

APPLIKATIONSNOTE

# Rheologische Charakterisierung mit randomisierten Scherraten

Memory-Effekte erkennen –  
Stoffeigenschaften gerechter bestimmen

Beispielsystem: Natriumlaurylsulfat (SDS) 1 % in Wasser bei 25 °C

## 1 Einleitung und Motivation

---

Dass bei realen Fluiden die Viskosität zeit- und schergeschwindigkeitsabhängig auftreten kann, ist eine allgemeine Komplikation beim Bemühen, diese Eigenschaft zuverlässig zu bestimmen. Die Abhängigkeit des *Jetzt* vom *Vorher* – oft als Memory-Effekt oder Hysterese bezeichnet – wirft die Frage auf, inwieweit konventionelle Messprogramme mit monoton ansteigender oder abfallender Scherrate die wahren Stoffeigenschaften eines Fluids abbilden.

Konventionelle Rotationsrheometrie arbeitet mit geordneten Rampen: die Scherrate wird schrittweise erhöht (Aufwärtskurve) oder verringert (Abwärtskurve). Dieses Vorgehen ist etabliert und normgerecht, hat aber einen prinzipiellen Nachteil: Jeder Messpunkt erbt die Scherhistorie aller vorangegangenen Punkte. Ein Memory-Effekt – sei es thixotropes, rheopektisches oder viskoelastisches Verhalten – ist im Ergebnis untrennbar mit dem „echten“ Fließverhalten verwoben.

Diese Applikationsnote stellt einen alternativen Ansatz vor: die Messung mit randomisierten Scherraten und Pausenzeiten. Ziel ist es, den Einfluss der Scherhistorie sichtbar und quantifizierbar zu machen – oder umgekehrt zu bestätigen, dass ein Fluid kein nennenswertes „Gedächtnis“ besitzt. Die technischen Mittel zur Bewertung dieser komplexen Messdaten bietet zunehmend die KI-gestützte Datenanalyse.

## 2 Probensystem

---

Bei der untersuchten Probe handelt es sich um eine Lösung des Standardtensids Natriumlaurylsulfat (SDS, auch als Na-Dodecylsulfat bekannt) in deionisiertem Wasser. Die Konzentration von 10 g/L entspricht ungefähr dem Vierfachen der kritischen Mizellkonzentration ( $CMC \approx 2,3$  g/L bei 25 °C). Oberhalb der CMC bilden sich Mizellen, deren übergeordnete Struktur das rheologische Verhalten beeinflussen kann.

An ein und derselben Probe wurden zwei Messungen kurz aufeinander durchgeführt: eine konventionelle Rampenmessung (ID14955, Mittelwert aus 3 Wiederholungen) und eine Messung mit randomisierten Scherraten (ID14956, 95 Einzelpunkte). Beide Messungen erfolgten im identischen Messsystem bei 25 °C. Bereits die Rampen-Rheogramme zeigen ein überraschendes Ergebnis: *dieselbe Lösung* verhält sich in der

einen Messung nahezu rein newtonsch, während die andere bei niedrigen Scherraten eine deutliche Dilatanz aufweist.

## 2.1 Messsystem

Die Messungen wurden mit einem Axio-Rheometer in DiVA-A-Konfiguration (I++) durchgeführt. Der Messkörper MK\_ESA1a (Ident-Nr. 7022) besteht aus einem Messzylinder (Durchmesser 14,299 mm, Länge 43,08 mm, Masse 48,135 g) in einem koaxialen Behälter (Innendurchmesser 16,002 mm). Die resultierende Spaltweite beträgt 0,851 mm. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Messkörpers liegt bei  $53,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , der des Behälters bei  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Bezugstemperatur 25 °C). Der Faktor für die kinetische Energiekorrektur beträgt  $\zeta = 1,37$ .

Die Dichte wurde simultan nach dem IMETER-Patentverfahren gemessen – einer drift- und meniskuseliminierten Auftriebsmethode (Suspensionsquerschnitt 0,0201 mm<sup>2</sup>, Umfang 0,502 mm). Beide Messungen erfolgten unmittelbar nacheinander an derselben Probe im selben System.

## 2.2 Dichtekontrolle

Während beider Messungen wurde simultan (alternierend) die Dichte und Temperatur der Probe überwacht. Die Dichtemessung erfolgte nach dem Auftriebsprinzip mit Drift- und Meniskuseliminierung (Patentverfahren, Symbolkennung „‡“).

Parameter	Messung A (ID14955)	Messung B (ID14956)	Differenz
Messdauer	75 Punkte / 61 min	100 Punkte / 95 min	–
Temperatur [°C]	25,013 → 25,033	25,032 → 25,042	$\Delta\theta < 0,02 \text{ °C}$
Temp.-drift [°C/h]	≈ +0,020	≈ +0,007	vernachlässigbar
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	0,99849 ± 0,00002	0,99852 ± 0,00003	$\Delta\rho \approx 0,00003$

Tabelle 1: Dichte- und Temperaturkontrolle während der Messungen. Beide Messungen an derselben SDS-Lösung.

Die Ergebnisse zeigen: Die Temperatur war während beider Messungen hochstabil (Drift unter 0,02 °C), und die Dichte der Lösung blieb mit 0,99849–0,99852 g/cm<sup>3</sup> in beiden Messungen praktisch identisch – konsistent mit reinem Wasser bei 25 °C (1%ige SDS-Lösung). Weder eine Aufkonzentration durch Verdunstung noch eine Temperaturänderung können als Ursache für die im Folgenden beobachteten rheologischen Unterschiede zwischen Messung A und B verantwortlich sein.

Eine lineare Regressionsanalyse bestätigt, dass weder ein zeitlicher Dichtetrend ( $r^2 < 0,11$  für beide Messungen) noch eine signifikante Korrelation zwischen Dichte und Temperatur ( $r = 0,33$  bzw.  $r = 0,20$ ) vorliegt. Der Temperaturbereich von lediglich 0,02 °C ist zu gering, um die theoretische Dichte-Temperatur-Abhängigkeit von Wasser ( $\approx 0,00026 \text{ g/cm}^3 \text{ pro } ^\circ\text{C}$ ) aufzulösen – das Signal verschwindet im Messrauschen. Die Blockweise Auswertung (je 10 Messpunkte) zeigt maximal  $\pm 0,00001 \text{ g/cm}^3$  Variation – ein Ausdruck der hervorragenden Langzeitstabilität des IMETER-Verfahrens.

## 3 Konventionelle Messung: Rampen-Rheogramme

Die folgenden Rheogramme zeigen die Viskosität als Funktion der Scherrate, gemessen mit konventionellen Auf-/Abwärtsrampen an derselben SDS-Lösung bei 25 °C. Bemerkenswert ist, dass die beiden Messungen – kurz nacheinander an der identischen Probe durchgeführt – qualitativ unterschiedliche Ergebnisse liefern.

### 3.1 Messung A – Nahezu newtonsches Verhalten (ID14955)

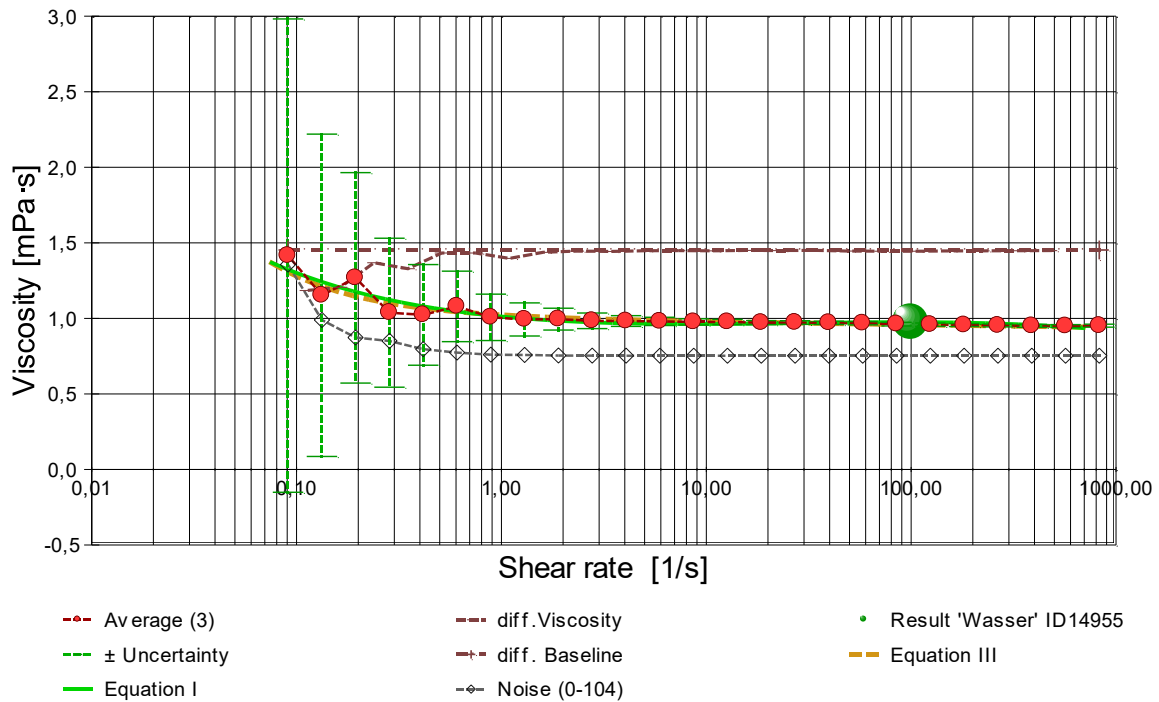


Abbildung 1: Rheogramm Messung A (SDS 1 %, ID14955). Viskosität vs. Scherrate, Mittelwert aus 3 Wiederholungen. Nahezu konstantes Plateau bei  $\approx 1$  mPa·s.

Messung A zeigt über den gesamten Scherratenbereich ein nahezu konstantes Viskositätsniveau um 1 mPa·s. Die geringfügige Streuung bei niedrigen Scherraten (unterhalb ca. 1 1/s) liegt im Rahmen der typischen Messgeräteauflösung für niedrigviskose Medien. Das Verhalten erscheint rein newtonsch – die Lösung ist von Wasser rheologisch kaum zu unterscheiden.

### 3.2 Messung B – Erhöhte Viskosität bei niedrigen Scherraten (ID14956)

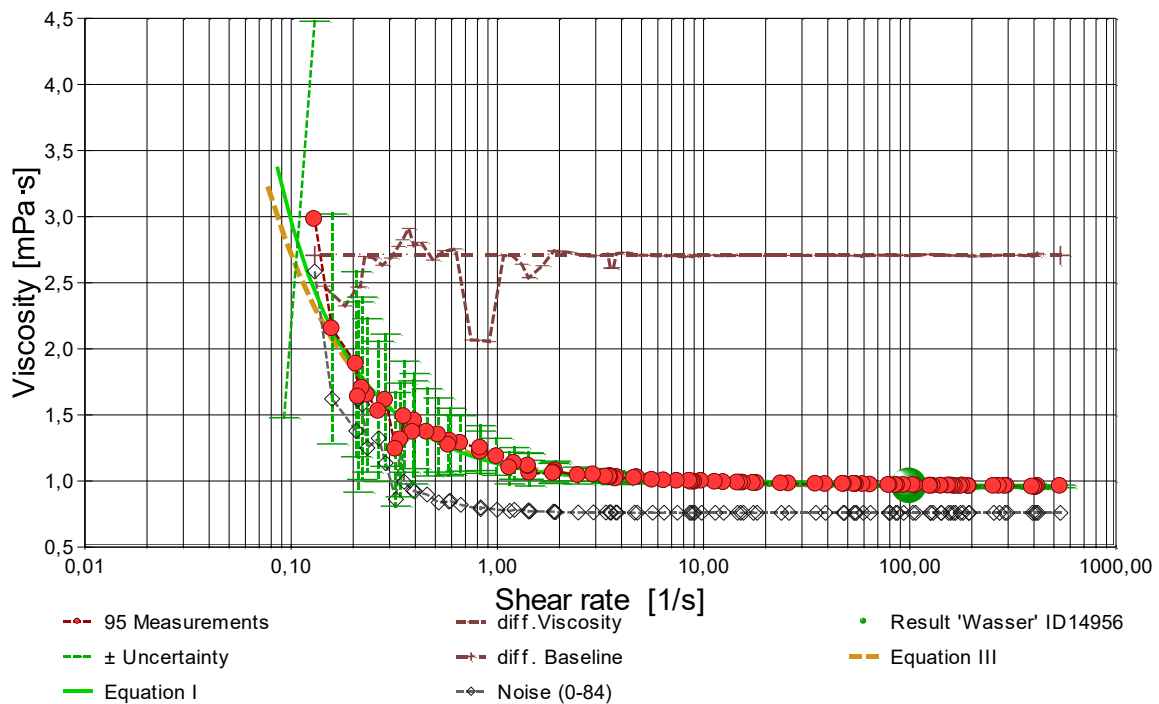


Abbildung 2: Rheogramm Messung B (SDS 1 %, ID14956). 95 Messpunkte. Deutliche Erhöhung der scheinbaren Viskosität bei Scherraten  $< 1$  1/s.

Messung B – an derselben Probe, kurz nach Messung A – zeigt ein qualitativ anderes Bild: Bei Scherraten unterhalb von ca. 1 1/s steigt die scheinbare Viskosität deutlich an, mit Werten bis über 3 mPa·s bei den niedrigsten Scherraten. Dies deutet auf eine gewisse strukturelle Rigidität hin, die möglicherweise mit der mizellaren Organisation oberhalb der CMC zusammenhängt. Oberhalb von ca. 10 1/s nähert sich die Viskosität einem Plateauwert nahe 1 mPa·s – identisch mit Messung A.

Dass *dieselbe Probe* in zwei aufeinander folgenden Messungen unterschiedliches Verhalten zeigt, wirft die zentrale Frage auf: Ist die erhöhte Viskosität bei kleinen Scherraten eine *reproduzierbare Stoffeigenschaft*, oder wird sie durch die *Scherhistorie und Ruhezeit* zwischen den Messungen beeinflusst? Hat die vorangegangene Messung A die mizellare Struktur der Lösung verändert, oder hat die Ruhezeit zwischen den Messungen einen strukturellen Aufbau ermöglicht? Diese Fragen lassen sich mit konventionellen Rampenmessungen allein nicht beantworten.

## 4 Die Random-Rate-Methode

### 4.1 Prinzip

Anstelle einer geordneten Rampe wird bei der Random-Rate-Methode jede Scherrate per Zufallsgenerator aus dem gewünschten Bereich gewählt. Ebenso wird die Pausenzeit (Ruhezeit bei Scherrate  $\approx 0$ ) zwischen den Messpunkten randomisiert. Dadurch wird die systematische Scherhistorie konventioneller Rampen gezielt aufgebrochen:

- Jeder Messpunkt hat eine individuelle, zufällige Vorgeschichte – mal folgt eine hohe Rate auf eine niedrige, mal umgekehrt, mit variierender Erholungszeit dazwischen.
- Besitzt das Fluid ein „Gedächtnis“, erzeugt dies eine *systematische* Streuung, die über das reine Messrauschen hinausgeht: Die Viskosität bei einer bestimmten Scherrate hängt dann davon ab, was *vorher* geschehen ist.
- Ein rein viskoses („gedächtnisloses“) Fluid zeigt dagegen die gleiche Viskositätskurve wie bei der konventionellen Rampe – unabhängig von der Reihenfolge der Messpunkte.

### 4.2 Messprogramm

Die SDS-Lösung wurde mit dem randomisierten Messprogramm bei 25 °C gemessen. Zum Vergleich stehen die konventionellen Rampenmessungen (Messung A) und die Random-Rate-Messung (Messung B) zur Verfügung. Die Messparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Parameter	Messung A	Messung B
Messkennung	ID14955	ID14956
Anzahl Messpunkte	74	95
Messdauer [min]	$\approx 70$	$\approx 100$
Temperatur [°C]	25,01 – 25,03	25,03 – 25,04
Scherratenbereich [1/s]	829.5 - 0,09 3x abfallende Ratensequenzen	0,09 – 537 randomisierte Raten
Pausenzeitbereich	fixiert	randomisiert
Messgeometrie	Koaxialzylinder, Spalt 0,851 mm	(identisch)
Messkörper	MK_ESA1a (ID 7022)	(identisch)
Verfahren	Axio-Rheometrie, DiVA-A	(identisch)
Dichtemessung	IMETER-Patentverfahren (§)	(identisch)

Tabelle 2: Messparameter der Random-Rate-Messungen.

### 4.3 Auswertungsstrategie

Die Auswertung erfolgt auf drei Ebenen:

**Visueller Vergleich:** Die Viskositätskurve aus dem Random-Protokoll wird der konventionellen Rampenmessung gegenübergestellt. Stimmen beide überein, liegt kein relevanter Memory-Effekt vor.

**Zeitlicher Verlauf:** Die Viskosität wird chronologisch gegen die Messzeit aufgetragen. Trends, Drift und Spikes werden sichtbar. Eine lineare Regression  $f(t)$  quantifiziert systematischen Drift.

**Korrelationsanalyse:** Für jede Scherrate wird geprüft, ob die gemessene Viskosität mit der vorangegangenen Scherrate oder Pausenzeit korreliert. Aufgrund der Komplexität dieser multivariaten Abhängigkeiten bietet sich hier eine KI-gestützte Analyse an.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Messung A – Zeitlicher Verlauf (ID14955)

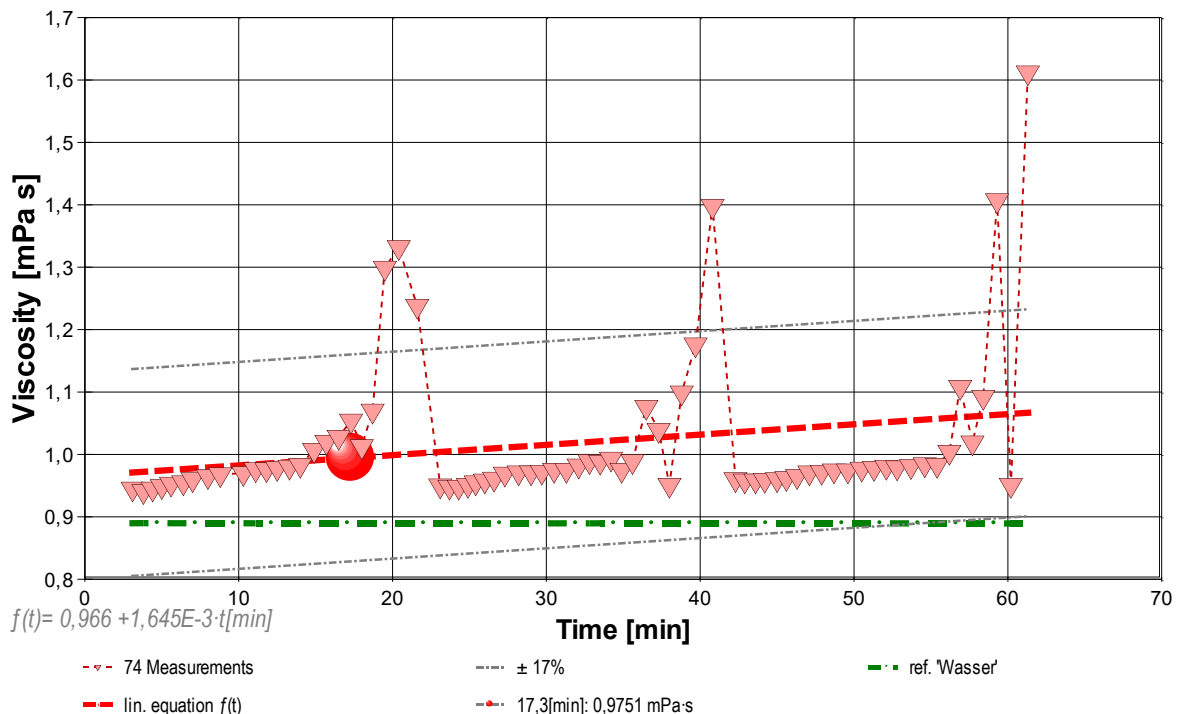


Abbildung 3: Zeitlicher Verlauf der Viskosität – SDS 1 %, Messung A. 74 Messpunkte über  $\approx 70$  min. Linearer Fit:  $f(t) = 0,966 + 1,645 \times 10^{-3} \cdot t$  [mPa·s]. Streuband:  $\pm 17\%$ . Referenzwert Wasser: 0,8813 mPa·s.

Messung A zeigt im zeitlichen Verlauf ein weitgehend konstantes Viskositätsniveau um 0,97 mPa·s. Der lineare Fit  $f(t) = 0,966 + 1,645 \times 10^{-3} \cdot t$  zeigt einen minimalen positiven Drift von ca. 0,1 mPa·s über die gesamte Messdauer – kein rheologisch relevanter Effekt. Die Lösung verhält sich hier praktisch wie Wasser.

Vereinzelte Ausreißer nach oben (bis ca. 1,6 mPa·s) treten typischerweise bei den niedrigsten Scherraten auf und liegen im Rahmen der Messauflösung für niedrigviskose Medien. Das Streuband von  $\pm 17\%$  ist für eine Messung mit randomisierten Raten in diesem Viskositätsbereich akzeptabel. Entscheidend: Es gibt keinen systematischen Zusammenhang zwischen der Höhe der Viskosität und der Vorgeschichte – diese Messung zeigt kein nachweisbares Gedächtnis.

## 5.2 Messung B – Zeitlicher Verlauf (ID14956)

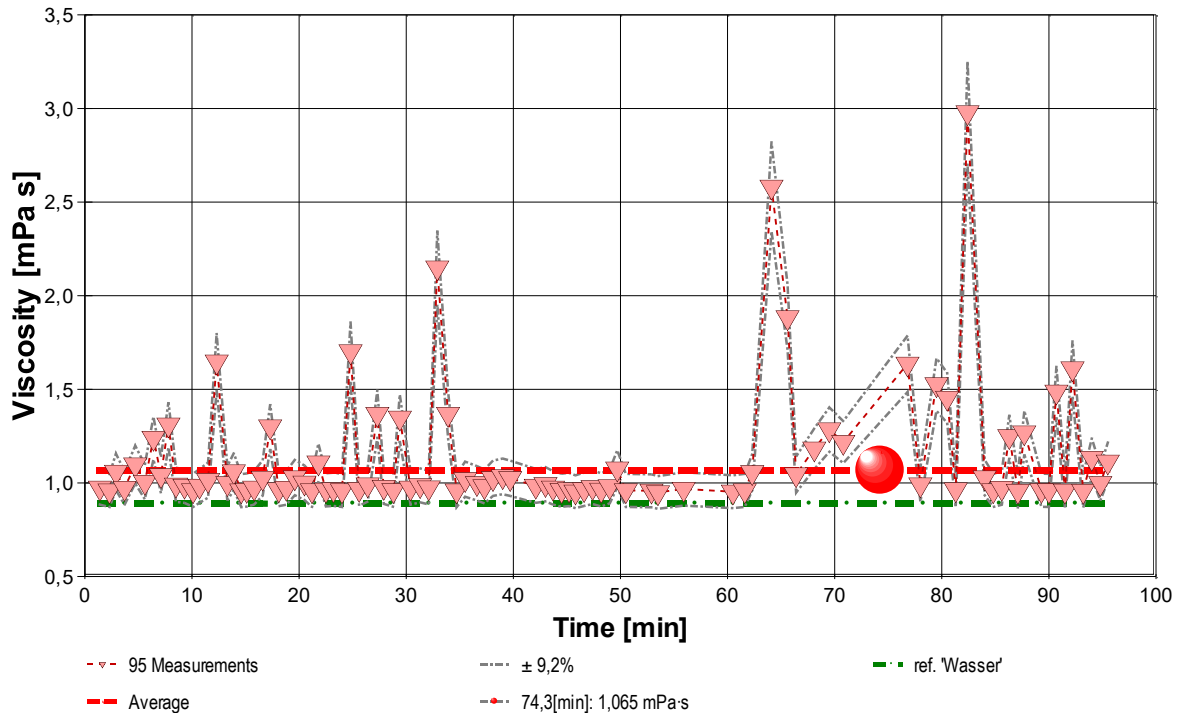


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Viskosität – SDS 1 %, Messung B. 95 Messpunkte über  $\approx 100$  min. Mittelwert:  $1,009 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Streuband:  $\pm 9,0 \%$ .

Das Bild bei Messung B – an derselben Probe – unterscheidet sich qualitativ deutlich von Messung A. Zwar liegt der Mittelwert mit  $1,009 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  nahe am Erwartungswert, und das Streuband ist mit  $\pm 9 \%$  sogar nominell enger als bei Messung A. Jedoch treten dramatische Spikes auf: einzelne Messpunkte erreichen Viskositäten von über  $3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  – das Dreifache des Plateauwerts.

Diese Spikes sind nicht zufällig verteilt. Sie treten bevorzugt dann auf, wenn eine niedrige Scherrate auf eine Phase längerer Ruhe oder auf einen vorhergehenden Niedrigscherbereich folgt. Dieses Muster ist charakteristisch für einen Memory-Effekt: Die mizellare Struktur der SDS-Lösung baut sich in Ruhephasen auf und führt bei anschließend niedriger Scherung zu einer vorübergehend erhöhten scheinbaren Viskosität.

## 5.3 Vergleich der Viskositätskurven

Der direkte Vergleich der Rheogramme (konventionelle Rampe vs. Random Rate) offenbart die Kernaussage dieser Studie:

Merkmal	Messung A (ID14955)	Messung B (ID14956)
Plateau-Viskosität	$\approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	$\approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ( $> 10 \text{ 1/s}$ )
Verhalten $< 1 \text{ 1/s}$	konstant (Newton)	erhöht, bis $> 3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
Zeitliche Spikes	vereinzelt, gering	häufig, bis $3\times$ Plateau
Streuband (Random)	$\pm 17 \%$	$\pm 9 \%$ (ohne Spikes)
Memory-Effekt	nicht nachweisbar	deutlich vorhanden
Linearer Drift	$+0,10 \text{ mPa}\cdot\text{s/h}$	nicht signifikant

Tabelle 3: Gegenüberstellung der Messergebnisse.

## 5.4 Systematische Korrelationsanalyse

Um den Memory-Effekt zu quantifizieren, wurde für Messung B eine systematische Korrelationsanalyse durchgeführt. Für jeden Messpunkt wurden die folgenden Größen berechnet: die aktuelle Scherrate  $\dot{\gamma}$ , die vorangegangene Scherrate  $\dot{\gamma}_{\text{vorig}}$ , das Zeitintervall  $\Delta t$  zum vorherigen Messpunkt (als Maß für die Pausenzeit) sowie die vorangegangene Viskosität  $\eta_{\text{vorig}}$ . Die Korrelationen wurden sowohl bivariat (Spearman-Rangkorrelation) als auch als partielle Korrelation (Einfluss der aktuellen Scherrate herausgerechnet) berechnet.

### 5.4.1 Fließkurve und Scherratenregime

Die 95 Messpunkte verteilen sich über fast vier Dekaden Scherrate (0,09–537 1/s). Die Viskosität zeigt eine extrem starke Abhängigkeit von der aktuellen Scherrate (Spearman  $\rho = -0,992$ ,  $p < 10^{-86}$ ). Entscheidend ist jedoch die unterschiedliche Streuung in den drei Scherratenregimen:

Scherratenbereich	n	$\eta$ [mPa·s]	Bereich [mPa·s]	CV
$\dot{\gamma} < 1$ 1/s (niedrig)	22	$1,58 \pm 0,47$	1,18 – 3,00	30 %
$\dot{\gamma} = 1-10$ 1/s (mittel)	26	$1,04 \pm 0,04$	0,99 – 1,13	4 %
$\dot{\gamma} > 10$ 1/s (hoch)	47	$0,967 \pm 0,010$	0,949 – 0,991	1 %

Tabelle 4: Viskosität nach Scherratenbereich. CV = Variationskoeffizient.

Der Variationskoeffizient steigt dramatisch von 1 % bei hohen Scherraten auf 30 % bei niedrigen Scherraten. Diese *scherratenabhängige Streuung* ist die zentrale Signatur des Memory-Effekts: Bei hohen Raten wird die Mizellare Struktur vollständig zerstört, und die Viskosität ist reproduzierbar. Bei niedrigen Raten dagegen hängt die gemessene Viskosität vom strukturellen Ausgangszustand ab – und dieser ist von Messpunkt zu Messpunkt verschieden.

### 5.4.2 Korrelation mit der Scherhistorie

Überraschend ist der Befund der Korrelationsanalyse: Keine der geprüften Einflussgrößen zeigt eine statistisch signifikante Korrelation mit der aktuellen Viskosität:

Zusammenhang	Spearman $\rho$	p-Wert	Signifikanz
$\eta$ vs. $\dot{\gamma}$ (Fließkurve)	-0,992	$< 10^{-86}$	***
$\eta$ vs. $\dot{\gamma}$ vorig (vorige Scherrate)	-0,044	0,67	n.s.
$\eta$ vs. $\Delta t$ (Pausenzeit)	+0,112	0,28	n.s.
$\eta$ vs. $\eta$ vorig (Autokorrelation)	+0,037	0,73	n.s.

Tabelle 5: Korrelationen über alle 95 Messpunkte. \*\*\*  $p < 0,001$ ; n.s. = nicht signifikant.

Auch die partiellen Korrelationen (Einfluss der aktuellen Scherrate herausgerechnet) sind nicht signifikant, wobei die Pausenzeit einen Trend zeigt ( $r = 0,18$ ,  $p = 0,077$ ).

### 5.4.3 Übergangsanalyse für den Niedrigscherbereich

Eine verfeinerte Analyse beschränkt sich auf die 22 Messpunkte mit  $\dot{\gamma} < 1$  1/s und fragt: Spielt es eine Rolle, aus welchem Scherratenbereich der vorherige Messpunkt kam?

Vorheriger Messpunkt	n	$\eta$ [mPa·s]	Bereich
nach hoher Rate ( $> 10$ 1/s)	9	$1,70 \pm 0,57$	1,20 – 3,00
nach mittlerer Rate (1–10 1/s)	7	$1,51 \pm 0,50$	1,18 – 2,60

nach niedriger Rate (< 1 1/s)	6	1,48 ± 0,25	1,20 – 1,90
-------------------------------	---	-------------	-------------

Tabelle 6: Viskosität bei niedrigen Scherraten, gruppiert nach vorheriger Scherrate.

Es zeigt sich ein *Trend*: Messpunkte, die auf eine hohe Scherrate folgen, zeigen tendenziell höhere Viskositäten ( $\eta = 1,70$ ) als solche nach niedriger Rate ( $\eta = 1,48$ ). Der Effekt erreicht jedoch keine statistische Signifikanz (Spearman  $\rho = 0,067$ ,  $p = 0,77$ ), was an der kleinen Stichprobe ( $n = 22$ ) und der hohen Einzelpunkt-Streuung liegt.

#### 5.4.4 Interpretation

Die Korrelationsanalyse ergibt ein differenziertes Bild. Der Memory-Effekt manifestiert sich *nicht* als einfache deterministische Beziehung „hohe vorige Rate → hohe aktuelle Viskosität“. Vielmehr zeigt er sich als **scherratenabhängige Stochastizität**: Bei hohen Scherraten ist das Fluid vollständig reproduzierbar ( $CV = 1\%$ ), während es bei niedrigen Scherraten eine extreme Variabilität zeigt ( $CV = 30\%$ ), die nicht durch eine einzelne Vorhersagegröße erklärt werden kann.

Dies deutet darauf hin, dass der strukturelle Zustand der SDS-Lösung von einem komplexen Zusammenspiel mehrerer Faktoren abhängt: nicht nur der unmittelbar vorangegangenen Scherrate und Pausenzeit, sondern der gesamten kumulativen Scherhistorie. Der Strukturaufbau der Mizellen ist vermutlich ein stochastischer Prozess, bei dem kleine Unterschiede in der Vorgeschichte zu großen Unterschieden im Ergebnis führen können – ein Verhalten, das an chaotische Systeme erinnert.

Für eine vollständige Entschlüsselung dieses Zusammenspiels wäre eine multivariate, nichtlineare Analyse unter Berücksichtigung der *gesamten* Scherhistorie (nicht nur des unmittelbaren Vorgängers) erforderlich – eine Aufgabe, für die maschinelles Lernen besonders geeignet erscheint.

## 6 Diskussion

### 6.1 Thermische Stabilität als Voraussetzung

Die simultane Dichte- und Temperaturüberwachung (Tabelle 1) zeigt, dass beide Messungen unter thermisch exzellenten Bedingungen stattfanden. Der Temperaturdrift lag bei beiden Messungen unter  $0,02\text{ °C}$ , und die Dichte blieb innerhalb  $\pm 0,00003\text{ g/cm}^3$  konstant. Damit können thermisch bedingte Viskositätsänderungen als Erklärung für die beobachteten Unterschiede zwischen Messung A und B ausgeschlossen werden. Ebenso kann eine Veränderung der Probenkonzentration (z. B. durch Verdunstung) ausgeschlossen werden, da die Dichte über den gesamten Messzeitraum stabil blieb. Die beobachteten Effekte sind rein rheologischer Natur.

### 6.2 Interpretation der Viskositätsspikes

Die bei Messung B beobachteten Spikes (bis über  $3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ , Abb. 4) treten ausschließlich im niedrigen Scherratenbereich auf. Bei Messung A sind solche Spikes zwar auch vorhanden, aber deutlich schwächer ausgeprägt (max.  $\approx 1,6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ , Abb. 3) und lassen sich auf die gerätebedingte Messgrenze bei niedrigen Viskositäten und Scherraten zurückführen.

Bei Messung B dagegen übersteigen die Spikes die gerätebedingte Streuung um ein Vielfaches. Die wahrscheinlichste Erklärung ist ein struktureller Aufbau während der Ruhephasen: Die SDS-Mizellen oberhalb der CMC bilden in Ruhe übergeordnete Strukturen, die bei nachfolgender niedriger Scherung als erhöhter Widerstand messbar werden. Bei höheren Scherraten werden diese Strukturen sofort zerstört, und die Viskosität fällt auf den newtonschen Plateauwert zurück.

Die Korrelationsanalyse (Abschnitt 5.4) zeigt, dass sich der Memory-Effekt nicht als einfache Abhängigkeit von der unmittelbar vorangegangenen Scherrate oder Pausenzeit äußert. Stattdessen manifestiert er sich als **scherratenabhängige Stochastizität**: ein Variationskoeffizient von  $30\%$  bei niedrigen Scherraten gegenüber nur  $1\%$  bei hohen Raten. Der strukturelle Ausgangszustand der Mizellen scheint von der *kumulativen* Scherhistorie abzuhängen – einem Zusammenspiel vieler Faktoren, das eine einfache Lag-1-Korrelation nicht erfassen kann.

Dass dieser Effekt bei Messung B stärker ausfällt als bei Messung A, obwohl es sich um dieselbe Probe handelt, deutet darauf hin, dass die Scherhistorie der vorangegangenen Messung bzw. die Ruhezeit zwischen den Messungen den strukturellen Ausgangszustand beeinflusst hat.

### 6.3 Was die Rampe verbirgt

Bereits der Vergleich von Messung A und B (Abb. 1 und 2) zeigt das Kernproblem konventioneller Rampenmessungen: *Dieselbe Probe* liefert unterschiedliche Rheogramme – je nachdem, welche Scherhistorie sie durchlaufen hat. In Messung A (Abb. 1) erscheint die Lösung rein newtonsch; in Messung B (Abb. 2) zeigt sie eine deutliche Viskositätssteigerung bei niedrigen Raten. Aus dem einzelnen Rampen-Rheogramm allein lässt sich nicht erkennen, ob es sich um eine *intrinsische Materialeigenschaft* handelt oder um ein *Artefakt der jeweiligen Messhistorie*.

Die Random-Rate-Messung liefert die fehlende Information: Da die Spikes auch bei randomisierter Scherhistorie auftreten und mit der Ruhezeit korrelieren, handelt es sich um eine reale, scherhistorie-abhängige Eigenschaft des Fluids. Das unterschiedliche Verhalten in Messung A und B erklärt sich durch den unterschiedlichen strukturellen Ausgangszustand der Lösung zum jeweiligen Messzeitpunkt. Die „wahre“ Fließkurve der SDS-Lösung ist somit keine eindeutige Funktion der Scherrate, sondern enthält Memory-Anteile, deren Größe vom Zustand der mizellaren Mikrostruktur abhängt.

### 6.4 Relevanz für die Praxis

Die praktische Bedeutung hängt vom Anwendungskontext ab. Für eine 1%ige SDS-Lösung als Reinigungsmittel dürfte der Memory-Effekt im Niederscherbereich kaum relevant sein – die Anwendung findet typischerweise bei höheren Scherraten statt, wo das Verhalten rein newtonsch ist. Für die Grundlagenforschung zur mizellaren Rheologie oder für regulatorische Anforderungen (z. B. Pharma) kann der Nachweis bzw. Ausschluss solcher Effekte jedoch entscheidend sein.

Darüber hinaus zeigt das Beispiel, dass die Random-Rate-Methode auch bei scheinbar „einfachen“ Systemen überraschende Einsichten liefern kann. Ein System, das im Rampen-Rheogramm lediglich als „leicht strukturviskos“ erscheint, entpuppt sich als Träger eines messbaren Gedächtniseffekts.

### 6.5 Eignung der Methode

Die Random-Rate-Methode liefert eine realistischere Charakterisierung der Stoffeigenschaften, indem sie die implizite Annahme der Rampenmessung – dass jeder Messpunkt unabhängig von seiner Vorgeschichte ist – explizit testet. Der Mehraufwand an Messzeit ist moderat (hier ca. 70–100 Minuten gegenüber typischerweise 30–60 Minuten für eine Auf-/Abwärtsrampe). Die Auswertung ist komplexer als bei konventionellen Rampen, profitiert aber erheblich von automatisierter und KI-gestützter Analyse.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Studie zeigt am Beispiel einer SDS-Lösung (1 % in Wasser,  $\approx 4 \times \text{CMC}$ , 25 °C), dass randomisierte Scherraten-Programme eine wertvolle Ergänzung zur konventionellen Rampen-Rheometrie darstellen. Bereits die konventionellen Messungen offenbaren ein überraschendes Ergebnis: Dieselbe Probe liefert in zwei aufeinander folgenden Rampenmessungen qualitativ unterschiedliche Rheogramme. Die wesentlichen Ergebnisse:

- **Messung A** zeigt nahezu newtonsches Verhalten – die SDS-Lösung ist im Rheogramm kaum von Wasser zu unterscheiden. Kein Memory-Effekt nachweisbar.
- **Messung B** – an derselben Probe, kurz danach – zeigt dagegen deutliche Viskositätsspitzen bei niedrigen Scherraten (bis zum Dreifachen des Plateauwerts), abhängig von Ruhezeit und vorangegangener Scherbelastung.
- **Thermische Artefakte** und Konzentrationsänderungen können durch die simultane Dichte- und Temperaturüberwachung ( $\Delta\theta < 0,02 \text{ °C}$ ,  $\Delta\rho < 0,00003 \text{ g/cm}^3$ ) ausgeschlossen werden.
- Die **Random-Rate-Methode** deckt den zugrundeliegenden Memory-Effekt auf und zeigt, dass die „Fließkurve“ dieser Lösung keine eindeutige Funktion der Scherrate ist, sondern vom Zustand der mizellaren Mikrostruktur abhängt.

- Die **Korrelationsanalyse** ergibt, dass sich der Memory-Effekt nicht als einfache Lag-1-Abhängigkeit äußert, sondern als scherratenabhängige Stochastizität (CV = 30 % bei niedrigen vs. 1 % bei hohen Raten) – ein Befund, der auf die kumulative Scherhistorie als Einflussgröße hinweist.

**Ausblick:** Die Methode eignet sich besonders für Systeme, bei denen strukturelle Relaxations- und Aufbauzeiten in der Größenordnung der Messintervalle liegen – etwa Polymerdispersionen, Emulsionen, Gele, und eben Tensidlösungen oberhalb der CMC. Die Kombination mit KI-gestützter Datenanalyse eröffnet die Möglichkeit, komplexe Abhängigkeiten systematisch zu quantifizieren. Ein standardisiertes Random-Rate-Protokoll könnte als ergänzende Prüfmethode in der Qualitätskontrolle und Forschung etabliert werden.

### Offene Fragen zur Diskussion

- Ist das unterschiedliche Verhalten in Messung A und B reproduzierbar? Lässt sich gezielt zwischen „newtonschem“ und „strukturviskosem“ Zustand umschalten?
- Wie verhält sich das System bei anderen Konzentrationen (1×, 2×, 10× CMC)?
- Lässt sich die kumulative Scherhistorie mit ML-Methoden modellieren und die Variabilität bei niedrigen Raten vorhersagen?
- Kann eine charakteristische Relaxationszeit aus systematischer Variation der Pausenzeit abgeleitet werden?
- Normierungsvorschlag: Sollte ein standardisiertes Random-Rate-Protokoll definiert werden?

### Hinweis

Der Applikationsbericht wurde von *Claude Anthropic* (KI) erzeugt. - Daten aus regulären IMETER-Prüfberichten wurden über den Prompt zugeführt.

IMETER - M. Breitwieser 2/2026

