

Zum Verhalten scherinduzierter Strukturen in mehrphasigen Stoffsystemen

Behaviour of shear-induced structures in multi-phase systems

Erich Windhab,
Quakenbrück,
Germany

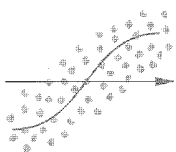
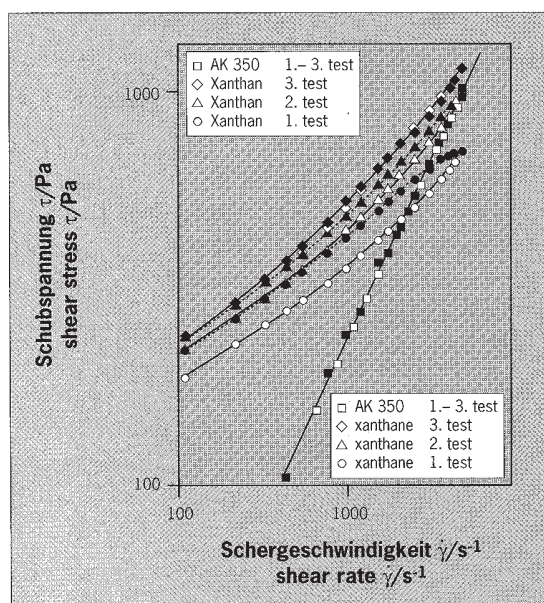


Abb. 1:
Hochlauf-/Rücklauf Fließ-
funktionen

2 % wäßrige Xanthan-Lö-
sung/Silikonöl Ak 350 mit
27 Vol. % CaCO₃ (Füllstoff)
(Fließfunktionen; $\dot{\gamma} = 25^\circ\text{C}$)
offene Symbole:
Aufwärtsfließkurven
geschlossene Symbole:
Abwärtsfließkurven

Fig. 1:
Upward flow/return flow
functions

2 % xanthane solution in
water/silicone fluid with 27%
calcium carbonate (filler)
(flowfunction; $\dot{\gamma} = 25^\circ\text{C}$)
open symbols: up curves
closed symbols: down curves



Bei mehrphasigen Stoffsystemen, welche aus einer kontinuierlichen Phase sowie einer oder mehreren dispersen Phasen bestehen, zeigt sich in der Scherversuchsführung in der Regel ein ausgeprägt zeitabhängiges Fließverhalten (Thixotropie; Rheopexie). In einigen Fällen konnte die Ausbildung spezifischer innerer Strukturen nachgewiesen werden, welche die Wirksamkeit scherinduzierter Strukturierung sowohl für disperse- als auch für makromolekulare Komponenten nahelegen.

Je kleiner die „strukturierenden Elemente“ sind, um so größeren Einfluß zeigt die Brown'sche Bewegung und damit die Temperatur auf die scherinduzierte Strukturausbildung.

Als Modellstoffsysteme werden beispielhaft beschrieben: Eine konzentrierte Suspension mit Feststoffpartikeln in einem viskoelastischen Fluid (CaCO₃-Partikeln in wäßriger Xanthanlösung), deformierbare disperse Teilchen (Gasblasen) in ebenfalls viskoelastischer kontinuierlicher Phase (Proteinschäume) sowie eine unterkühlte polymorph kristallisierende newton'sche Fett-schmelze.

1 Einleitung

Mehrphasige fließfähige Stoffsysteme werden häufig unter apparativen Bedingungen behandelt, bei welchen die dabei aufgeprägten Fließvorgänge das Materialverhalten der resultierenden Produkte maßgeblich mitbeeinflussen.

Das Fließverhalten wird im allgemeinen mittels der im Scherversuch ermittelten Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ beschrieben. Diese wird sowohl von der Rheologie der kontinuierlichen Phase als auch den Wechselwirkungen der dispersen Anteile festgelegt.

Während des Fließens „konkurrieren“ hydrodynamische Kräfte (kontinuierliche Phase) mit den interpartikulären „strukturierenden“ Kräften. Es ist phäno-

When multi-phase systems, which consist of a continuous and a more or less disperse phase, are subjected to shear, they exhibit definite time-dependent flow behaviour (thixotropy, rheopexy). In a number of cases it has been possible to prove the formation of specific internal structures which indicate that shear induced structuration is effective for disperse as well as for macromolecular components.

The smaller the structuring elements, the greater will be the influence of Brownian movement and therefore the temperature, on shear-induced structure formation.

The following model systems are described in this article: a concentrated suspension of solid particles in an viscoelastic fluid (calcium carbonate particles in an aqueous xanthane solution), deformable disperse particles (gas bubbles) also in a viscoelastic continuous phase (protein foams) and finally, undercooled, polymorphically crystallising, Newtonian fat melt.

1 Introduction

Multi-phase, flowable systems are frequently treated under conditions under which flow processes appreciably affect the behaviour of the resultant products.

Flow behaviour is usually described by the viscosity function $\eta(\dot{\gamma})$ determined in the shear test. This is determined by the rheology of the continuous phase as well as by the interactions of the disperse portions.

During flow, the hydrodynamic forces compete (continuous phase) with the interparticular, structuring forces. It is phenomenologically known that orientation of structural components in shear direction can occur in shear flows. If the inducible structures in the shear flow are stable under the temperature conditions of a subsequent state of rest, new modified functional properties can result for the relevant material system.

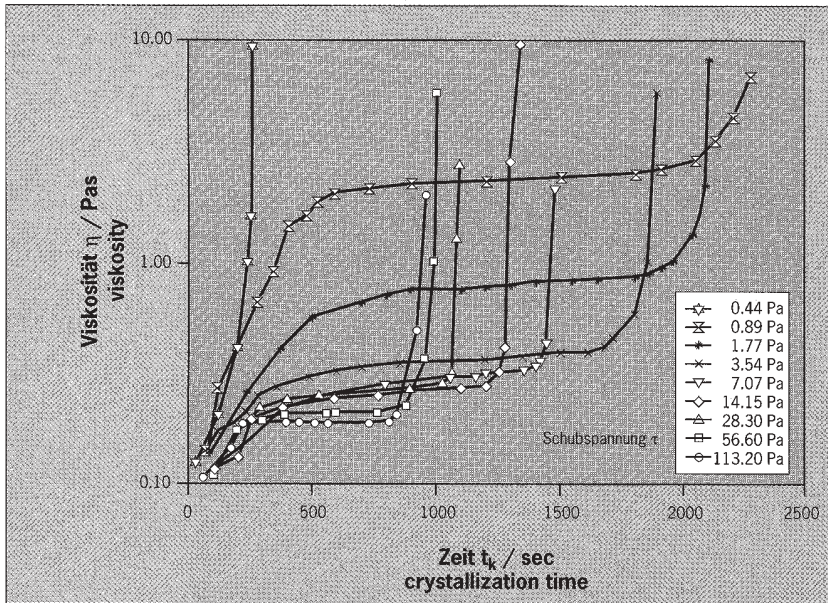
2 Model material systems

2.1 Solid particles in concentrated viscoelastic biopolymer suspensions

The viscosity η of diluted suspension of non-interactive solid particles, which in the ideal case are spherical in

Abb. 7: Viskositäts-/Zeitfunktionen, detektiert im rheometrischen Scherspalt (Kakaobutter; $\dot{\gamma}_K = 20^\circ\text{C}$)

Fig. 7: Time/viscosity function for shear crystallization experiments (cone and plate gap) – cocoa butter $\dot{\gamma}_K = 20^\circ\text{C}$



displacement towards smaller bubbles, as well as a narrower distribution, are evident. Fig. 6 shows the flow behaviour which is dependent on these equilibrium structures (cf. equilibrium flow curve). The additional description of so-called structural flow functions, based on specific experiments (specified shear rate increases, starting out from equilibrium conditions), enables flow behaviour at constant disperse structures to be characterised (see Fig. 6). The disperse structure of foams decisively influences their stability.

modifikation von instabil nach stabil erfolgt ($\beta' \rightarrow \beta$). Bei Versuchsführungen mit $\tau < \tau^*$ (keine Plateauphase) resultiert ein deutlich überwiegender instabiler Kristallanteil.

2.3 Polymorphic fat crystals in undercooled fat melts

For polymorphically crystallising, undercooled fat melts it was possible to show that crystallisation in the shear field causes accelerated crystallisation kinetics

3 Zusammenfassung

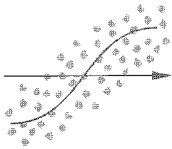
In Scherströmungen beanspruchte mehrphasige Stoffsysteme zeigen in Abhängigkeit von den „mechanischen“ bzw. „thermodynamischen“ Eigenschaften der dispersen Partikeln unterschiedliche Erscheinungsformen scherinduzierter Strukturen.

Eine Charakterisierung dieser Strukturen kann mittels Kopplung rheologischer- und Partikelmeßmethoden sowie gegebenenfalls auch kalorimetrischen Methoden erfolgen.

Die scherinduzierte Strukturierung kann als „Werkzeug“ zur gezielten „Einstellung“ über die modifizierte Struktur erreichbarer „neuer“ Funktionalitäten eingesetzt werden. Wie am Beispiel gezeigt wurde, kann eine scherinduzierte Struktur bei Feststoffpartikelsuspensionen auch „kollabieren“ und damit einen „isotrop amorphem“ Strukturzustand vergleichbar zur nicht gescherten Ruhestruktur wieder entstehen lassen.

Ein großer Teil, der in diesem zusammenfassenden Überblick beschriebenen Untersuchungsergebnisse

Symbole/ Symbol	Bedeutung/ Meaning
η_R	relative Viskosität/relative viscosity
s	Index Suspension/index suspension
L	Index fluide Phase/index fluid phase
c_v	Feststoffvolumenkonzentration/solid volume concentration
x	Teilchendurchmesser/particle size
σ	Grenzflächenspannung/interfacial tension
τ_k	kritische Schubspannung/critical shear stress
$k_{1,0}$	Strukturfaktor „ungeschert“/structure factor unsheared
$k_{1,\infty}$	Strukturfaktor nach „unendlicher“ Scherzeit/structure factor after infinite shear time
$f^*(t_s, c_v)$	Strukturierungsrate/structurising rate
t_s	Scherzeit/shear time
We	Weberzahl/Weber index



wurde im Rahmen von Forschungsvorhaben seitens der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) gefördert. Dafür sei an dieser Stelle gedankt. Die Durchführung der Forschungsarbeiten erfolgte am deutschen Institut für Lebensmitteltechnik.



- [1] Quemada D. Proc. 1Xth Int. Congr. on Rheology, Acapulco (1984), 2, 571-581
- [2] Krieger, I.M.; Dougherty, T.J. Trans. Soc. Rheol. (1959) 3, 137-152
- [3] Laun, H.M. Proc. Xth. Int. Congr. on Rheology, Sydney (1988), Vol. 1, 37-42
- [4] Windhab E. Proc. 1st Inter American Conf. on Rheology, Montreal (1989)
- [5] Eilers H. Kolloid Z. 97 (1941); 313-321
- [6] Maron S.H.; Pierce P.E. J. Colloid Sci. 11: 80-95
- [7] Windhab E.; Rohenkohl H. Proc. 11th Int. Symp. on Industrial Crystallization Garmisch-Partenkirchen (1990); 485-490

as well as the preferred formation of stable β -crystals, if the mechanical activation threshold is exceeded.

The entry of shear energy on the one hand improves material transfer and on the other there is an induced change of fat crystal lattice structure in the shear field.

Fig. 7 shows viscosity/time functions detected in the rheometric shear slit, which describe the course of shear crystallisation.

After the minimum shear stress τ^* has been exceeded (Δ minimum shear energy entry) there is a typical curve (with plateau phase). As the shear stress increases there is a drop in plateau viscosity as well as a reduction in solidification time. It was found that there is a transformation of the crystal modification from unstable to stable in the plateau phase of the viscosity function ($\beta' \rightarrow \beta$). In experiments with $\tau < \tau^*$ there results a predominantly unstable crystal content.

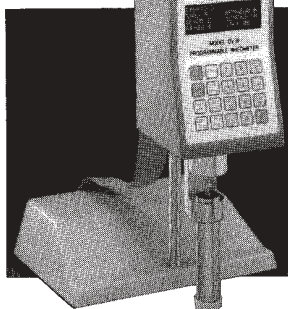
3 Summary

Multi-phase material systems subjected to shear flow exhibit different shear-induced structures, depending on their mechanical and thermodynamic properties. These structures can be characterised by combining rheological and particle measuring methods as well as by calorimetric methods.

Shear-induced structuration can be used as a tool for specific setting via the modified structure of attainable new functionalities. The article cites an example to show that a shear-induced structure in solid particle suspensions can collapse, so that an isotropic amorphous state is produced, which may be compared with the unsheared state of rest.



For Viscosity



**quality
control
and
research
applications.**

The Brookfield DV III stand-alone programmable rheometer

- Stand-alone capability (the computer's built in).
- Optional software allows control by PC.
- Stores up to 10 measurement programs.
- 2500 discrete speeds allow generation of flow curves.
- Test, display, print and store data without operator attention.
- Available with Brookfield spindles, Coaxial Cylinder (DIN 53-019) and Cone/Plate geometries.
- Temperature vs. Viscosity measurements.
- "Budget-friendly" price.

Send for brochure

BROOKFIELD

BROOKFIELD ENGINEERING LABS, INC.

DEPT. FV-33, 240 Cushing Street, Stoughton, MA 02072, 617-344-4310;
Telex: 924-497; Fax: 617-344-7141, 800-628-8139 (US ex MA)



This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
110 | Rheology 92 June/Juni 1992 <http://www.appliedrheology.org>

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
<http://www.appliedrheology.org>