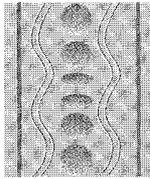


# Grenzflächenrheologie mit deformierbaren Tropfen in rheometrischen Strömungen

## Interfacial Rheology of Deformable Droplets in Viscometric Flows

B. Wolf,  
E. Windhab,  
Zürich,  
Switzerland



In Emulsionssystemen besteht zwischen dispergierten Tropfen und der kontinuierlichen Phase eine deformierbare Grenzfläche. Als Funktion der physikalischen/rheologischen Stoffeigenschaften des Tropfenfluids sowie der Grenzfläche und des umgebenden Fluids resultiert aus den in Strömungen an der Tropfenoberfläche angreifenden Spannungen eine Tropfendeformation.

Der Zusammenhang zwischen zeitabhängiger Deformation des Einzeltropfens in der uniaxialen Scherströmung wurde experimentell untersucht und im Modell beschrieben. Die verwendeten Modellparameter lassen das grenzflächenrheologische Verhalten charakterisieren. Hierfür wurden stationäre und instationäre („Anlauf“, „Relaxation“) Scherströmungen als Versuchsführungen ausgewählt.

### 1 Einleitung

Die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der Deformierbarkeit kleiner Tropfen und dem lokal wirkenden Spannungstensor bzw. dem grenzflächenrheologischen Verhalten ist im Hinblick auf eine gezielte Zerstörung (im Emulgierprozeß) als auch auf eine möglichst schonende fluidmechanische Beanspruchung (z. B. bei hydrodynamischem Transport, Rührprozeß) von Interesse.

Aus der Literatur sind einige Arbeiten über das Deformations- und Aufbruchverhalten von Tropfen bzw. Gasblasen in unterschiedlichen Fluidströmungen bekannt. Dabei wurde in den systematisch durchgeführten Untersuchungen die Kinetik der Tropfendeformation nur für Systeme ohne grenzflächenaktive Ingredienzen beschrieben [1], [2], [3], [4]. Teilweise erfolgten grundlegende Betrachtungen zum Einfluß von

In emulsions there is a deformable interphase between the dispersed droplets and the continuous phase. Stresses arising during flow deform the droplets; the extent of deformation is a function of the physical and rheological properties of not only the droplet fluid but also the interphase and continuous phase.

This work experimentally examines time dependent deformation of individual droplets in uniaxial shear flow and models the results. The model parameters allow one to characterize the interfacial rheology. Both stationary and instationary (start-up and relaxation) shear flows were employed.

### 1 Introduction

Knowledge of the influence of the local stress tensor and interfacial rheology on the deformation of small droplets in a sheared emulsion is important for several reasons: it provides guidance in selecting proper conditions for emulsification and it aids in determining the best methods for handling the emulsion (such as in hydrodynamic transport or mixing processes).

The literature contains many well-known papers on deformation and break-up of droplets and gas bubbles in various types of flows. However, these systematic investigations have only described the kinetics of droplet deformation for systems without surface active ingredients [1], [2], [3], [4]. Some later works include fundamental considerations on the influence of surface active components on the droplet interface [5], [6], [7]. In their theoretical treatment these authors assumed a constant, time-independent interfacial stress on the droplet surface and negligible interaction between the surface active molecules.

In this work a semi-empirical mechanical model is developed and experimentally tested for its applicability to droplet rheology. The model includes newly defined *interfacial-rheological* quantities (viscous and elastic). These aid in quantifying interfacial properties important for practical applications. They are also useful in differentiating between various mechanisms that influence interfacial properties and in understanding the rheological effects of surface active agents on fluid/fluid-interfaces.

### 2 Experimental Equipment and Methods

This work describes an experimental investigation of the time-dependent deformation behavior of droplets in uniaxial shear deformation. Stationary and instation-

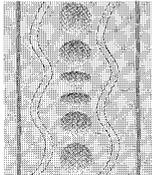
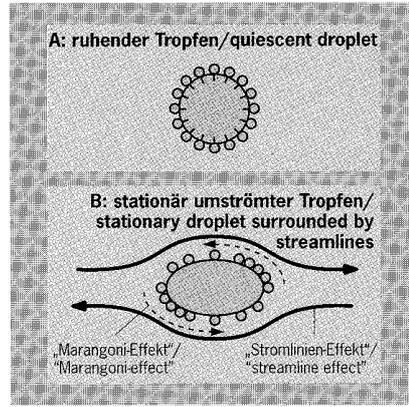


#### Dr.-Ing. Bettina Wolf,

geb. 1965, hat an der Universität Karlsruhe (TH) Chemieingenieurwesen studiert. Seit 1989 ist sie als wissenschaftliche Mitarbeiterin von Prof. Windhab, zunächst am Deutschen Institut für Lebensmitteltechnik DIL (Quakenbrück) und seit 1992 an der ETH Zürich, auf dem Gebiet „Struktur-rheologie disperser Mehrphasensysteme in der Lebensmittelverfahrenstechnik“ tätig. 1995 hat sie an der ETH Zürich ihre Dissertation abgeschlossen.

Bettina Wolf, born in 1965, studied chemical engineering at the University of Karlsruhe. Since 1989 she has been a graduate student of Prof. E. Windhab, first at the German Institute for Food Technology (Quakenbrück) and, since 1992, at ETH Zürich. Her doctoral work focused on structural rheology of multiphase systems used by the food industry. In 1995 she completed her dissertation in this field at ETH Zürich.

**Abb. 7:**  
Verteilung von  
Emulgatormolekülen an  
einer Tropfengrenzfläche  
**Fig. 7:**  
Distribution of emulsifier  
molecules on the surface  
of a droplet



Bei Stoffsystemen mit grenzflächenaktiven Molekülen resultieren prinzipiell für die Grenzflächenviskosität  $\eta_G$  aus den unterschiedlichen Deformations- und Relaxationsversuchsführungen voneinander abweichende Werte. Als Ursache hierfür können molekulare Vorgänge an der Grenzfläche verstanden werden (Adsorption, Desorption), welche im Zusammenhang mit deren Vergrößerung beim Deformationsvorgang und deren Verkleinerung bei der Relaxation einhergehen. Bei Grenzflächenvergrößerung spreiten die adsorbierten Moleküle aufgrund der Wirkung des Marangoni-Effektes. (Als Marangoni-Effekt wird die Tendenz zur Gleichverteilung von Emulgatormolekülen an Grenzflächen infolge von Belegungsdichtegradienten bezeichnet.) Dem Marangoni-Effekt entgegengerichtet wirkt der Stromlinieneffekt (Strömungseinfluß durch die Umströmung mit der kontinuierlichen Phase), dank welchem sich die an der Grenzfläche adsorbierten Moleküle an den Enden des Tropfens anhäufen. Abb. 7 beschreibt diese Mechanismen schematisch. Ferner erfolgt an der neu geschaffenen Grenzfläche eine weitere Adsorption bis zum Erreichen einer Gleichgewichtsbelastung  $\Gamma_{\infty}$ . Somit können die drei Schritte: Demizellierung (Auflösung der Emulgatormizellen in der Lösung), Diffusionstransport an die Grenzfläche und Adsorption bei der Tropfendeformation in emulgatorhaltigen Stoffsystemen geschwindigkeitsbestimmend werden. Beim Relaxationsvorgang gibt es nur einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt: die Desorption der Emulgatormoleküle von der Grenzfläche bis zum Erreichen des Belegungsgleichgewichtes ( $\Gamma_{\infty}$ ) auf der sich stetig verkleinernden Grenzfläche.

Aus mechanistischen Überlegungen zu den beschriebenen molekularen Vorgängen in der Grenzfläche erscheint es in erster Linie sinnvoll, von einer konstanten Grenzflächenelastizität  $G_{G2}$  (bei Deformation und Relaxation) auszugehen, da die elastischen Wechselwirkungen der grenzflächenaktiven Moleküle in der Grenzfläche keine maßgeblichen Veränderungen erfahren.

Hinsichtlich der Grenzflächenviskosität  $\eta_G$  sind Unterschiede zwischen Deformations- und Relaxationsversuch naheliegend. Während bei der Tropfendeformation eine „Dehnung“ des Grenzflächenfilms und damit eine „Verdünnung“ der Konzentration grenzflächenaktiver Moleküle in der Grenzfläche erfolgt, resultiert bei der Relaxation eine „Stauchung“ und damit verbunden eine Konzentrationserhöhung grenzflächenaktiver Moleküle in der Grenzfläche. Die viskose Beweglichkeit nimmt bei Konzentrationsverdünnung zu und folglich die Grenzflächenviskosität ab. Für die Erhöhung der Konzentration grenzflächenaktiver Moleküle bei Grenzflächenrelaxation gilt das Umgekehrte.

**Gleichungen/equations**

$$A_0 = \pi \cdot x^2 \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_k = \dot{\gamma}_{k0} \cdot t; \dot{\gamma}_{k0} = \text{konstant} \quad (2)$$

$$\dot{\gamma}_k = \text{konstant}; \dot{\gamma}_k = 0 \quad (3)$$

$$\Delta p_k = \frac{4 \cdot \sigma}{x} \quad (4)$$

$$\tau = \frac{G_{G1} \cdot G_{G2}}{G_{G1} + G_{G2}} \cdot \dot{\gamma}_T + (\eta_G + \eta_d) \cdot \dot{\gamma}_T \quad (5)$$

$$\dot{\gamma}_{T,def} = \frac{\tau \cdot (G_{G1} + G_{G2})}{G_{G1} \cdot G_{G2}} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{G_{G1} \cdot G_{G2}}{(G_{G1} + G_{G2}) \cdot (\eta_G + \eta_d)} \cdot t\right) \right] \quad (6)$$

$$\dot{\gamma}_{T,def,stat} = \frac{\tau \cdot (G_{G1} + G_{G2})}{G_{G1} \cdot G_{G2}} \quad (7)$$

$$\dot{\gamma}_{T,rel} = \frac{\tau \cdot (G_{G1} + G_{G2})}{G_{G1} \cdot G_{G2}} \cdot \exp\left(-\frac{G_{G1} \cdot G_{G2}}{(G_{G1} + G_{G2}) \cdot (\eta_G + \eta_d)} \cdot t\right) \quad (8)$$

$$\dot{\gamma}_{T,rel,stat} = 0 \quad (9)$$

$$\eta_k \cdot \dot{\gamma}_k \cdot \dot{\gamma}_{T,def} = (\eta_d + \eta_G) \cdot \dot{\gamma}_{T,def}^2 + \frac{G_{G1} \cdot G_{G2}}{G_{G1} + G_{G2}} \cdot \frac{dA}{A \cdot dt} \quad (10)$$

$$0 = (\eta_d + \eta_G) \cdot \dot{\gamma}_{T,rel}^2 + \frac{G_{G1} \cdot G_{G2}}{G_{G1} + G_{G2}} \cdot \frac{dA}{A \cdot dt} \quad (11)$$

$$\frac{dA}{A \cdot dt} = \frac{\tau^2 \cdot (G_{G1} + G_{G2})}{G_{G1} \cdot G_{G2} \cdot (\eta_d + \eta_G)} \cdot \left[ \exp\left(-\frac{G_{G1} + G_{G2}}{G_{G1} \cdot G_{G2} \cdot (\eta_d + \eta_G)} \cdot t\right) - \exp\left(-\frac{2 \cdot G_{G1} + G_{G2}}{G_{G1} \cdot G_{G2} \cdot (\eta_d + \eta_G)} \cdot t\right) \right] \quad (12)$$

$$\frac{dA}{A \cdot dt} = \frac{\tau^2 \cdot (G_{G1} + G_{G2})}{G_{G1} \cdot G_{G2} \cdot (\eta_d + \eta_G)} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot G_{G1} + G_{G2}}{G_{G1} \cdot G_{G2} \cdot (\eta_d + \eta_G)} \cdot t\right) \quad (13)$$

$$\frac{A}{A_0} = \exp\left\{ \frac{\tau^2 \cdot (G_{G1} + G_{G2})^2}{G_{G1}^2 \cdot G_{G2}^2} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot G_{G1} + G_{G2}}{G_{G1} \cdot G_{G2} \cdot (\eta_d + \eta_G)} \cdot t\right) \right] - \frac{\tau^2 \cdot (G_{G1} + G_{G2})^2}{G_{G1}^2 \cdot G_{G2}^2} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot G_{G1} + G_{G2}}{G_{G1} \cdot G_{G2} \cdot (\eta_d + \eta_G)} \cdot t\right) \right] \right\} \quad (14)$$

$$\left(\frac{A}{A_0}\right)_{stat} = \exp\left\{ \frac{\tau^2 \cdot (G_{G1} + G_{G2})^2}{2 \cdot G_{G1}^2 \cdot G_{G2}^2} \right\} \quad (15)$$

$$\frac{A}{A_0} = \exp\left\{ \frac{\tau^2 \cdot (G_{G1} + G_{G2})^2}{2 \cdot G_{G1} \cdot G_{G2}} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot (G_{G1} + G_{G2})}{G_{G1} \cdot G_{G2} \cdot (\eta_d + \eta_G)} \cdot t\right) \right\} \quad (16)$$

$$G_{G2} = \frac{G_{G1} \cdot \left(2 \cdot \ln\left(\frac{A}{A_0}\right)_{stat}\right)^{\frac{1}{2}}}{G_{G1} - \left(2 \cdot \ln\left(\frac{A}{A_0}\right)_{stat}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

The constant strain and relaxation experiments also differ with respect to conditions at the droplet interface: when deformed at constant strain the mobile interphase is constantly subjected to viscous flow as the continuous phase moves around the droplet. This flow has both shear and extensional components. In contrast, during relaxation the interphase is subjected to approximately equibiaxial compression.

To attain a more detailed understanding of the viscous and elastic mechanisms of film flow on a surface, further work is being conducted with emulsifiers having different structures.

A comparison of experimental results with the model is shown for the L123 emulsifier system used in Fig. 8. Table 2 lists the parameters  $G_{G1}$ ,  $G_{G2}$ ,  $\eta_d$  and  $\eta_G$  for the different experiments using the L123 system. There is good agreement between the model's predictions and experimental results.

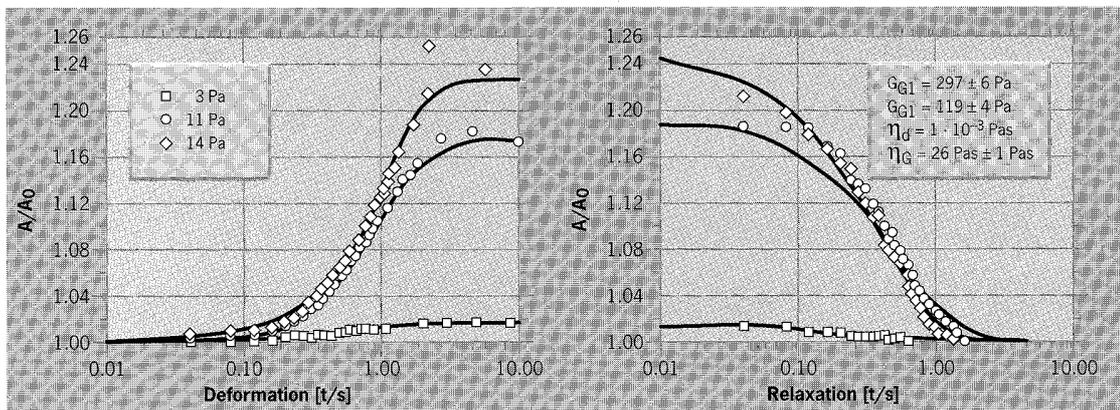


Abb. 8:  
 $A/A_0(t)$  von Tropfen aus  
 L123-Lösung ( $x = 500 \mu\text{m}$ )  
 in Silikonöl ( $\eta_k = 10,5 \text{ Pas}$ );  
 Punktsymbole: Experiment;  
 Linie: Berechnung nach  
 Modellgleichung (14)  
 (Deformation) bzw. (16)  
 (Relaxation)

Fig. 8:  
 $A/A_0(t)$  of droplets from  
 L123 solution ( $x = 500 \mu\text{m}$ )  
 in silicone oil ( $\eta_k = 10.54 \text{ Pas}$ ).  
 Symbols: experimental  
 data; line: calculated based  
 on the model using equation  
 (14) for constant strain and  
 (16) for relaxation

Ferner kann als weitere Unterscheidung von Deformations- und Relaxationsvorgang davon ausgegangen werden, daß ein beweglicher Grenzflächenfilm bei Deformation des Tropfens in der Scherströmung einer durch die Umströmung mit kontinuierlicher Phase bedingten ständigen viskosen Filmströmung, welche Scher- und Dehnströmungsanteile besitzt, unterzogen ist. Bei der Tropfenrelaxation erfährt der Grenzflächenfilm eine näherungsweise äquibiaxiale Kompression.

Für eine detaillierte Deutung viskoser und elastischer Mechanismen einer Grenzflächenfilmströmung sind weiterführende Arbeiten mit Emulgatoren unterschiedlicher Struktur in Bearbeitung.

Am Beispiel des untersuchten Emulgatorsystems L123 zeigt Abb. 8 experimentelle und modellierte Ergebnisse im Vergleich. Die Parametersätze  $G_{G1}$ ,  $G_{G2}$ ,  $\eta_d$ ,  $\eta_G$  für die unterschiedlichen Versuchsführungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Experimente und Modellrechnung zeigen gute Übereinstimmung.

## 5 Zusammenfassung

Mittels Bandscherapparatur wurde das Deformationsverhalten von Einzeltröpfchen in der stationären und instationären (Anlaufströmung, Relaxationsströmung) Scherströmung experimentell quantifiziert.

Auf Basis eines mechanisch-rheologischen Modells wurde das instationäre Tropfendehmungsverhalten unter Einführung der grenzflächenrheologischen Modellparameter  $G_{G1}$ ,  $G_{G2}$ ,  $\eta_G$  beschrieben. Der Vergleich experimenteller sowie theoretischer Ergebnisse zeigt, daß mit dem erstellten Modell Deformations- und Relaxationsversuch beschreibbar sind. Für Grenzflächen ohne adsorbierte grenzflächenaktive Moleküle gelingt die Beschreibung des Deformations- und Relaxationsverhaltens vollständig. Daß heißt, es konnten konstante Grenzflächenmodellparameter gefunden werden. Bei dispersen Fluidsystemen mit grenzflächenaktiven Molekülen wird das Deformations- und Relaxationsverhalten der Phasengrenzfläche in Abhängigkeit der wirkenden Spannungen durch molekulare Strukturierungsvorgänge seitens der adsorbierten Moleküle wesentlich mitbestimmt. Dies hat zur Folge, daß sich die Grenzflächenmodellparameter für Deformation und Relaxation unterscheiden. Für die entwickelten grenzflächenrheologischen Größen lassen sich Zusammenhänge mit den Wechselwirkungsmechanismen der Emulgatormoleküle qualitativ herstellen.



## 5 Conclusion

The deformation behavior of individual droplets in stationary and instationary shear flows (start-up flow and relaxation) was experimentally quantified using a belt shear apparatus.

Behavior of the droplet undergoing instationary deformation was described using a rheological model with the newly defined parameters  $G_{G1}$ ,  $G_{G2}$  and  $\eta_G$ . Comparison of experimental and theoretical results indicates that the model applies to both constant strain and relaxation experiments. The model is completely successful in describing both experiments when the droplet interface contains no adsorbed surface active molecules. For this case, the model parameters were independent of experiment type. For fluid systems containing surface active molecules, the deformation and relaxation behavior of the interface is dependent on the stresses imposed and on the structural influences of the adsorbed molecules. As a result, deformation experiments produce parameters different from those obtained in relaxation experiments. The interfacial rheological quantities defined in this work are qualitatively related to the interaction mechanisms of the emulsifier molecules.



- [1] Taylor, G.I.: The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. Proc. Roy. Soc., London, 1932, A134.
- [2] Taylor, G.I.: The formation of emulsions in definable fields of flow. Proc. Roy. Soc., London, 1934, A146.
- [3] Cerf, R.J.: Clin. Phys. 48 (1951), p. 59
- [4] Cox, R.G.: J. Fluid Mech. 37 (1969), p. 601
- [5] Wei, L.-Y., Schmidt, W., Slattery, J.C.: J. Colloid and Interface Sci. 48 (1974), No. 1, p. 1-9
- [6] Flumerfelt, R.W.: J. Colloid and Interface Sci. 76 (1980), No. 2, p. 330-349
- [7] Phillips, W.J.; Graves, R.W.; Flumerfelt, R.W.: J. Colloid and Interface Sci. 76 (1980), No. 2, p. 350-370
- [8] Windhab, E.; Wolf, B.: Rheology 1 (1991), No. 1, p. 17
- [9] Nirschl, H.: Mikrofluidmechanik. Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Umströmung kleiner Körper. Dissertation TU München, Lehrstuhl für Fluidmechanik und Prozeßautomation, Freising, 1994
- [10] Wolf, B.: Untersuchungen zum Formverhalten mikroskopisch kleiner Fluidtröpfchen in stationären und instationären Scherströmungen. Diss. ETH Zürich Nr. 11068, 1995