

Rheologisches Verhalten von kleinen Tropfen in Emulsionen

Investigation of the rheological behaviour of small droplets in emulsions

Erich Windhab
Bettina Wolf
Quakenbrück/Germany

1 Einleitung

Kleine deformierbare Körper kommen in zahlreichen fließfähigen Stoffsystemen in den Bereichen Biotechnologie (Zellen, Mikroorganismen), Lebensmitteltechnologie (Emulsionstropfen, Gasblasen) und in der chemischen Verfahrenstechnik (Tropfen, Blasen, Mikrokapseln) vor.

Die in der vorliegenden Arbeit zugrundegelegte Größenskala der „kleinen“ Tropfen erstreckt sich im Bereich von 1 bis 500 μm . In der technischen Anwendung werden „kleine“ Körper in unterschiedlicher Weise behandelt, entweder mit dem Ziel diese zu zerstören (z.B. eine feinere Dispersität von Emulsionen zu erreichen oder um stabilisierende Membranen bei der Homogenisation von Zellen, Mikroorganismen oder Mikrokapseln aufzubrechen) oder aber im Hinblick auf eine Vermeidung zu starker Deformation bzw. Aufbruch (z.B. in Fermentationsprozessen oder beim Mischen bzw. Rühren scherempfindlicher Stoffsysteme).

Die Kräfte, welche unter verschiedenen Beanspruchungsbedingungen auf kleine deformierbare Körper wirken (in stationären bzw. instationären, laminaren oder turbulenten Strömungen), sind Scher- und Normalkräfte ebenso wie Trägheitskräfte.

Von einigen Autoren wurden theoretische Betrachtungen zur Thematik deformierbarer Tropfen vorgenommen, seit G.J. Taylor diese Arbeiten in den dreißiger Jahren begann [1]. Quantifizierende experimentelle Untersuchungen erfolgten bislang überwiegend im makroskopischen Bereich (Tropfendurchmesser im Millimeterbereich) sowie unter stationären Fließbedingungen [4,5]. Es gibt keine Informationen über den Zusammenhang zwischen dem lokalen Spannungszustand im umgebenden Fluid, dessen Wechselwirkung mit der Oberfläche des deformierbaren Körpers und dem resultierenden Deformationsverhalten, insbesondere nicht für instationäre Bewegungszustände der

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten optischen Kegel/Platte-Rheometer, welches die Möglichkeit einer dynamischen Fixierung kleiner deformierbarer Körper im Scherspalt ermöglicht, wurde ein Werkzeug für die experimentelle Untersuchung des Deformationsverhaltens deformierbarer Körper unter stationären oder instationären Scherbedingungen geschaffen. Experimentelle Ergebnisse ebenso wie erste Schritte einer theoretischen Modellierung werden vorgestellt.

1 Introduction

Small deformable bodies are present in various fluid systems in the fields of biotechnology (cells, microorganisms), food technology (emulsion droplets, gas bubbles) and chemical process engineering (droplets, bubbles, microcapsules).

The size of "small" droplets in these studies is about 1 to 500 μm . In practice, small bodies have to be processed in different ways depending on whether they are to be destroyed (e.g. to improve dispersity (emulsifying)) or a shape-stabilizing membrane is to be broken up (homogenization of cells, microorganisms, microcapsules) or to avoid large deformation and break up (fermentation, mixing and stirring of sensitive systems).

The new optical cone and plate rheometer described here allows dynamic fixing of small deformable bodies in the shear gap and thus provides a tool for the experimental evaluation of the deformation behaviour of deformable bodies under steady and unsteady shear flow conditions. Experimental results as well as first steps in theoretical modelling agree satisfactorily but would benefit from further refinement.

The forces acting on small deformable bodies in fluids under different dynamic conditions (steady and unsteady laminar and turbulent flow) are shear and normal forces and inertia forces.

Various workers have carried out theoretical investigations into deformable drops starting with G.J. Taylor in the 1930's [1]. However, up to now quantitative experiments on

deformable bodies have been performed generally on a macroscopic scale (a few mm) usually under steady flow conditions [4,5]. There is no information about the relationship of the stresses in the surrounding fluid, the mechanism of their interaction with the surface of the small bodies and the resulting deformation for non-steady motion of the body especially in the range of size appropriate to microorganisms, cells and droplets (1 to 102 microns).

In most of the previous work on real fluid systems with deformable bodies (cells, microorganisms, droplets, etc), only general results on the correlation between deformation or break up and specific energy or shear rate are given. Information mechanisms are not considered.

Fig. 5: Deformation dependency from shear stress (steady state) water droplets (180 μm) in silicone oils (AK 12500; AK 500000)

Es ist bekannt, daß für den Aufbruch eines Tropfens eine kritische Weber-Zahl We_c überschritten werden muß. Diese ist gegeben durch Gleichung 2:

$$We_c = \frac{\tau_c \cdot 4}{\sigma \cdot x} \quad (2)$$

Hierin bezeichnet τ_c die kritische Schubspannung, σ die Grenzflächenspannung und x den Durchmesser des nicht deformierten Tropfens. We_c ist abhängig vom Verhältnis der inneren (Tropfen) zur äußeren (kontinuierliche Phase) Viskosität η_d/η_c . In den vorgenommenen Experimenten wurden kleine Werte für η_d/η_c bevorzugt, um große Deformationen ohne Tropfenaufbruch zu realisieren.

Abb. 5 zeigt die experimentell gefundene funktionelle Abhängigkeit der Tropfendeformation von der Schubspannung bei stationärer Scherung.

4.2 Instationäre Scherströmung

Zur Realisierung instationären Scherfließens wurden zwei unterschiedliche experimentelle Wege beschrieben: Definierte Beschleunigung bzw. Relaxation der Scherströmung und Oszillation mit variabler Frequenz bzw. Amplitude. Ein Beispiel für die experimentell bestimmten Deformationsänderungen bei instationären Bedingungen sind in Abb. 6 dargestellt. Gezeigt ist die Tropfenrückdeformation als Funktion der Relaxationszeit.

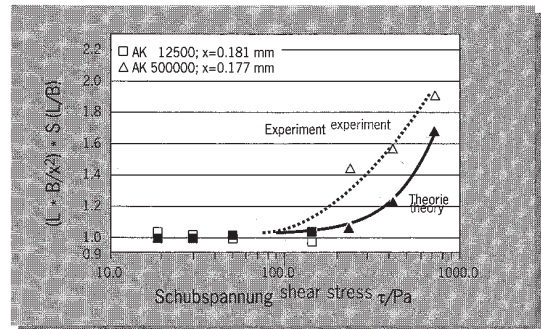
5 Modellierung des Spannungs-Deformations-Verhaltens deformierbarer Körper

Anschließend werden erste Schritte zur Modellierung des Spannungs-Deformations-Verhaltens deformierbarer Körper vorgestellt. Hierfür wurden zunächst folgende vereinfachenden Annahmen getroffen:

- Rotationssymmetrie des deformierten Körpers,
- keine Wechselwirkungen der Körper mit den Spaltwänden,
- Vernachlässigung von Schrägstellung und Rotation des deformierten Körpers in der Scherströmung.
- ein Teil von $1/K$ der spezifischen Scherenergie wird für die Oberflächenvergrößerung des Körpers aufgewendet (der Teil $1 - 1/K$ wird dissipiert),
- die Grenzflächenspannung ist unabhängig von der Form des deformierten Körpers.

Bei der Modellierung wird der deformierbare Körper in seinem umgebenden Fluid fluidmechanisch durch eine Kombination überlagerter Feder-Dämpfer-Modelle, wel-

Abb. 5: Abhängigkeit der Tropfendeformation von der Schubspannung (stationärer Zustand); Wassertropfen (180 μm) in Silikonölen (AK 12 500; 500 000)



let) and outer (surrounding fluid) viscosity η_d/η_c . In our experiments low values of η_d/η_c were used to give large deformation without break up of the deformable body.

Fig. 5 shows the experimentally determined dependence of droplet deformation on shear stress in the steady state.

4.2 Unsteady shear flow

Two experimental methods were used for defined unsteady shear flow: defined acceleration or relaxation of the shear flow and oscillation with various frequencies and amplitudes. An example of the experimentally determined change of deformation under unsteady conditions is presented in fig. 6 which shows the dependence of droplet deformation on relaxation time.

5 Modelling of the stress-strain behaviour of deformable bodies

Some first attempts at modelling the stress-strain behaviour of deformable bodies are now presented. This requires some simplifying assumptions to be made:

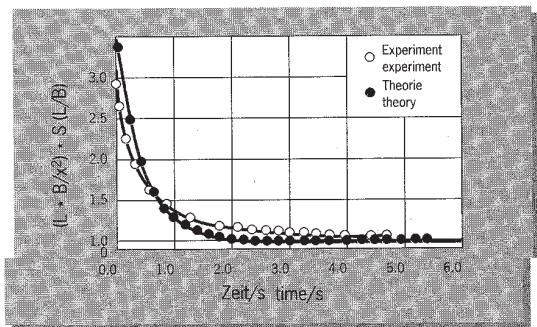
- the deformed bodies exhibit rotational symmetry,
- no interaction of the body with the gap walls,
- inclination and rotation of the deformed body in the shear flow can be neglected,
- a fraction of $1/K$ of the shear energy is used for increasing the surface of the body (the fraction $1 - 1/K$ is dissipated),
- surface tension is independent of the shape of the body.

The deformable body in its surrounding fluid is described in fluid mechanics terms by a combination of superimposed spring and dashpot elements shown in fig. 7. The use of energy balance and equation of motion for Newtonian fluid behaviour ($\eta_1, \eta_2 = \text{constant}$) leads to equation (3) which describes the dependence of dimensionless increase of surface on system parameters.

$$S(L/B) \frac{L - B}{x^2} = 1 + \frac{1}{24 \cdot K} \left(\frac{\tau \cdot x}{\sigma} \right)^2 \left[1 - \exp \left\{ - \frac{t}{x (\eta_1 + \eta_2)} \right\} \right] \quad (3)$$

Abb. 6: Tropfendeformation als Funktion der Relaxationszeit; Wassertropfen (295 µm) in Silikonöl (AK 200 000)

Fig. 6: Deformation dependency from time (relaxation experiment) water droplets (295 µm) in silicone oil (AK 200000)



che in Abb. 7 aufgezeigt sind, beschrieben. Die Koppelung von Energieerhaltung und Bewegungsgleichung für newtonsches Fließverhalten von disperser und kontinuierlicher Phase (d. h. $\eta_1, \eta_2 = \text{konstant}$) liefert Gleichung (3), welche die Abhängigkeit der dimensionslosen Oberflächenvergrößerung von den Stoffsystemparametern darstellt.

$$S(L/B) \cdot \frac{L \cdot B}{x^2} = 1 + \frac{1}{24 \cdot K} \left(\frac{\tau \cdot x}{\sigma} \right)^2 \left[1 - \exp \left\{ - \frac{4}{x (\eta_1 + \eta_2)} \cdot t \right\} \right] \quad (3)$$

Der Vergleich berechneter (Gleichung 3) und experimenteller Ergebnisse für die dimensionslose Deformation bei stationärer bzw. instationärer Versuchsführung liefert Werte vergleichbarer Größenordnung (vgl. Abbildungen 5 und 6). Während für die Beschreibung von Einzeltropfendeformationen für kleine Deformationsgrade auf Basis der Stokes'schen-Gleichungen für die Umströmung eine verbesserte Übereinstimmung von theoretischer Berechnung und Experiment erzielt werden kann, zeigt sich für die in dieser Arbeit vorgenommene Modellierung präferierte Anwendungsrelevanz auch bei größeren Deformationen sowie die Möglichkeit der Übertragbarkeit auf Emulsionssysteme mit erhöhter Tropfenzahl. Im letzteren Fall ist eine näherungsweise Berechnung bzw. Messung der Umströmungsverhältnisse sich gegenseitig beeinflussender Körper nicht mehr gegeben (vergleiche Abb. 7).

Experiment und Modellierungen zeigen befriedigende Übereinstimmung, sind jedoch im Hinblick auf die weitreichenden vereinfachenden Annahmen für die Modellierung zu verbessern. Rh



- [1] Taylor, G.I.: "The Viscosity of a Fluid containing small drops of another fluid", Proc. Roy. Soc., London (1934), A134
- [2] Fewell, M.E.; Hellums, J.D.: "The secondary flow of newtonian fluids in cone and plate viscosimeters", Transactions of the Soc. of Theol., New York, 21 (1977), Nr. 4
- [3] Dank, V.; Nirschl, H.; Windhab, E.: "Interaction between small bodies and fluids in enlarged and real scale Microfluidmechanics", Proceedings of CHISA 10th Intern. Congr. of Chem. Eng., Prag (1990)
- [4] Rumschicki, F.D.; Mason, S.G.: J. of Colloid Sci., 16 (1961), S. 258-261
- [5] Torza, S. et al.: J. Colloid Interface Sci., 38 (1972), Nr. 2, S. 395

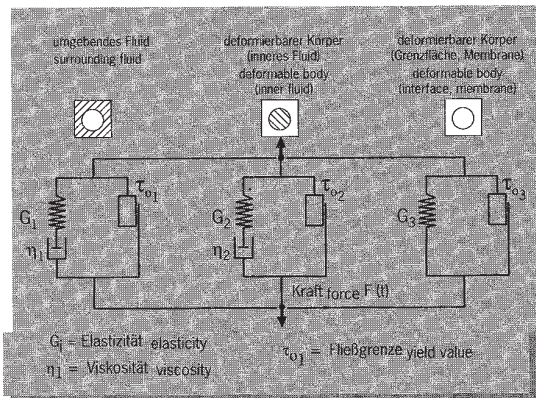


Abb. 7: Rheologisches Grundmodell für flüssige Systeme mit deformierbaren Körpern

Fig. 7: Rheological basic model for fluid system with deformable bodies

Comparison of calculated (eq. 3) and experimental results for $S(L/B) \cdot (L \cdot B)/x^2$ for steady deformation and non-steady change of deformation (here: relaxation) leads to values of the same order of magnitude (figs. 5 and 6). While a description of small deformations of single drops based on Stokes equations for flow provides better agreement of theoretical calculations and experiment, the modelling in this study is of more practical relevance even for large deformations and applicability to emulsion systems with large numbers of drops. In the latter case, approximation calculations or measurement of flow conditions of mutually interacting bodies is not possible. Rh

ATTAGEL®

VERDICKUNGS- UND THIXOTROPIERMITTEL AUF BASIS ATTAPULGIT FÜR WÄSSRIGE UND ORGANISCHE SYSTEME.



CHEMIE-MINERALIEN AG & CO KG
 POSTFACH 10 65 23
 2800 BREMEN 1
 TELEFON (04 21) 32 13 41
 TELEX 2 44 701
 FAX 32 38 49