

# Relaxations- und Retardationsspektren von konzentrierten Emulsionen

## Relaxation and Retardation Spectra of Concentrated Emulsions

Relaxations- und Retardationsspektren wurden verwendet, um das rheologische Verhalten von komplexen Emulsionen zu charakterisieren. Regularisierungsverfahren sind bekanntermaßen geeignet, Spektren mit ausreichender Genauigkeit zu liefern. Diese Spektren konnten daher genutzt werden, den Wert einiger Materialparameter zu bestimmen und viskoelastische Materialfunktionen zu ermitteln. Außerdem wird eine neue Gleichung zur Beschreibung von Relaxationsspektren vorgestellt.

### 1 Einführung

In konzentrierten Emulsionen kann Tröpfchenaggregation zur Bildung von schwachen, gelartigen partikulären Netzwerken führen [1]. Dieser Prozeß beeinflusst dramatisch das viskoelastische Verhalten von Emulsionen und ist die Ursache für zum Teil äußerst komplizierte Spektren. Die Bereiche, die in diesen Spektren in Erscheinung treten, hängen von verschiedenen Faktoren, wie der Ölkonzentration, den Herstellungsparametern, Art des Emulgators usw., ab.

Regularisierungsverfahren sind bekanntermaßen geeignet [2], Spektren mit ausreichender Genauigkeit zu liefern. Dementsprechend wurden diese Spektren genutzt, Materialparameter und viskoelastische Materialfunktionen zu bestimmen. Eine neue Gleichung wurde entwickelt, um Relaxationszeitspektren zu modellieren. Dadurch war es möglich, mehrere Parameter zu erhalten, die mit den verschiedenen, im Spektrum auftretenden Regionen korrespondieren.

### 2 Mathematische Methode

Relaxations- und Retardationszeitspektren, bezeichnet mit  $H(\lambda)$  beziehungsweise  $L(\tau)$ , sind über eine Fredholmsche Integralgleichungen mit linear viskoelastischen Materialfunktionen verbunden [3], [4]. Die dynamischen Moduli und Komplianzen sowie die Kriechnachgiebigkeit sind durch die folgenden Beziehungen (1–5) gegeben, wobei die Materialparameter  $G_e$ ,  $J_g$  und  $\eta_0$  der Gleichgewichtsmodul, der Sofortwert der Nachgiebigkeit sowie die Nullscherviskosität sind.

Um das Relaxations- oder Retardationsspektrum aus einer der oben erwähnten Materialfunktionen zu berechnen, muß die entsprechende Integralgleichung invertiert werden. Es ist eine bekannte Tatsache, daß diese Aufgabe ein „schlecht gestelltes Problem“ darstellt, da kleine Änderungen in den experimentellen Daten der gewählten Ausgangsfunktion zu starken Oszillationen im resultierenden Spektrum führen [3], [4], [5]. Aus diesem Grund wurden viele verschiedene

Relaxation and retardation spectra have been used to characterize the rheological behavior of complex emulsions. Regularization techniques have proved to be suitable to obtain accurate enough spectra. Thus, these spectra have been used to estimate the value of some material parameters and to obtain material viscoelasticity functions. A new equation has been developed to model relaxation spectra.

### 1 Introduction

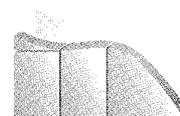
In concentrated emulsions droplet aggregation processes may give rise to the formation of weak gel-like particulate networks [1]. This process dramatically influences the viscoelastic behavior of emulsions, yielding very complicated spectra. The regions that occur in these spectra depend on several factors, such as oil concentration, processing parameters, nature of the emulsifier, etc.

Regularization techniques [2] have proved to be suitable to obtain accurate enough spectra. Thus, these spectra have been used to estimate the value of some material parameters and to obtain material viscoelasticity functions. A new equation has been developed to model relaxation spectra. This has allowed to obtain several parameters related to the different regions appearing in the spectrum.

### 2 Mathematical Approach

Relaxation and retardation spectra, denoted respectively by  $H(\lambda)$  and  $L(\tau)$ , are related to linear viscoelasticity functions by means of Fredholm integral equations [3], [4]. Thus, the dynamic moduli and compliances and the creep compliance are given by the following relationships (1–5), where the material

J.M. Madiedo,  
C. Gallegos,  
Sevilla, Spain



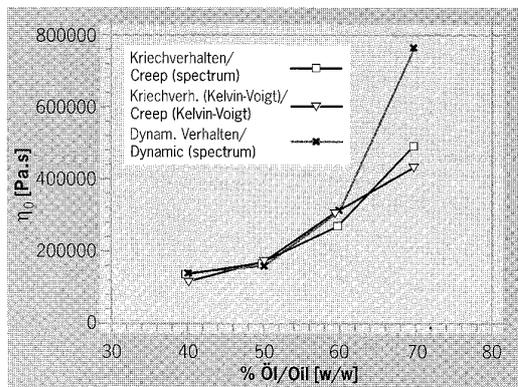
**Dr. J.M. Madiedo**

studierte seit 1992 an der Fakultät für Chemie der Universität Sevilla in der Vertiefungsrichtung Technische Chemie. 1996 schloß er seine Dissertation auf dem Gebiet der rheologischen Charakterisierung komplexer Systeme mittels Relaxations- und Retardationsspektren ab. Seit 1996 ist er Assistenzprofessor an der Universität Sevilla.	studied at the Chemistry Faculty, Industrial speciality, at the University of Sevilla, 1992. He finished his Ph. D. thesis in 1996, in the field of rheological characterization of complex systems by means of relaxation and retardation spectra. Since 1996 he is Associate Professor at the University of Sevilla.
---	--



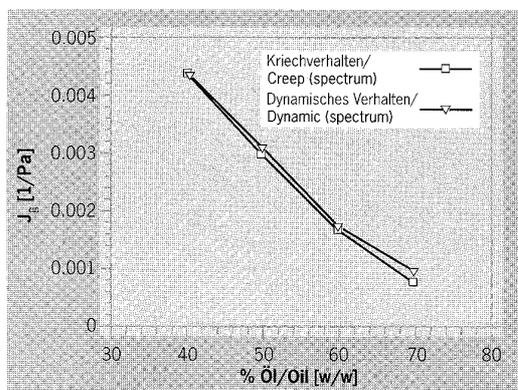
**Abb. 7:**  
Nullscherviskosität als Funktion der Ölkonzentration für die Emulsionen mit einem Emulgatorgehalt von 5 Gew.% bei 25 °C

**Fig. 7:**  
Zero-shear viscosity as a function of oil concentration for the emulsions containing 5 % wt emulsifier, at 25 °C



**Abb. 8:**  
Momentanwert der Kriechnachgiebigkeit als Funktion der Ölkonzentration für die Emulsionen mit einem Emulgatorgehalt von 5 Gew.% bei 25 °C

**Fig. 8:**  
Instantaneous compliance as a function of oil concentration for the emulsions containing 5 % wt emulsifier, at 25 °C



Diese Betrachtungen führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Meßzeit für einen Kriechtest ist kürzer als für einen dynamischen Test. Dies ist für Systeme von Bedeutung, bei denen während der Charakterisierung aufgrund der notwendigen Meßbedingungen physikalische oder chemische Veränderungen auftreten können. Dies kann beispielsweise bei wäßrigen Systemen bei erhöhten Temperaturen auftreten. Der Wasserverlust der Probe durch Verdunstung steigt mit der Zeit an, so daß das letztendliche Ergebnis nicht mehr für die ursprüngliche Probe repräsentativ sein muß. Da die Spektren eine Umrechnung von dynamischen und Kriechdaten erlauben, kann es in solchen Fällen vorteilhaft sein, Kriechexperimente durchzuführen, um die Meßzeit zu minimieren und damit auch Effekte durch Verdunstung auszuschließen.
2. Beide Testmethoden erlauben mit Hilfe der Relaxations- und Retardationsspektren die Berechnung von Materialparametern. Um die Nullscherviskosität zu bestimmen, müssen Kriechdaten bei langen Scherzeiten oder dynamische Daten bei niedrigen Frequenzen bekannt sein [7], [8]. Die Meßzeit wird somit im Fall von Kriechversuchen verringert. Auf der anderen Seite müssen für die Bestimmung von  $J_g$  Kriechdaten bei kurzen Scher-

test is performed (according to (15)) between  $10^3$  and  $10^3$  rad/s by taking 26 experimental data (assuming that the corresponding frequencies are equally spaced on a logarithmic scale), the total measuring times will be the following:

$$t_{\text{creep}} \approx 1000 \text{ s} \approx 17 \text{ min}, \quad t_{\text{dynamic}} \approx 11300 \text{ s} \approx 40 \text{ min}$$

These results allow to conclude the following:

1. The measuring time is smaller for a creep test than for a dynamic test. This is important for systems that may be affected by physical or chemical changes during their characterization as a consequence of measuring conditions. This might be the case of aqueous systems at high temperatures: the amount of water the sample loses by evaporation increases with time, so that the final result might not be representative of the original sample. In these cases, as spectra allow to relate the results of creep and dynamic tests, it could be better to perform creep tests, in order to minimize the measuring time and, so, the effect of evaporation.
2. Both tests allow to calculate material parameters by means of relaxation and retardation spectra. To calculate the zero-shear viscosity, creep data for high shear times or dynamic data at low frequencies must be known [7], [8]. So, the characterization time is minimized by performing creep tests to estimate this parameter. On the other hand, to calculate  $J_g$ , creep data at low shear times or dynamic data at high frequencies must be known [7], [8]. So, in this case the influence of measuring time can be ignored. Now, the limit is the ability of the rheometer to obtain data at low times or high frequencies: although it is usual to find rheometers which obtain data for frequencies of about  $10^3$  rad/s, the lower limit time for a creep test is usually of about  $10^1$  s. According to this  $J_g$  is estimated with higher accuracy from dynamic tests.

## 6 Conclusions

Regularization techniques have proved to be a powerful tool to obtain accurate relaxation and retardation spectra. These spectra have allowed the rheological characterization of complex systems. This emphasizes the advantages of knowing the relaxation and the retardation spectrum as accurately as possible, as they allow the calculation of any linear viscoelasticity function and the conversion between creep and dynamic data. Besides, they can be used to estimate some material parameters that may be used to characterize complex materials.

The equation proposed to model relaxation spectra (equation (10)) provides a satisfactory fit within the whole relaxation-time range. This allows to obtain some parameters related to the different regions which occur in the spectrum.

Rh



zeiten oder dynamische Daten bei hohen Frequenzen zur Verfügung stehen [7], [8]. In diesem Fall kann der Einfluß der Meßzeit vernachlässigt werden. Vielmehr ist in diesem Bereich die Fähigkeit des Rheometers, Daten bei kurzen Zeiten beziehungsweise hohen Frequenzen zu messen, der limitierende Faktor: Obwohl übliche Rheometer Meßdaten für Frequenzen um  $10^3$  rad/s liefern, beträgt die untere Grenze bei Kriechversuchen normalerweise etwa  $10^{-1}$  s. Dementsprechend ist die Bestimmung von  $J_g$  aus dynamischen Tests mit größerer Genauigkeit möglich.

## 6 Schlußfolgerungen

Regularisierungsverfahren haben bewiesen, daß sie ein nützliches Instrument für die genaue Bestimmung von Relaxations- und Retardationsspektren sind. Die Spektren selbst dienen der rheologischen Charakterisierung von komplexen Systemen. Das offenbart die Vorteile, die man von der möglichst genauen Bestimmung des Relaxations- und Retardationsspektrums hat, insofern sie die Berechnung von linear viskoelastischen Materialfunktionen und die Konvertierung zwischen diesen erlauben. Darüber hinaus können die Spektren verwendet werden, um verschiedene Materialparameter zu ermitteln, die für die Charakterisierung komplexer Materialien von Bedeutung sind.

Die vorgeschlagene Gleichung für die Beschreibung von Relaxationsspektren (Gleichung(10)) liefert über den gesamten Relaxationszeitbereich eine befriedigende Darstellung. Damit wird die Bestimmung von verschiedenen Parametern möglich, die charakteristisch für die im Spektrum auftretenden Bereiche sind.

**Rh**



- [1] Dickinson, E., *Colloids Surf.*, 42, (1989), p. 191
- [2] Groetsch, C.W., *The Theory of Tikhonov Regularization for Fredholm Equations of the First Kind*, Pitman, London, (1984)
- [3] Ferry, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley, New York, (1980)
- [4] Tschoegl, N.W., *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Springer Verlag, Berlin, (1989)
- [5] Friedrich, Ch., Hofmann, B., *Rheol. Acta*, 22, (1983), p. 425
- [6] Honerkamp, J., Weese, J., *Rheol. Acta*, 32, (1993), p. 65
- [7] Madiedo, J.M., *Caracterización reológica de emulsiones mediante espectros de relajación y retardación*, Ph.D. Thesis, University of Seville, Spain, (1996)
- [8] Madiedo, J.M., Muñoz, J., Gallegos, C., *Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials*, AMD-Vol. 217, ASME 1996, New York, (1996), p. 151
- [9] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P., *Numerical recipes in C*, Cambridge University Press, (1992)
- [10] Madiedo, J.M., *RheoSpec\* 2.0 for MS Windows* (1995)

## Gleichungen/Equations

$$G'(\omega) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln(\lambda)) \quad (1)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln(\lambda)) \quad (2)$$

$$J'(\omega) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln(\tau)) \quad (3)$$

$$J''(\omega) = \frac{1}{\omega \eta_0} + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln(\tau)) \quad (4)$$

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d(\ln(\tau)) + \frac{t}{\eta_0} \quad (5)$$

$$\Gamma(v) = \sum_{i=1}^n \left[ \left( G'_{i \text{ exp}} - \left( G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega_i^2 \lambda^2}{1 + \omega_i^2 \lambda^2} d(\ln \lambda) \right) \right)^2 + \left( G''_{i \text{ exp}} - \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega_i \lambda}{1 + \omega_i^2 \lambda^2} d(\ln \lambda) \right)^2 \right] + v \| \Xi(H(\lambda)) \|^2 \quad (6)$$

$$\Gamma(v) = \sum_{i=1}^n \left[ \left( J'_{i \text{ exp}} - \left( J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{1}{1 + \omega_i^2 \tau^2} d(\ln \tau) \right) \right)^2 + \left( J''_{i \text{ exp}} - \left( \frac{1}{\omega \eta_0} + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau) \right) \right)^2 \right] + v \| \Xi(L(\tau)) \|^2 \quad (7)$$

$$\Gamma(v) = \sum_{i=1}^n \left[ \left( J_{i \text{ exp}} - \left( J_g + \frac{t}{\eta_0} + \int_{-\infty}^{\infty} L(\lambda) (1 - e^{-t/\tau}) d(\ln \tau) \right) \right)^2 \right] + v \| \Xi(L(\tau)) \|^2 \quad (8)$$

$$\| \varphi(x) \|^2 = \int_0^{\infty} \varphi^2(x) dx \quad (9)$$

$$H(\lambda) = \frac{\alpha \lambda^m + \beta \lambda^n}{1 + \left( \frac{\lambda}{\lambda_t} \right)^p} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{H_0 m}{(m-n) \lambda_0^n} \quad (11)$$

$$\beta = \frac{1}{\lambda_0^n} \frac{H_0 n}{(n-m)} \quad (12)$$

$$J(t) = J_g + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^n J_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (13)$$

$$t_{\text{dynamic}} = \sum_{i=0}^n t_i = \sum_{i=0}^n \frac{2\pi}{\omega_i} = \frac{2\pi}{\omega_0} + \dots + \frac{2\pi}{\omega_1} + \dots + \frac{2\pi}{\omega_{\text{max}}} \quad (14)$$

$$t_0 = \frac{1}{\omega_{\text{max}}}, \quad t_{\text{max}} = \frac{1}{\omega_0} \quad (15)$$

$$t_{\text{creep}} = t_{\text{max}} - t_0 = \frac{1}{\omega_0} - \frac{1}{\omega_{\text{max}}} \quad (16)$$