



Doctoral Thesis

Rheology of two-phase bio-polymer systems with droplet morphology

Author(s):

Braun, André

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005929654> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Dissertation ETH number 18286

Rheology of Two-Phase Bio-Polymer Systems with Droplet Morphology

A dissertation submitted to

ETH Zurich

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

André Braun

Dipl.-Phys. ETH Zurich

born 19th November 1976

citizen of Luxembourg

accepted on the recommendation of

Prof. Dr.-Ing. Erich J. Windhab, examiner

PD Dr. M. Dressler, co-examiner

Dr. A. Burbidge, co-examiner

2009

Summary

Emulsions are a fundamental multiphase structure form of industrially processed food. In order to produce tailored emulsions, it is important to understand the evolution of the microstructure during processes since the microstructure defines the texture and the texture defines the product properties of the emulsion.

A recently developed model based on non-equilibrium thermodynamics (NEQT) was adopted to better understand the rheology-microstructure relationship of emulsions under transient, non-equilibrium processing conditions. In this study, the model predictions of this relationship are for the first time experimentally tested.

The NEQT emulsion model defines a multiple droplet morphology in a viscoelastic matrix phase. The thermodynamically consistent model includes macroscopic variables (describing the velocity field and the related stress field) as well as microstructure variables (describing the matrix polymer conformation, the drop shape, and the droplet number density). The flow equations were solved for simple shear flow using a Newton-Raphson algorithm. Such calculations were then used to compare the model predictions with experimental data. In addition, the flow equations were solved for a non-symmetric process flow as encountered in the conveying zone of a single screw extruder. The resulting mix of Couette and Poiseuille flow was numerically solved using a shooting algorithm. Macroscopic flow characteristics such as the velocity and stress fields are discussed along with morphological characteristics such as oblate/prolate droplet configurations as well as break-up/coalescence rates. Furthermore, the velocity fields were used to derive process characteristics such as the volumetric flow rate and the residence time distribution. These calculations showed that the NEQT model flow equations can be solved for complex process flows.

A model emulsion system, satisfying the model assumptions, was selected and characterized with respect to its rheology and microstructure. The matrix phase consists of the bio-polymer guar and the disperse phase of silicon oil. In order to perform transient, steady-state, and oscillatory shear measurements using cone/plate geometry, special measuring procedures were developed to increase the shear rate window. Measurements in the linear and non-linear domain were performed in order to get a complete picture of the viscoelastic behavior.

Within this study, the second normal stress difference N_2 plays an important role: the emulsion model predicts unusual high values, it is a sensitive quantity to test the model predictions, and it is an experimental challenge to measure it sufficient accurately. The applied measurement procedure was based on the combination of a

cone/plate and plate/plate geometry. N_2 was negative and its absolute value was smaller than the first normal stress difference N_1 . It was observed that the ratio $|N_2|/N_1$ of the emulsion was increasing with increasing volume fraction of disperse phase and decreasing with increasing shear rate. As with suspensions, the ratio $|N_2|/N_1$ was found to be significantly higher than for polymeric solutions.

The microstructure of the emulsion was characterized through several experimental investigations: the droplet size distribution was measured using a light scattering method, the deformation of a single droplet was quantified in a parallel bands apparatus, and a novel rheo-optical device was applied to measure droplet deformations of turbid multi-droplet systems during shearing. The same magnitude of drop deformation, as a function of the capillary number, was observed for the single and the multi-drop systems.

Hence, the rheological behavior and the emulsion morphology was fully characterized. Then, the NEQT model predictions were compared with the experimental data. Specific model parameters were derived experimentally to maintain a physically meaningful basis for the model predictions. Calculations were repeated with varying material parameters and their influence on the results was described. The analysis of the model predictions points out the ability of the NEQT model to describe with satisfaction some of the rheology-microstructure relationships. E.g. the slope of the the viscosity and of both normal stress differences change at the same shear rate as the droplet starts to deform significantly. Or prolate droplets become oblate due to an exceptional rise of N_2 . However, for the material used in this study, the measured rheological and microstructure behavior of the emulsion was only partly predicted by the NEQT model: the model predictions were generally higher than the experimental data but qualitatively in agreement. The accordances and the discrepancy are identified and listed. Model modifications are proposed and crudely implemented. Those test calculations show a quantitatively improvement of the model predictions. Hence, this study provides important insights into the NEQT emulsion model and propositions for further studies are suggested in order to fully exhaust the model's potential to describe the rheological-microstructure relationship.

Zusammenfassung

In der industriellen Lebensmittelverarbeitung sind Emulsionen ein wichtiger und fester Bestandteil. Da die Emulsionsmikrostruktur die Konsistenz eines Lebensmittel und diese wiederum die Produkteigenschaften definiert, ist es notwendig, die Entwicklung der Mikrostruktur während des Produktionsprozesses zu verstehen.

Ein kürzlich entwickeltes Emulsionsmodell, basierend auf der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik (NGT), wurde verwendet, um die Beziehung zwischen Rheologie und Mikrostruktur unter transienten und nichtgleichgewichts Prozessgegebenheiten zu verstehen. Die Modellvorhersagen bezüglich dieser Beziehung sind in dieser Studie zum ersten Mal experimentell getestet worden.

Das NGT Emulsionsmodell definiert eine Vieltropfen-Morphologie in einer viskoelastischen Matrixflüssigkeit. Das thermodynamisch konsistente Modell beinhaltet makroskopische Variablen, wie das Geschwindigkeitsfeld und das dazugehörige Spannungsfeld, sowie mikroskopische Variablen, wie die Matrixpolymerkonformation, die Tropfenform und die Anzahltropfendichte. Die Strömungsgleichungen wurden für den einfachen Scherfluss mittels Newton-Raphson-Algorithmus gelöst. Diese Berechnungen werden gebraucht, um die Modellvorhersagen mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Zusätzlich wurden die Strömungsgleichungen für nichtsymmetrische Prozessströmungen gelöst, wie sie beispielsweise in der Förderzone eines Einschneckenextruders vorliegen. Der resultierende Fluss ist eine Mischung aus dem Couette- und dem Poiseuillefluss und wurde mit dem numerischen Verfahren Shooting-Algorithmus berechnet. Makroskopische Eigenschaften werden zusammen mit der oblaten und prolaten Tropfenform sowie der Aufbruch- und Koaleszenzrate diskutiert. Zusätzlich wurden aus dem Geschwindigkeitsprofil Prozesscharakteristika, wie die Durchflussrate und die Verweilzeitverteilung hergeleitet. Diese Berechnungen haben gezeigt, dass die Bewegungsgleichungen auf komplexe Prozessflüsse angewendet werden können.

Ein Modellmaterial, das alle Voraussetzungen des theoretischen Modells erfüllt, wurde verwendet, um die rheologische und mikrostrukturelle Entwicklung zu charakterisieren. Die rheologischen Messungen, basierend auf Kegel/Platte Messgeometrie, wurden mit einer speziell angepassten Messprozedur durchgeführt. Auf diese Weise konnte das Scherraten-Messfenster vergrößert werden. Das rheologische Verhalten der Emulsion wurde mittels Messungen im linearen sowie nicht-linearen Bereich ermittelt.

In dieser Studie spielt die zweite Normalspannungsdifferenz N_2 eine wichtige Rolle, weil das NGT Modell ungewohnt hohe Werte vorhersagt und sie ein sensibler Parameter zur Überprüfung von Modellvorhersagen ist. Allerdings ist es eine Herausforderung

N_2 zu messen. N_2 wurde in Kombination von Platte/Platte und Kegel/Platte Messgeometrien bestimmt. Die gemessene Normalspannungsdifferenz N_2 ist negativ und ihr Betrag ist kleiner als der der ersten Normalspannungsdifferenz N_1 . Das Verhältnis $|N_2|/N_1$ nimmt mit steigendem Volumenanteil der dispersen Phase zu und mit zunehmender Scherrate ab. Wie für Suspensionen ist das Verhältnis $|N_2|/N_1$ signifikant grösser als für polymere Flüssigkeiten.

Die Mikrostruktur der Emulsion wurde in mehreren Experimenten folgendermassen charakterisiert: die Tropfengrössenverteilung wurde in Streuversuchen gemessen, die Tropfendeformation eines Eintropfensystems wurde in einem Bandscherapparat beobachtet und die Tropfendeformation eines undurchsichtigen und konzentrierten Mehrtropfensystems im Scherfeld wurde in einer neuartigen rheo-optischen Messanlage gemessen. Eine Übereinstimmung der Tropfendeformation, in Abhängigkeit der Kapillarzahl, des Ein- und Mehrtropfensystems konnte aufgezeigt werden.

Das rheologische Verhalten und die mikrostrukturelle Entwicklung ist hiermit umfangreich charakterisiert. Die experimentellen Erkenntnisse wurden schliesslich verwendet, um die Gültigkeit der Modellvorhersagen zu überprüfen. Die Modellparameter wurden experimentell bestimmt, um den Modellvorhersagen eine physikalische Bedeutung zu geben. In zahlreichen Berechnungen wurden die Parametergrössen geändert und der Einfluss der Parameter auf die Modellvorhersagen untersucht. Die Modellvorhersagen unterstreichen die Möglichkeit das Rheologie-Mikrostruktur Verhältnis zu beschreiben. Zum Beispiel steht die Scherverdünnung und Änderung der Steigung beider Normalspannungsdifferenzen im direkten Zusammenhang mit einem drastischen Anstieg der Tropfendeformation. Oder oblate Tropfenformen stehen im Zusammenhang mit einem hohen $|N_2|/N_1$ Verhältnis. Jedoch wird für das hier verwendete Modellmaterial das gemessene rheologische und mikrostrukturelle Verhalten nur teilweise durch das Modell quantitativ richtig vorhergesagt. Übereinstimmungen und Unterschiede zwischen Modellvorhersagen und experimentellen Daten wurden identifiziert und darauf basierende Verbesserungen empfohlen. Diese Studie bietet wichtige Erkenntnisse zum thermodynamischen Emulsionsmodell. Auf deren Basis werden Vorschläge für weiterführende Studien präsentiert, um das Potential des Modells voll auszuschöpfen.