Vorgabe der Kraft (Kriechversuch, CS-Messung) oder der Geschwindigkeit (Spannversuch, CR-Messung) gewählt werden. Die jeweils andere Größe ist dann die Messgröße. Lediglich die Ermittlung der Fließgrenze – das ist die Mindestschubspannung bei der ein Material zu fließen beginnt (vergleiche Abb. 2) – kann nur mittels Vorgabe der Kraft erfolgen, da bei Vorgabe einer Geschwindigkeit – egal wie klein diese auch ist – die Fließgrenze bereits überschritten ist!

Die Viskosität hängt von einer Reihe von Parametern ab:

$$\eta = \eta(\vartheta, P, \dot{\gamma}, t, c_v, \bar{x}, \chi, \dots) \tag{3}$$

Von eminenter Bedeutung ist die Temperatur ϑ . Für manche Stoffsysteme halbiert sich die Viskosität bei Erhöhung der Temperatur um 10 Kelvin. **Die Angabe einer rheologischen Größe ohne zugehörige Temperaturangabe ist daher wertlos!** Die Abhängigkeit vom Druck P ist bei Flüssigkeiten und somit Emulsionen jedoch in der Regel vernachlässigbar.

Viele Stoffe zeigen eine Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit (Abb. 2) und/oder von der Scherzeit (Abb. 3). Bei Emulsionen und Suspensionen, allgemein bei dispersen Systemen, kommen Abhängigkeiten von der Konzentration der dispersen Phase, deren Tropfen- bzw. Partikelgrößenverteilung (bei Partikeln auch von deren Form) sowie den Wechselwirkungen der Phasen untereinander hinzu.

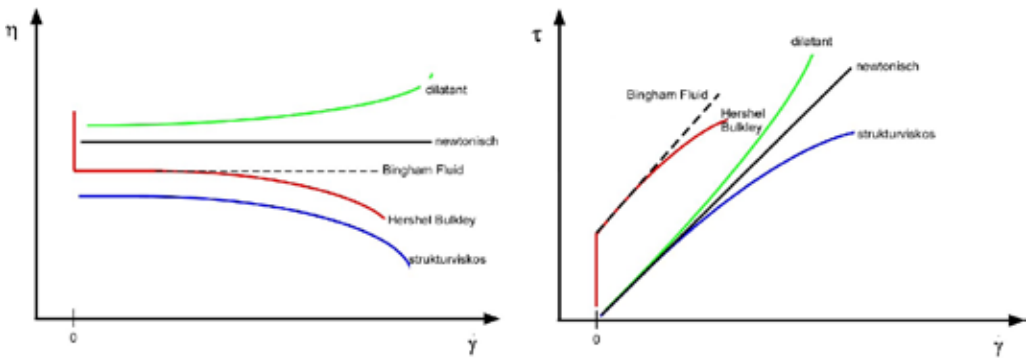


Abb. 2 Mögliche Abhängigkeiten der Viskosität (links) bzw. der Schubspannung (rechts) von der Schergeschwindigkeit

Newton'sches Verhalten, d. h. eine nicht von der Schergeschwindigkeit abhängige Viskosität, zeigen Wasser, niedrig molekulare Alkohole und niedrig viskose Mineralöle sowie Lösungen von Einfachzuckern. Dilatanz, d. h. eine Zunahme der Viskosität mit der Schergeschwindigkeit findet man bei Suspensionen mit nanoskaligen Füllstoffen, Polymerdispersionen sowie bei Aufschlämmungen von Mais- und Kartoffelstärke. Stoffe mit Fließgrenze zeichnen sich durch eine Mindestschubspannung – die Fließgrenze – aus unterhalb derer sie sich wie ein Festkörper verhalten und bei deren Überschreitung fließen einsetzt. Die Viskosität jenseits der Fließgrenze kann unabhängig von der Schergeschwindigkeit sein oder sich mit der Schergeschwindigkeit ändern (Bingham- bzw. Hershel-Bulkley-Fluid). Hochkonzentrierte disperse Systeme besitzen in der Regel eine Fließgrenze. Strukturviskos bezeichnet die Abnahme der Viskosität mit der Schergeschwindigkeit. Die meisten technisch interessanten (fließfähigen) Produkte sind strukturviskos; z. B. disperse Systeme – mit oder ohne Fließgrenze –, Polymerschmelzen und -lösungen.

Folgende Gleichungen dienen zur mathematischen Beschreibung verschiedener Viskositätsfunktionen.

Newton'sches Fluid:

$$\tau = \eta_N \cdot \dot{\gamma} \tag{4}$$

Bingham Fluid:

$$\tau = \pm \tau_F + \eta_B \cdot \dot{\gamma} \tag{5}$$

Hershel-Bulkley-Fluid:

$$\tau = \pm \tau_F + k \dot{\gamma}^n \quad (6)$$

Ostwald de Waele:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (7)$$

Carreau:

$$\tau = \frac{\eta_0 \cdot \dot{\gamma}}{\left(1 + \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^c} \quad (8)$$

Das Potenzgesetz nach Ostwald de Waele kann, je nach Wahl des Exponenten n , dilatantes und strukturviskoses Verhalten beschreiben, allerdings nur jenseits der unteren newtonschen Grenzviskositäten (η_0). Demgegenüber beschreibt die Carreau-Gleichung strukturviskoses Verhalten über den gesamten Fließbereich mit Ausnahme der oberen newtonschen Grenzviskosität η_∞ .

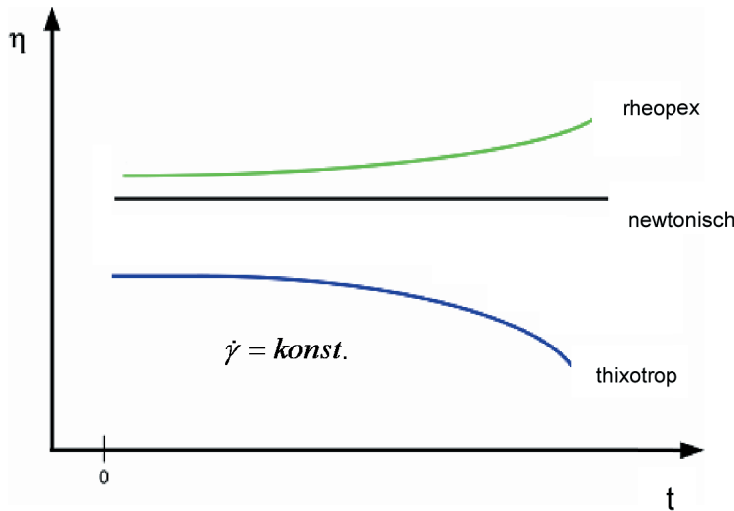


Abb. 3 Mögliche Abhängigkeiten der Viskosität von der Scherzeit.

Neben der Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit kann die Viskosität von der Beanspruchungszeit (Scherzeit) abhängen. Newton'sche Fluide zeigen nicht nur keine Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit sondern auch keine Abhängigkeit von der Scherzeit. Unter Thixotropie versteht man die Abnahme der Viskosität mit der (Scher-) Zeit. Nach seiner strengen Definition muss thixotropes Verhalten vollständig reversibel sein. D. h. nach einer produktabhängigen Ruhezeit muss sich die ursprüngliche Viskosität wieder einstellen. Thixotropie hat, wie Strukturviskosität auch, seine Ursache oft in strukturellen Veränderungen in der Probe. Diese sind oft nicht bzw. nur teilweise reversibel. Heute wird in der Regel jegliche Abnahme der Viskosität unter Belastung, ob reversibel oder nicht, als Thixotropie bezeichnet. Dieses Verhalten findet man bei Ketchup und Majonäse, allgemein oft bei dispersen Systemen. Rheopexie, die Zunahme der Viskosität mit der Zeit, ist ein eher seltenes Phänomen. Da Proben thixotropes und strukturviskoses Verhalten gleichzeitig zeigen können, ist es messtechnisch schwierig diese Eigenschaften eindeutig zu trennen.

Mit der Viskosität allein kann reales Materialverhalten nicht immer erklärt werden. Das „Aufsteigen“ eines Teiges am Rührer, entgegen herrschender Fliehkräfte und der Schwerkraft, kann mit seiner Viskosität nicht beschrieben werden. Viele nicht newton'sche Materialien besitzen neben viskosen auch elastische Eigenschaften: Polymerschmelzen, Teige, aber auch Emulsionen. Die Ursache liegt darin, dass Makromoleküle und Tropfen sich elastisch (reversibel) deformieren können. Dieses elastische Verhalten lässt sich – bei stetiger Scherung – mit zwei Materialfunktionen beschreiben, der 1. und 2. Normalspannungsdifferenz.

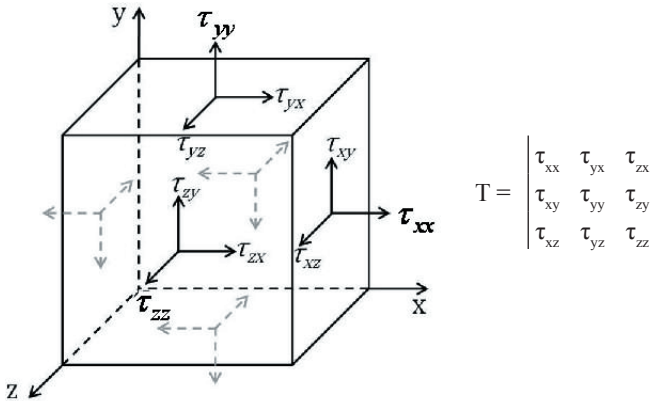


Abb. 4 Spannungen an einem (bewegten) Fluidelement

Zur Erläuterung der Normalspannungsdifferenzen zeigt Abbildung 4 alle Spannungen, die an einem bewegten Flüssigkeitsteilchen auftreten können. Im allgemeinen Fall sind das neun Spannungen: Drei Normalspannungen die jeweils senkrecht auf die Flächen wirken (in x, y und z-Richtung) und sechs Schubspannungen (je zwei pro Fläche). Diese neun Spannungen charakterisieren zusammen mit den daraus resultierenden Verformungen bzw. Verformungsgeschwindigkeiten das rheologische Verhalten des Materials vollständig. Es ist jedoch messtechnisch nicht möglich, neun Spannungen nach Größe und Richtung in einer Flüssigkeit zu bestimmen. Deshalb werden rheologische Messungen unter einfachen Strömungsbedingungen, der sogenannten viskosimetrischen Strömung, durchgeführt. (Eine viskosimetrische Strömung ist eine laminare, stationäre, lokal ebene Schichtenströmung, vgl. Abb. 1).

Dies hat zur Folge, dass an der Flüssigkeit nur noch die drei Normalspannungen ($\tau_{xx} = \sigma_1$; $\tau_{yy} = \sigma_2$ und $\tau_{zz} = \sigma_3$) und zwei Schubspannungen (τ_{yx} und τ_{xy}) – die jedoch denselben Betrag haben und deshalb nicht unterschieden werden müssen – angreifen, vgl. Gl. 9.

$$\tilde{T} = \begin{vmatrix} \sigma_1 & \tau & 0 \\ \tau & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{vmatrix} \tag{9}$$

In einer beliebigen, ruhenden oder einer newton'schen, bewegten Flüssigkeit besitzen die drei Normalspannungen denselben Wert und entsprechen – bis auf das Vorzeichen – dem hydrostatischen Druck. Bei einer (nicht-newton'schen) viskoelastischen Flüssigkeit sind sie jedoch verschieden. Daraus lassen sich die 1. und 2. Normalspannungsdifferenz bilden:

$$N_1(\dot{\gamma}) = \sigma_1(\dot{\gamma}) - \sigma_2(\dot{\gamma}) \tag{10}$$

$$N_2(\dot{\gamma}) = \sigma_2(\dot{\gamma}) - \sigma_3(\dot{\gamma}) \tag{11}$$

Bei newton'schen Flüssigkeiten sind die Normalspannungsdifferenzen stets gleich Null, newton'sche Flüssigkeiten haben keine elastischen Eigenschaften!

Bei kleinen Schergeschwindigkeiten dominieren stets die viskosen Eigenschaften, bei hohen Schergeschwindigkeiten oft die elastischen (Abb. 5).

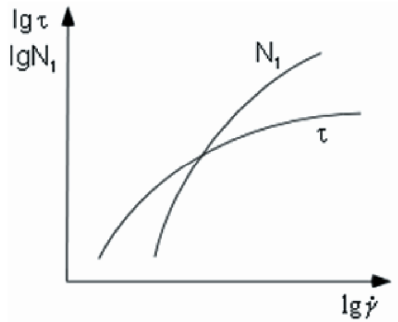


Abb. 5 Qualitativer Verlauf der 1. Normalspannungsdifferenz und der Schubspannung.

3 Messung rheologischer Eigenschaften

3.1 Viskosimeter

Unter Viskosimetern versteht man Geräte, die die Messung einer Viskosität erlauben, nicht jedoch die Einstellung einer Schergeschwindigkeit und somit die Messung einer Viskositätsfunktion. Solche Geräte eignen sich für newton'sche Flüssigkeiten oder für Vergleichsmessungen. Zu dieser Klasse gehören das Höppler- (Kugelfall-) und das Ubbelohde- (Auslauf-) Viskosimeter. Bei diesen Geräten werden die Kugelfall- bzw. die Auslaufzeiten gemessen und mittels Kugel- bzw. Kapillarkonstanten in Viskositäten umgerechnet. Kugel- und Kapillarkonstanten werden mit Flüssigkeiten bekannter Viskosität kalibriert.

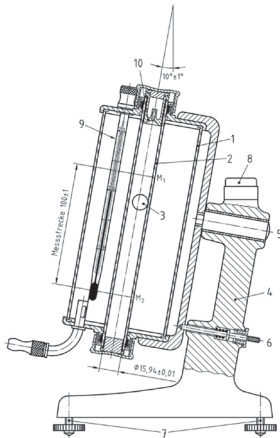


Abb. 6 Höppler- (Kugelfall-) Viskosimeter

Beim weit verbreiteten Brookfield-Viskosimeter werden sogenannte Spindeln (Drehkörper) verschiedener Geometrien in der Flüssigkeit in Rotation versetzt. Aus dem aufzubringenden Drehmoment wird ein Brookfield-Wert, ein Viskositätsäquivalent, ermittelt. Das Brookfield-Gerät erlaubt die Vorgabe verschiedener Drehzahlen, eine eindeutige Angabe der daraus resultierenden Schergeschwindigkeit ist im Allgemeinen jedoch ebenso wenig möglich wie die Umrechnung des Brookfield-Wertes in eine Viskosität.

3.2 Rheometer

Für eine aussagekräftige, eindeutige Interpretation rheologischer Messungen ist es notwendig die Schergeschwindigkeit, der die rheologische Größe zugeordnet wird, zu kennen. Auch reicht die Kenntnis der Viskosität allein oft nicht aus. Moderne Rheometer erlauben die Durchführung von Spann- und Kriechversuchen, die Messung elastischer und viskoser Eigenschaften, der Fließgrenze und die Durchführung dynamisch mechanischer Analysen.

Die in Forschung, Entwicklung und der Qualitätskontrolle gebräuchlichsten Rheometer sind das Kegel-Platte-, das Platte-Platte-, das Zylinder (Couette-) und für sehr hohe Scherraten das Hochdruck-Kapillarrheometer. Letzteres ist primär in der Kunststoffindustrie wichtig, findet für Emulsionen (fast) keine Anwendung und soll deshalb nur kurz erläutert werden.

3.2.1 Kapillarrheometer

Beim Kapillarrheometer wird die Flüssigkeit aus einem Vorratsbehälter mit konstanter Geschwindigkeit durch eine Düse extrudiert. Aus Düsengeometrie und sich einstellendem Extrusionsdruck ergibt sich die Schubspannung, aus Geometrie und Volumenstrom die Schergeschwindigkeit. Es ist ausschließlich die Messung der Viskositätsfunktion möglich. Allenfalls gelingen qualitative Rückschlüsse auf das elastische Verhalten. Das Material wird im Kapillarrheometer wegen der hohen Schergeschwindigkeiten großen thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Für Emulsionen ist es daher nur sehr bedingt geeignet.

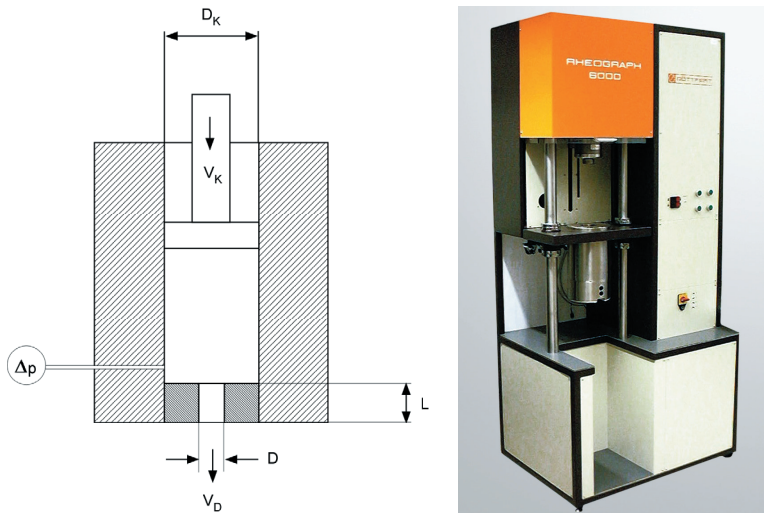


Abb. 7 Prinzip und Ausführung eines Hochdruck-Kapillarrheometers

3.2.2 Rotationsrheometer

Zu den Rotationsrheometern zählen das Kegel-Platte-, das Platte-Platte- und das Zylinderrheometer (siehe Abb. 8). Diese Rheometer können die Probe sowohl stetig (Rotation) als auch dynamisch-mechanisch (Oszillation) belasten. Messgrößen sind das Drehmoment und die Drehzahl, bei der Oszillation das Drehmoment, die Frequenz und die Winkelauslenkung (Deformation) sowie die Phasenverschiebung zwischen Drehmoment und Deformation.

Das Zylinder- oder Couette-Rheometer erlaubt die Durchführung von Spann- und Kriechversuchen, somit die Messung von Fließgrenzen und Viskositätsfunktionen und über die Oszillation die Bestimmung der elastischen Eigenschaften. Es ist für mittlere Schergeschwindigkeiten ($10^{-2} \text{ s}^{-1} - 10^3 \text{ s}^{-1}$) und niedrigviskose Flüssigkeiten geeignet. Emulsionen werden bei der Befüllung allerdings stark (vor-)geschert. Dies führt in der Regel zu einer Strukturschädigung in der Emulsion. Weiterer Nachteil dieser Bauart ist, dass für die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit nur sogenannte „repräsentative“ Größen (Näherungswerte) zur Verfügung stehen.

Das Kegel-Platte- und das Platte-Platte-Rheometer unterliegen bzgl. der Viskosität keinen Einschränkungen, auch liefern sie neben der Viskositätsfunktion und den Größen aus der Schwingungsrheologie die Normalspannungsdifferenzen. Ihr Schergeschwindigkeitsbereich erstreckt sich (ca.) von $10^{-6} \text{ s}^{-1} - 10^3 \text{ s}^{-1}$. Die Kegel-Platte-Anordnung hat den Vorteil, dass überall im Scherspalt eine einheitliche Schergeschwindigkeit herrscht. Im Platte-Platte-Gerät steigt diese von Null (im Zentrum) linear auf einen Maximalwert (am Plattenrand) an. Dies erfordert nachträglich eine Korrektur (Rabinowitsch-Weissenberg-Korrektur) der Messdaten.

Für die rheologische Charakterisierung von Emulsionen bietet das Platte-Platte-Rheometer den Vorteil, dass sich eine Schädigung der Strukturen in der Probe vermeiden lässt – durch die Möglichkeit einen großen Spalt (einige Millimeter) zu wählen. Das Platte-Platte-Rheometer ist das Gerät der Wahl für die rheologische Charakterisierung von Emulsionen.

Alle Varianten der Rotationsrheometer lassen sich durch entsprechende Einsätze in einem Gerät realisieren. Die Ausführung eines solchen Gerätes zeigt Abbildung 9.

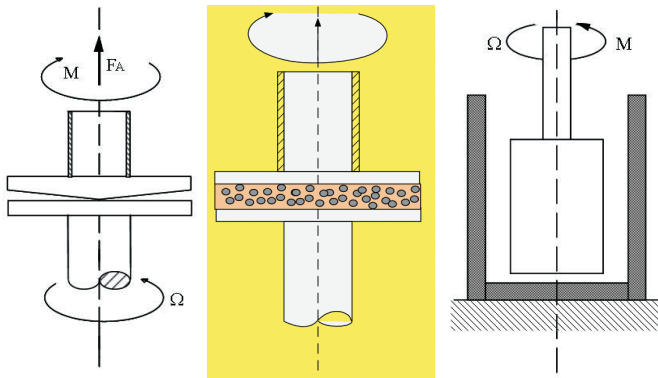


Abb. 8 Prinzipieller Aufbau der Rotationsrheometer
(von links: Kegel-Platte-, Platte-Platte- u. Zylinderrheometer)



Abb. 9 Kommerzielle Ausführung eines Rotationsrheometers

3.3 In- und Online-Rheometrie

Rheologische Größen reagieren in der Regel sehr sensibel auf Änderungen der Zusammensetzung oder der Eigenschaften einzelner Bestandteile einer Rezeptur. Deshalb werden rheologische Größen zunehmend direkt im Prozess gemessen. Prinzipiell sind alle Messprinzipien, die im Labor zur rheologischen Charakterisierung eingesetzt werden, auch auf Online-Rheometer übertragbar. Daneben finden sich in der Onlinerheometrie aber auch neue, nur hier eingesetzte Verfahren, z. B. ein auf einem magnetisch-induktiven Durchflussmesser basierendes Gerät. In Feldmessungen in der Kosmetik- und Lebensmittelindustrie haben sich das Ultraschall- und das Magnetisch-Induktive-Verfahren als berührungslose, ohne bewegliche Teile operierende Verfahren, bewährt. In der Online-Rheometrie werden bisher Einpunktmessungen der Viskosität, seltener Bereiche der Viskositätsfunktion und fast nie die elastischen Eigenschaften des Materials bestimmt.

4 Rheologische Messungen an Emulsionen, Beispiele rheologischen Verhaltens

4.1 Stetige Scherung

Emulsionen besitzen sowohl viskose als auch elastische Eigenschaften. Daraus resultiert, dass sie ein „Gedächtnis“ besitzen, d. h. Beanspruchungen, die innerhalb ihrer „Gedächtniszeit“ in der Vergangenheit lagen, wirken sich auf das momentane Fließverhalten aus. Eine solche Beanspruchung ist das Einbringen der Probe in ein Rheometer. Strebt man unverfälschte, reproduzierbare Ergebnisse an, muss nach dem Einbringen der Probe bis zum Start der Messung solange gewartet werden bis die Spannungen in der Probe „relaxiert“ sind, z. B. kann das mit einer Erholung der Struktur in der Emulsion einhergehen. Diese Wartezeit heißt „Delay“-Zeit (t_d) und kann in einem Versuch nach Abbildung 10 ermittelt werden. Aus praktischen Gründen strebt man dabei keine 100%ige Erholung der Probe an, sondern begnügt sich mit – wie im Bild – z. B. 75 %.

Abbildung 11 zeigt die Viskositätsfunktionen verschiedener kosmetischer Produkte. Signifikante Unterschiede zwischen den Produkten finden sich nur im Bereich kleiner Scherraten. Dies ist in aller Regel der Fall, weshalb eine Materialcharakterisierung (Qualitätskontrolle) vorrangig bei kleinen Scherraten stattfinden sollte. Abbildung 12 verdeutlicht das thixotrope Verhalten einer kosmetischen Emulsion. Zu beachten ist, dass das Ausmaß des thixotropen Verhaltens direkt mit der (vorgegebenen) Beanspruchung korreliert und daher im Konsens mit dieser diskutiert werden muss.

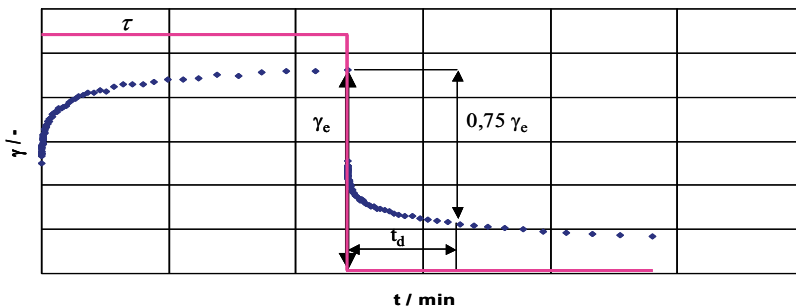


Abb. 10 Creep-Recovery-Test zur Bestimmung der Delay-Zeit

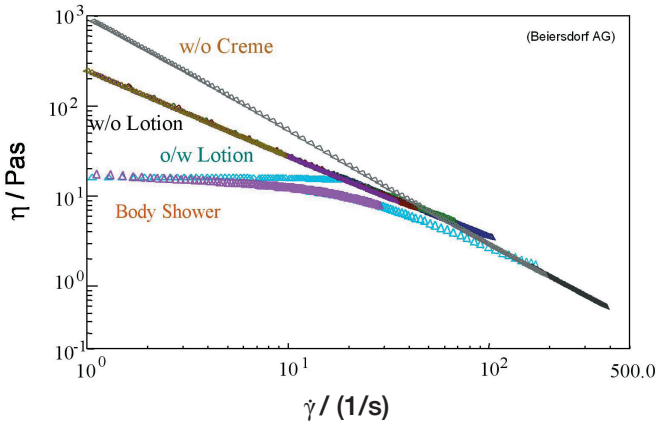


Abb. 11 Fließfunktionen ausgewählter kosmetischer Emulsionen

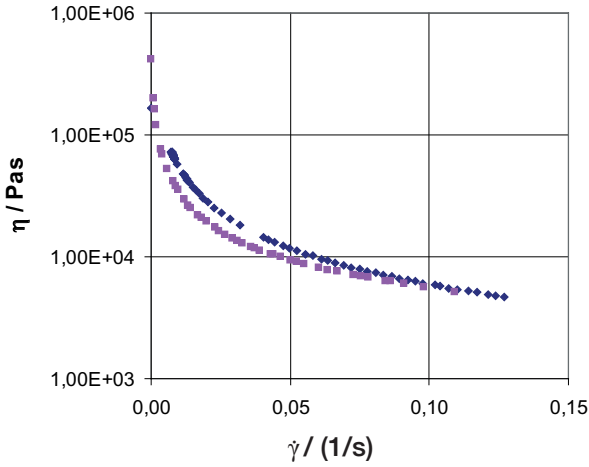


Abb. 12 Thixotropie (-fläche) einer kosmetischen Emulsion

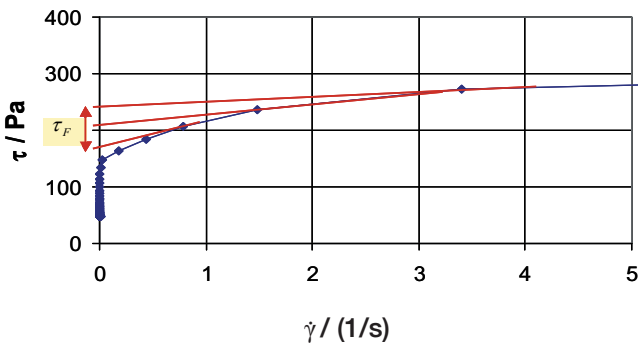


Abb. 13 Fließgrenzenbestimmung an einer kosmetischen Emulsion

Die Fließgrenze korreliert z. B. direkt mit der Stabilität einer Emulsion (siehe Kapitel VI). Ihre Bestimmung ist zeitaufwendig und oft nur ungenau möglich, da neben den Versuchsparametern auch Geräteeigenschaften (Winkelauflösung) in das Ergebnis einfließen. Oft wird die Fließgrenze durch Vorgabe einer zeitlich ansteigenden Schubspannung ermittelt. Aus der Schubspannungsfunktion (Abb. 13) gewinnt man dann durch Anlegen einer Tangente und Schnitt dieser Tangente mit der Ordinate die Fließgrenze. Das Ergebnis dieses Verfahrens hängt von der Auftragung und der Auswahl des berücksichtigten Fließbereiches ab. Streuungen von 50 % sind dabei unvermeidlich. Genauer, aber extrem zeitaufwendig, erhält man die Fließgrenze durch Vorgabe einer konstanten Spannung und Beobachtung, ob bei dieser Spannung ein Fließen eintritt. Speziell bei Emulsionen besteht die Möglichkeit die Fließgrenze auch aus mechanisch, dynamischen Analysen zu ermitteln (vgl. Kapitel 4.2.1).

4.2 Schwingungsrheologie

Die mechanisch, dynamische Analyse (Schwingungsrheologie) ist ein extrem schonendes Messprinzip und daher für Emulsionen gut geeignet. Die Schwingungsrheologie beansprucht die Probe durch die kleinen auftretenden Deformationen sowohl thermisch (Energiedissipation) als auch mechanisch nur gering. Zudem liefert sie mit dem Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' zwei Materialfunktionen die das elastische bzw. viskose Verhalten der Probe getrennt beschreiben.¹ Zudem sind dynamisch, mechanische Analysen sehr gut reproduzierbar, da Störsignale, die nicht mit der anregenden Frequenz schwingen, aus dem Messsignal leicht eliminiert werden können.

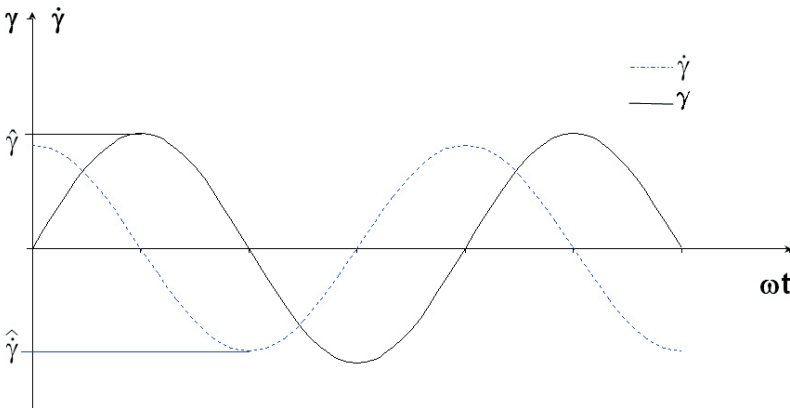


Abb. 14 Deformations- γ und Schergeschwindigkeitsverlauf $\dot{\gamma}$ beim Schwingversuch.

$$\gamma(t) = \hat{\gamma} \sin(\omega t) \tag{12}$$

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}(t) &= \omega \hat{\gamma} \cdot \cos(\omega t) \\ &= \omega \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega t + \pi/2) \end{aligned} \tag{13}$$

Zeigt ein Material rein elastisches Verhalten, schwingt die Schubspannung in Phase mit der Deformation, Phasenverschiebung gleich Null (Abb. 15).

¹ Theoretisch sind die Funktionen von Speicher- und Verlustmodul ineinander umrechenbar (Kramers-Kronig-Beziehung). Allerdings müssen dazu die Funktionen im Frequenzbereich von $\pm\infty$ vorliegen. Da dies in der Praxis nicht realisierbar ist, dürfen sie als zwei unabhängige Materialfunktionen betrachtet werden.

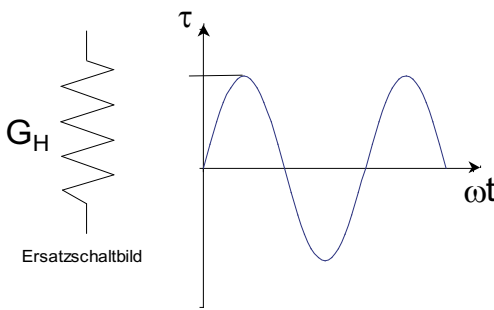


Abb. 15 Schubspannungsverlauf eines *rein elastischen* Stoffes

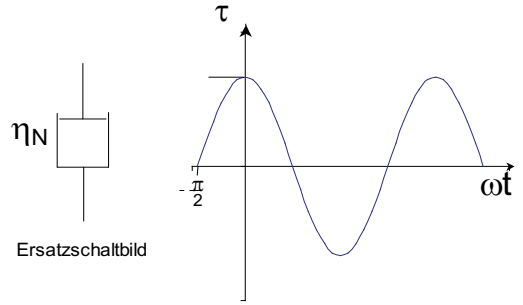


Abb. 16 Schubspannungsverlauf eines *rein viskosen* Stoffes

Ist das Material rein viskos (newtonisch), schwingt die Schubspannung in Phase mit der Schergeschwindigkeit. In Bezug auf die Deformation ergibt sich somit eine Phasenverschiebung δ von 90 Grad (Abb. 16).

Zwischen diesen beiden Extremen bewegt sich die Phasenverschiebung δ für jeden realen (viskoelastischen) Stoff (siehe Abb. 17).

$$\tau(t) = \hat{\tau} \cdot \sin(\omega t + \delta) \tag{14}$$

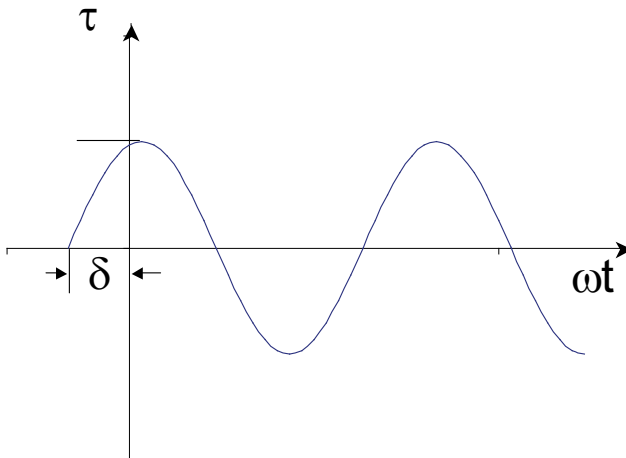


Abb. 17 Schubspannungsverlauf eines *viskoelastischen* Stoffes beim Schwingversuch

Abbildung 18 veranschaulicht die Zusammenhänge der rheologischen Daten des Schwingversuches. Ausgehend von der Definition der Viskosität als Quotient aus Schubspannung und Scherrate stellt sich die Viskosität als komplexe Größe dar, da sowohl Schubspannung als auch Scherrate bei der mechanisch, dynamischen Analyse sinusförmig schwingende Größen sind. Der Realteil der komplexen Viskosität korreliert mit den viskosen Eigenschaften (und dem Verlustmodul G''), der Imaginärteil mit den elastischen Eigenschaften (und dem Speichermodul G'). Diskutiert wird beim Schwingversuch in der Regel der Betrag der komplexen Viskosität sowie die Funktionen des Speicher- und Verlustmoduls.

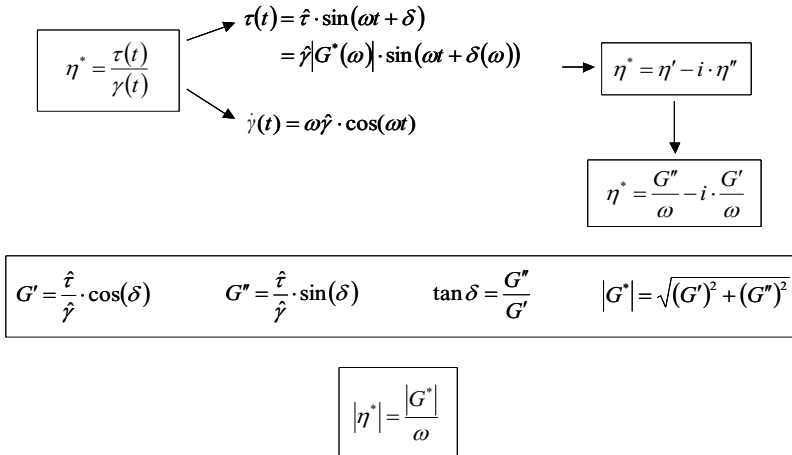


Abb. 18 Übersicht über die Zusammenhänge der rheologischen Größen aus dem Schwingversuch

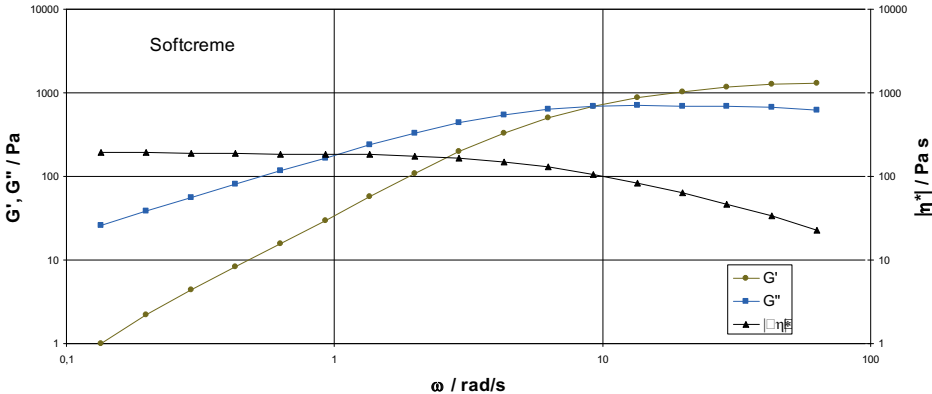


Abb. 19 Speicher- und Verlustmodul sowie komplexe Viskosität einer Emulsion

Abbildung 19 zeigt die Verläufe von Speicher-, Verlustmodul sowie der komplexen Viskosität für eine kommerzielle kosmetische Emulsion. Charakteristische Größen sind dabei die Lage des Schnittpunktes der Moduli sowie die Lage und Verläufe der Moduli zueinander.

4.2.1 Linear viskoelastischer Bereich

Schwingungsmessungen müssen im linear-viskoelastischen Bereich durchgeführt werden. Dieser ist definiert als der Bereich der Belastung, in dem die Deformation und die Schubspannung (noch) proportional zueinander sind. Dieser Bereich, üblicherweise durch eine maximal zulässige Amplitude charakterisiert, muss vor der mechanisch dynamischen Analyse bestimmt werden. Die maximal zulässige Amplitude kann frequenzabhängig sein, d. h. sie muss für die niedrigste und höchste angezielte Mess-Frequenz ermittelt werden. Dies geschieht, indem bei festgehaltener Frequenz die Amplitude kontinuierlich vergrößert wird (Amplitudensweep). Im linear viskoelastischen Bereich, d. h. bis Erreichen der kritischen Amplitude, sind die rheologischen Größen unabhängig von der Amplitude, vergleiche Abbildung 20 und 21.

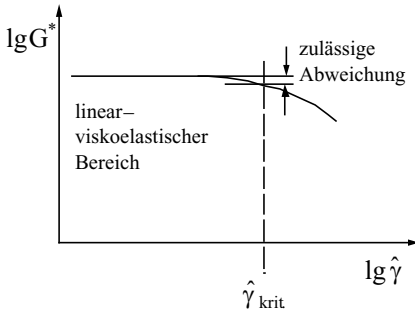
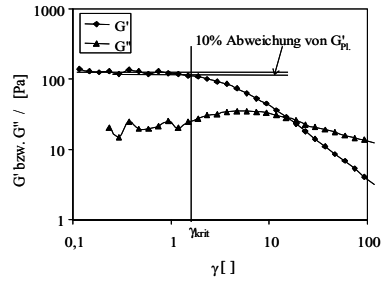


Abb. 20 Prinzip der Bestimmung der maximal zulässigen Amplitude



Amplitudensweep einer kosmetischen Emulsion. $\omega = 1 \text{ rad/s}$, $T = 25^\circ\text{C}$. (Dissertation S. Friedrich)

Abb. 21 Linear viskoelastischer Bereich einer kommerziellen kosmetischen Emulsion

Die zur Beurteilung der Stabilität einer Emulsion wichtige Fließgrenze kann empirisch aus dem Amplitudensweep ermittelt werden (Mason Model):

$$\tau_F = |G^*| \cdot \hat{\gamma}_{krit.} \tag{15}$$

(Gleichung 15 impliziert, dass der linear-viskoelastische Bereich, unabhängig von der Frequenz, durch eine Schubspannung charakterisiert ist. Dies ist bei Emulsionen oft zutreffend. Für beliebige Stoffsysteme ist Gleichung 15 jedoch in der Regel nicht anwendbar.)

4.2.2 Vergleich der Viskositätsfunktionen aus stetiger und oszillatorischer Scherung

Die Cox-Merz-Beziehung (1958) erlaubt einen Vergleich der Viskositäten aus stetiger und oszillatorischer Scherung. Sie besagt, dass die Zahlenwerte der Viskositäten unter der Bedingung identisch sind, dass die Schergeschwindigkeit gleich der Kreisfrequenz ist:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega) \tag{16}$$

Für einphasige Systeme (Schmelzen und Lösungen) hat die Cox-Merz-Beziehung im gesamten Fließbereich Gültigkeit. Für disperse Systeme (Emulsionen und Suspensionen) trifft sie in der Regel jedoch nur im linearen Bereich, d. h. im Bereich der Nullviskosität zu (Abb. 22).

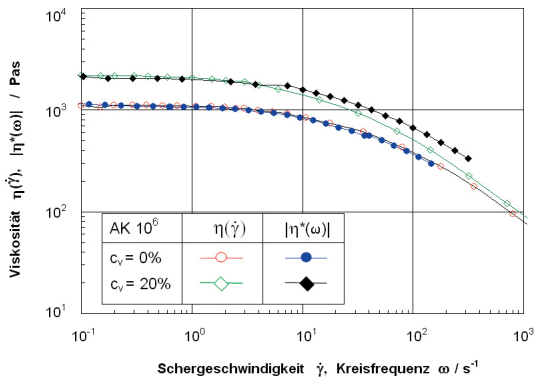


Abb. 22 Gültigkeit der Cox-Merz-Beziehung bei ein- und mehrphasigen Systemen

5 Untersuchung der Stabilität von Emulsionen mittels Schwingungsrheologie

Die mechanisch, dynamische Analyse kann zur Beurteilung der Stabilität von Emulsionen herangezogen werden. Überlegungen dabei sind, dass eine Emulsion infolge mechanischer und/oder thermischer Beanspruchung zerfallen kann. Im sogenannten „Schaukeltest“ wird folgerichtig die Emulsion in einem Rheometer während einer dynamisch, mechanischen Analyse zusätzlich Temperaturzyklen ausgesetzt, vergleiche Abbildung 23. Die Methode wurde von der Beiersdorf AG in den 1990er Jahren entwickelt.

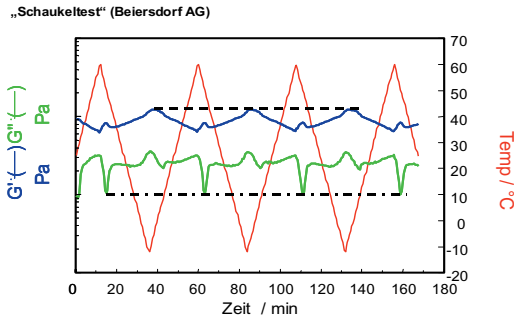


Abb. 23 Überlagerung einer dynamisch mechanischen mit einer thermischen Beanspruchung

Ändert sich über die mechanischen und thermischen Zyklen das rheologische Verhalten der Probe nicht, kann davon ausgegangen werden, dass die Emulsion gegen thermische und mechanische Beanspruchung stabil ist. Wiederholt man den Test in bestimmten Abständen nach der Herstellung der Emulsion, können aus den Ergebnissen bedingt auch Rückschlüsse auf die (Lang-) Zeitstabilität (siehe Kapitel I & VI) geschlossen werden (Abb. 24).

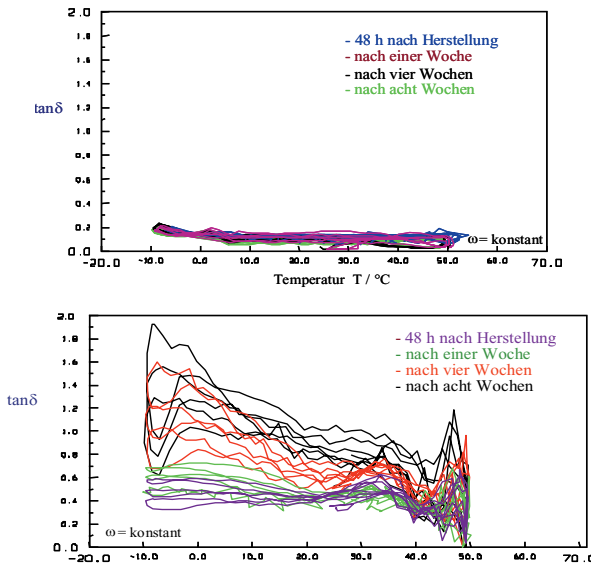


Abb. 24 Ergebnis des „Schaukeltestes“ bei einer stabilen (oberes Diagramm) und einer instabilen (unteres Diagramm) Emulsion

6 Kalibrierüberprüfung

Das Kalibrieren ist eine sehr aufwendige Methode, die nur von Spezialisten (Gerätehersteller) durchgeführt werden sollte. Aber eine Kalibrierüberprüfung kann jedes Labor durchführen. Warum ist diese Überprüfung so wichtig? Es gibt eine Vielzahl von Viskosimetern und Rheometern, diverse Messgeometrien, viele Messmethoden und Prüfvorschriften, die dem Anwender sagen, wie er messen soll. Aber eine Angabe über die Richtigkeit und Genauigkeit wird man in der Regel nicht finden. Es ist aber wichtig zu wissen, wie genau das Messergebnis ist und mit welchem Fehler es behaftet ist, damit die Ergebnisse verschiedener Messgeräte und Messsysteme vergleichbar werden bzw. bleiben. Deshalb ist es notwendig, mindestens bei Inbetriebnahme eines neuen Messgerätes diese Überprüfung durchzuführen. Aber auch eine regelmäßige Überprüfung ist begrüßenswert, weil man dadurch erkennen kann, ob das Messgerät noch vergleichbare Ergebnisse liefert.

6.1 Viskositätsstandards (Standardöle)

Viskositätsstandards werden von Geräteherstellern und Instituten angeboten, wie z. B.:

- PTB = Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig
- PSS = Polymer Standard Services
- Brookfield Viscosity Standard
- Cannon Viscosity Standard
- NIST = National Institute of Standards and Technology

Prinzipiell können bei oder über jeden Rheometerhersteller Standards erworben werden. Unterschiede gibt es vor allem im Preis, aber erfahrungsgemäß auch in der Qualität. Wichtig ist, dass dieser Newton'sche Standard mit einem Zertifikat versehen ist, in dem die dynamische Viskosität bei verschiedenen Temperaturen und eventuell zusätzlich, unter Berücksichtigung der Dichte ρ , die kinematische Viskosität ν angegeben ist.

6.2 Typische Viskositätsdaten

Es gilt zunächst zu klären, welcher Viskositätsstandard gekauft werden soll, sprich welche Viskosität der Standard haben soll. Das richtet sich nach den Proben, die mit dem Viskosimeter gemessen werden sollen. Dazu ist es hilfreich, eine Liste mit den zu erwartenden Viskositätsdaten der Proben zu erstellen. In Tabelle 2 sind einige Viskositätsdaten angegeben.

Tab. 2 Typische Viskositäten bei T = 20 °C

Petroleum	0,65 mPas
Wasser	1,00 mPas
Quecksilber	1,5 mPas
Traubensaft	2 bis 5 mPas
Blut (37 °C)	4 bis 15 mPas
Kaffeesahne	10 mPas
Olivenöl	100 mPas
Honig	10 000 mPas
Teer	1 000 000 mPas
Bitumen	10 000 000 mPas

Aus dieser – nach den spezifischen Anforderungen zusammen gestellten – Liste wählt man dann (unter Berücksichtigung der entsprechenden Messtemperatur für den unteren, den mittleren und den höchsten Viskositätsbereich) jeweils einen Viskositätsstandard aus.

6.3 Stationäre Messungen mit den Standardölen

Eine Forderung der Statistik ist, dass für die erste Überprüfung die Anzahl der Messungen $n > 30$ sein sollte (Abb. 25). Für eine darauf folgende Überprüfung kann die Zahl der Messungen auf $n < 10$ reduziert werden.

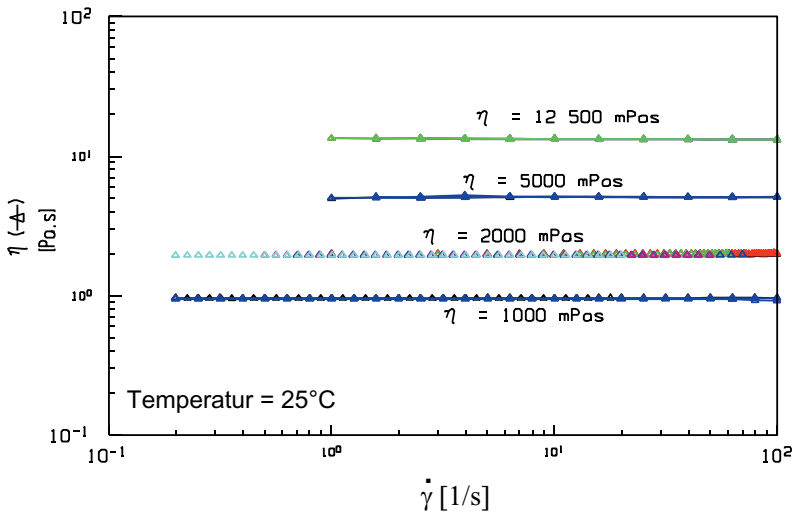


Abb. 25 Viskositäten verschiedener Standardöle aus stationären Messungen ($n = 35$ Messungen)

Diese (zeit-) aufwendigen Messungen müssen für jede Messgeometrie mit jedem Rheometer durchgeführt werden!

In Abbildung 26 sind die Messergebnisse zweier Viskositätsstandards mit drei Messsystemen (Kegel/Platte, Platte/Platte und Zylindersystem) dargestellt.

Für beide Viskositätsstandards erhält man für alle drei Messsysteme eine sehr gute Reproduzierbarkeit (Präzision $< 2\%$).

- Die schlechtesten Ergebnisse bezüglich der Richtigkeit (Abweichung vom Sollwert) gibt es mit dem Platte-Platte System.
- Die besten Ergebnisse erzielt man für Fluide mit niedriger Viskosität mit dem Zylindersystem.
- Das Kegel-Platte System zeigt sich über alle Bereiche hinweg als ein universell einsetzbares Messsystem.

Über die Häufigkeit solcher Messungen oder der reduzierten Variante mit $n < 10$ Messungen muss jedes Labor entscheiden. Es ist nicht zuletzt eine personelle und finanzielle Frage.

Bei gravierenden Abweichungen dieser Überprüfungen vom bisher tolerierten Ergebnis ist der Gerätehersteller, sprich deren Service gefragt.

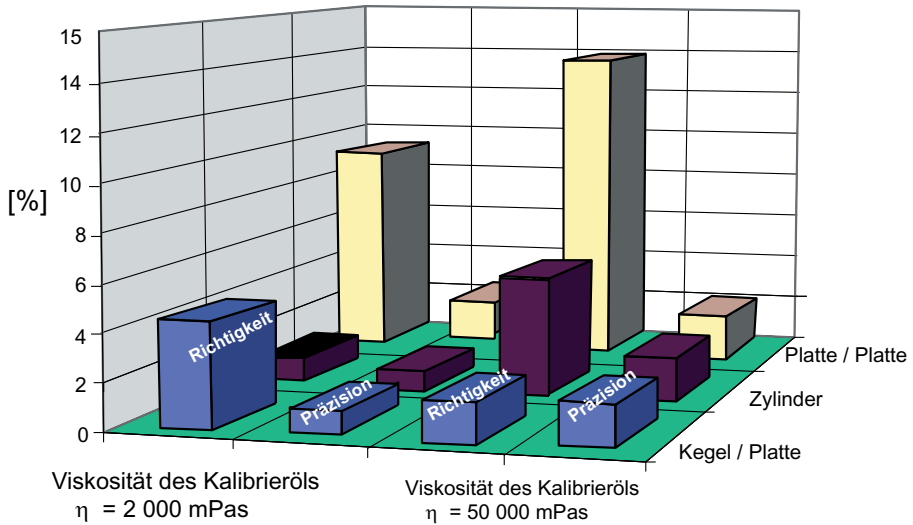


Abb. 26 Vergleich der Messsysteme mit Hilfe des Viskositätsstandards

6.4 Kalibrierüberprüfung für Oszillationsmessungen

Bisher wurden Kalibrierüberprüfungen für stationäre Messungen beschrieben. Bei Oszillationsmessungen reichen jedoch viskositätsbezogene Daten allein nicht aus.

Dazu wird von vielen Geräteherstellern ein PDMS Standard (Poly-Di-Methyl-Siloxan) angeboten. Dieses PDMS hat folgende charakteristische rheologische Eigenschaften (Abb. 27):

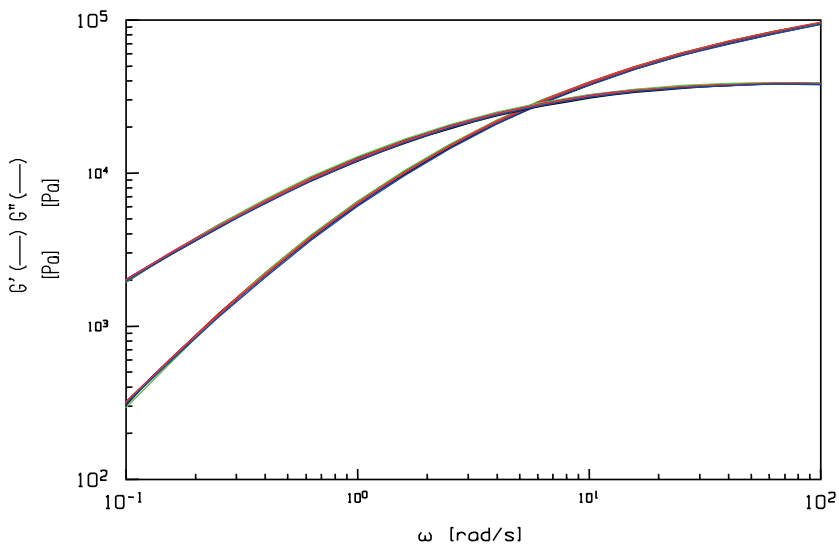


Abb. 27 Speicher- und Verlustmodul des PDMS-Standards bei $T = 30 \text{ °C}$

Die Lage des Crossover (so nennt man den Schnittpunkt zwischen G' und G'') ist äußerst sensibel. Kleinste Fehler in der Drehmoment- und/oder der Winkeldetektion führen zu einer deutlichen Verschiebung des Schnittpunktes. Der Crossover ist deshalb bestens geeignet für eine Überprüfungsmessung der mechanisch, dynamischen Analyse. Der Kalibrierüberprüfungstest gilt als bestanden, wenn z. B. der ermittelte Crossoverwert innerhalb des Frequenzbereiches $\pm 5\%$ vom Sollwert und der Modulwert $\pm 8\%$ innerhalb des Sollwertes liegt.

6.5 Die Temperaturrelevanz

Es ist bekannt, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die rheologischen Daten hat. Deshalb ist es wichtig, sich Gedanken zur Überprüfung der Temperatur und deren Genauigkeit zu machen.

Liegen die rheologischen Messungen der Standards in einem tolerierbaren Bereich, darf angenommen werden, dass auch die Temperatur hinreichend genau eingehalten wurde. Ansonsten ist für die Temperaturgenauigkeit der Gerätehersteller bzw. dessen Service zuständig. Der technische und zeitliche Aufwand einer Temperaturführung mit einer Genauigkeit von $\Delta T = \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ ist technisch machbar, aber teuer. Häufig reicht als Kompromiss eine Genauigkeit von $\Delta T = \pm 1,0\text{ }^\circ\text{C}$. Damit können die meisten Messungen problemlos und in vernünftiger (sprich bezahlbarer) Zeit durchgeführt werden.

Auch der Ort der Temperaturmessung ist wichtig: So nah wie möglich an, besser noch in der Probe!

Die Temperaturgenauigkeit sollte mindestens einmal pro Jahr durch den Gerätehersteller überprüft werden.

7 Symbolverzeichnis

A	Plattenfläche	[m ²]	ΔT	Temperaturdifferenz	[°C]
A_x	Fläche in x-Achsenrichtung	[m ²]	c_v	Volumenkonzentration	[-]
D	Düsendurchmesser	[mm]	d	Durchmesser	[mm]
D_k	Kolbendurchmesser	[mm]	h	Plattenabstand	[mm]
F	Kraft	[N]	p	Druck	[bar]
G	Schubmodul	[Pa]	Δp	Druckdifferenz	[bar]
G_H	Federkonstante/Schubmodul	[Pa]	t	Zeit	[s]
G'	Speichermodul	[Pa]	t_d	Delayzeit	[s]
G''	Verlustmodul	[Pa]	u	Geschwindigkeit	[m/s]
G^*	komplexes Schubmodul	[Pa]	v_D	Geschwindigkeit in der Düse	[m/s]
H	Plattenabstand	[mm]	v_K	Geschwindigkeit des Kolbens	[m/s]
L	Düsenlänge	[mm]	x	Wegstrecke	[m]
M	Drehmoment	[Nm]	α	Plattenwinkel	[rad]
N_1	Erste Normalspannungsdifferenz	[Pa]	γ	Deformation	[-]
N_2	Zweite Normalspannungsdifferenz	[Pa]	γ_e	Elastische Rückdeformation bzw. bleibende viskose Deformation	[%]
P	Druck	[bar]	$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit, auch Scherrate	[s ⁻¹]
R	äußerer Radius	[mm]	$\hat{\gamma}$	Amplitude der Scherdeformation	[-]
T	Temperatur	[°C]			

δ	Phasenverschiebung	[-]	σ	Oberflächenspannung	[mN/m]
η	Dynamische Viskosität (Scherviskosität)	[Pas]	σ_1	erste Normalspannung	[Pa]
η_0	Nullviskosität (Untere newton'sche Grenzviskosität)	[Pas]	τ	Schubspannung	[Pa]
η_∞	Obere newton'sche Grenzviskosität	[Pas]	τ_F	Fließgrenze (flow point)	[Pa]
η_B	Bingham-Viskosität	[Pas]	τ_{xy}	Schubspannung in x,y- Achsenrichtung	[Pa]
η_N	Viskosität für Newtonsches Fluid	[Pas]	$\hat{\tau}$	Amplitude der Schubspannung	[Pa]
η^*	komplexe Viskosität	[Pas]	υ	Temperatur	[°C]
			ω	Kreisfrequenz	[rad/s]
			Ω	Winkelgeschwindigkeit	[rad/s]

8 Weiterführende Literatur

- BRUMMER R.; *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*, Springer Berlin Heidelberg New York
- BRUMMER R.; HETZEL F.; UHLMANN R.; GRIEBENOW M.; SCHLESIGER V. S.; WITTERN K.-P.; Zyklentest – eine rheologische Messtechnik zur Temperatur-Stabilitätsvorhersage von kosmetischen Emulsionen; SÖFW Journal – Seifen Ole Fette Wachse – 2001 – volume 127 – issue 11 – Page 38-41
- COUSSOT P.; *Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials*, Wiley-Interscience
- DAHMS G.; *Rheologie kosmetischer Formulierungen; Seifen-Fette-Öle-Wachse*; 177. Jg., Nr. 4/1991
- DÖRFLER H.-D.; *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Berlin Heidelberg New York
- GLEISSLE W.; HOCHSTEIN B.; Validity of the Cox-Merz rule for concentrated suspensions, *J. Rheol.* 47(4), 897-910 July/August (2003)
- HOCHSTEIN B.; GLEISSLE W.; Linear-viskoelastischer Bereich bei reinen Fluiden und deren Suspensionen, *Applied Rheology* 95, April-Juni 95
- KNOWLTON J.; PEARCE S.; *Handbook of Cosmetic Science and Technology*, Elsevier Advanced Technology
- KULICKE W.-M.; *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*; Hüthig & Wepf Verlag, Basel 1986
- LABA D.; *Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries*, MarcelDekker, Inc.
- LARSON R.G.; *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press
- MEZGER TH.; *Das Rheologie Handbuch*; Vincentz Verlag, Hannover 2000
- PAHL M.; GLEISSLE W.; LAUN H. M.; *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI Verlag
- SCHRAMM G.; *Einführung in die praktische Viskosimetrie*; 4. Auflage; HAAKE Viskosimeter
- WEIPERT D.; TSCHAEUSCHNER H.-D.; WINDHAB E.; *Rheologie der Lebensmittel*; Behr, 1993