

# De hydrodynamica van

De verhouding tussen grote en kleine druppels in een regenbui of in een emulsie (mayonaise, dagcrème, boorvloeistoffen voor de olie-industrie) wordt onder andere bepaald door het samenvloeien, ofwel de *coalescentie* van druppels [1]. De grootte van de druppels en de verdeling hiervan heeft weer een grote invloed op bijvoorbeeld het stromingsgedrag van emulsies. Het is dus belangrijk het coalescentieproces in detail te begrijpen. Coalescentie speelt ook een rol in bijvoorbeeld inkjetprinters, het aanbrenge van coatings, en het gedrag van meefasestromingen (ook weer belangrijk voor de oliewinning). De hydrodynamica van het samenvloeien van druppels is echter tot nu toe niet of nauwelijks experimenteel bestudeerd, om de simpele reden dat het proces te snel gaat: de meeste beschikbare experimentele technieken zijn te langzaam om de coalescentie in detail te kunnen volgen. Dirk Aarts, Henk Lekkerkerker, Hua Guo, Gerard Wegdam en Daniel Bonn

## SAMENVLOEIENDE DRUPPELS

Wanneer twee druppels samenvloeien, begint dat met een eerste aanraking tussen de druppels. Er ontstaat een vloeistofbrug tussen de twee druppels, die vervolgens aangroeit (figuur 1). De capillaire krachten die het gevolg zijn van de oppervlaktespanning  $\gamma$  zullen aanzetten tot samenvloeien en de groei van de vloeistof-

brug wordt in eerste instantie afgeremd door de viscositeit  $\eta$  van de vloeistof. De snelheid van aangroeien wordt dus bepaald door een balans van capillaire en viskeuze krachten, en een simpele dimensieanalyse leidt dan direct tot een capillaire snelheid  $U_{\text{cap}} \approx \gamma/\eta$ . Dit is de snelheid waarmee de vloeistofbrug groter wordt. Voor de coalescentie van de millimeter

grote waterdruppels ( $\gamma = 70 \text{ mNm}^{-1}$  en  $\eta = 1 \text{ mPas}$ ) in figuur 1 betekent deze snelheid dat het hele coalescentieproces in ongeveer  $10^{-5} \text{ s}$  is afgelopen. Dit heeft ertoe geleid dat er nauwelijks experimentele waarnemingen van zijn, hoewel het verschijnsel al aan het einde van de negentiende eeuw door Thomson theoretisch is behandeld [2]. De beelden van de coales-

50



Dirk Aarts (1977) studeerde in 2001 cum laude af in de scheikunde aan de Universiteit Utrecht. In 2005 promoveerde hij cum laude aan dezelfde universiteit in het Van 't Hoff Laboratorium voor Fysische en Colloid Chemie met als promotor Henk Lekkerkerker. Voor zijn

dirk.aarts@ips.ens.fr



proefschrift ontving hij een DSM award for Chemistry and Technology. Sinds september 2005 werkt hij als postdoc in de groep van Daniel Bonn bij het Laboratoire de Physique Statistique van de Ecole Normale Supérieure in Parijs.

Henk Lekkerkerker (1946) studeerde van 1963 tot 1968 scheikunde aan de Rijksuniversiteit Utrecht en promoveerde in 1971 aan de Universiteit van Calgary op een onderzoek naar concentratiefluctuaties in reactiediffusiesystemen. Vervolgens was hij werkzaam aan de Université Libre

de Bruxelles en de Vrije Universiteit van Brussel, eerst als postdoc, daarna als docent en vanaf 1980 als hoogleraar Theoretische Fysische Scheikunde. Sinds 1985 is hij hoogleraar Fysische Chemie aan de Universiteit van Utrecht. In 2005 werd Henk Lekkerkerker benoemd tot Akademiehooftleraar.



Hua Guo (1977) verkreeg in 2003 haar Master Degree na een studie aan de Shenyang University of Technology in China. In 2004 begon ze haar promotieonder-

zoek bij Gerard Wegdam in de groep Zachte Gecondenseerde Materie van het Van der Waals-Zeeman Instituut van de Universiteit van Amsterdam.



Gerard Wegdam (1944) studeerde fysische chemie aan de Universiteit van Amsterdam. In 1971 promoveerde hij op een proefschrift over de moleculaire dynamica van gesmolten zouten. Als vaste medewerker verbonden aan de vakgroep Fysische Chemie in Amsterdam deed hij experi-

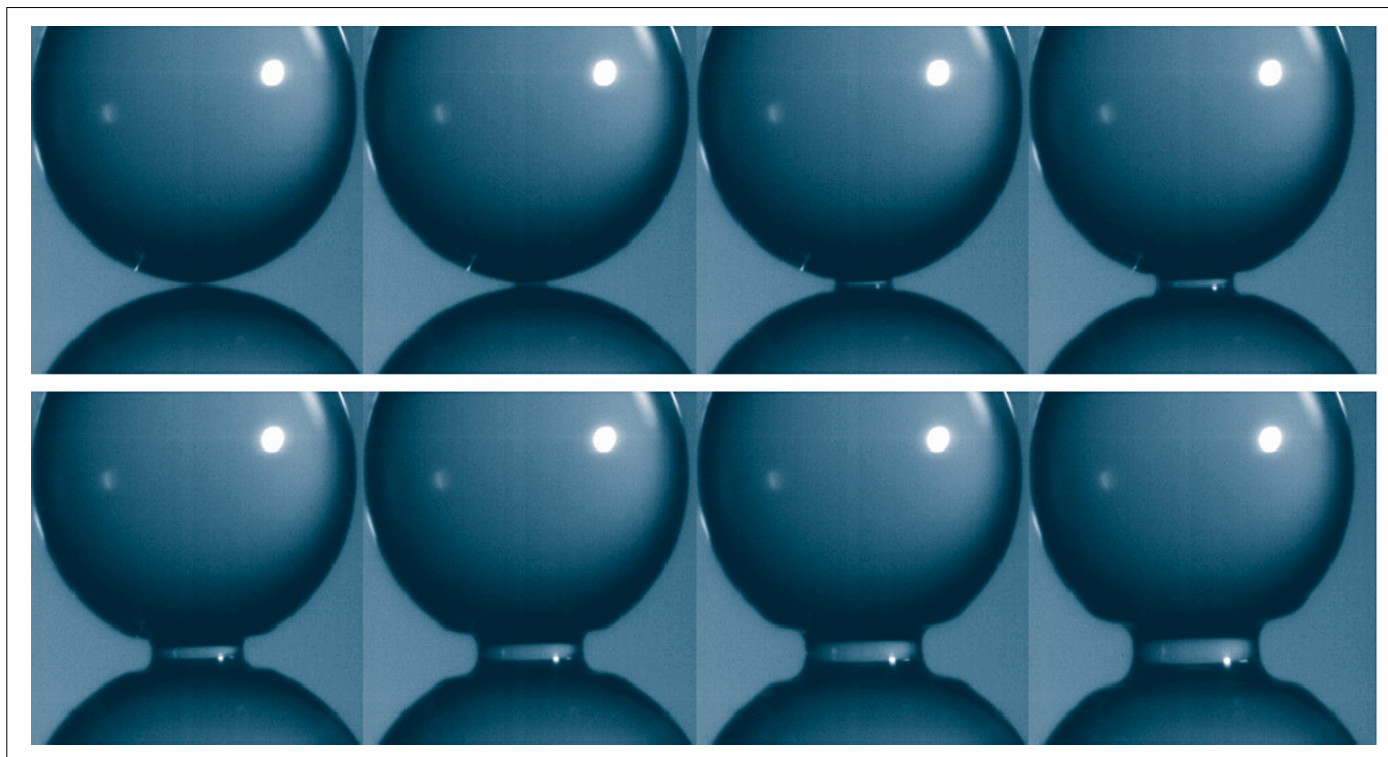
menteel onderzoek binnen de statistische fysica. In 1991 werd hij medewerker bij het Van der Waals-Zeeman Instituut van de Universiteit van Amsterdam, en later directeur. Momenteel is hij hoogleraar en werkgroepvoorzitter van de Zachte Gecondenseerde Materie.



Daniel Bonn (1967) is als CNRS-onderzoeker verbonden aan het Laboratoire de Physique Statistique van de Ecole Normale Supérieure in Parijs en is tevens bijzonder hoogleraar Complexe Vloeistoffen aan het Van der Waals-Zeeman Instituut van de Universiteit van

Amsterdam. Hij promoveerde aan de Universiteit van Amsterdam in 1993. Na zijn promotie zette hij zijn onderzoek naar de eigenschappen van vloeistoffen voort in Parijs, waar hij nu de onderzoeksgroep op het gebied van complexe vloeistoffen leidt.

# samenvloeiende druppels



Figuur 1  
Het samenvloeien van twee waterdruppels, opgenomen met een zeer snelle camera bij 11.200 beeldjes per seconde. Elk plaatje stelt een afmeting voor van 5,12 bij 5,12 millimeter. De straal van de druppel ( $R_0$ ) is twee millimeter.

cerende druppels in figuur 1 zijn dan ook zeer recentelijk gemaakt met een nieuwe generatie ultrasnelle CCD-camera's die tot 120.000 beelden per seconde kunnen filmen. Een inspectie van de beelden van de waterdruppels laat echter zien dat er een probleem lijkt te zijn: deze beelden zijn gefilmd met een snelheid van 11.200 beelden per seconde, en laten dus zien dat de karakteristieke tijdschaal voor de coalescentie ongeveer  $10^{-3}$  s is, een factor honderd langzamer dan voorspeld met de dimensieanalyse. Dit was een van de redenen om ons af te vragen wat precies de hydrodynamische processen zijn die de coalescentie beïnvloeden, en hoe deze te bestuderen.

## EXPERIMENTELE SYSTEMEN

We hebben twee verschillende soorten modelsystemen ontwikkeld waarmee

we het samenvloeien van druppels in detail kunnen bestuderen [3]. Om het proces goed te kunnen bestuderen zijn er twee opties: of de viscositeit moet omhoog, of de oppervlaktespanning omlaag. We hebben beide opties onderzocht.

In het eerste systeem variëren we de viscositeit: we bestuderen twee druppels als in figuur 1, maar als vloeistof worden verschillende siliconenoliën (PDMS) gebruikt. De siliconenoliën zijn korte polymeren, en door de ketenlengte van het polymeer te variëren kan de viscositeit met een factor één miljoen veranderd worden, terwijl de oppervlaktespanning constant blijft. De ketenlengte van de polymeren blijft echter zo kort, dat de oliën Newtoniaans blijven stromen; dat houdt in dat de viscositeit een constante is en niet afhangt van hoe de vloeistof precies

stroomt - het blijft een 'simpele' vloeistof. Het samenvloeien wordt gefilmd met de nieuwe generatie hogesnelheidscamera, en het aangroei van de vloeistofbrug wordt dus direct gevolgd op de beelden.

Het tweede systeem is veel subtieler: het is een mengsel van colloïden en polymeren, samen gedispergeerd in eenzelfde vloeistof. Door entropisch gedreven interacties ontstaat er een fase-scheiding tussen een colloïdrijke en een polymeerrijke fase. Het grensvlak tussen deze twee fasen heeft een ultralage oppervlaktespanning [4]: ongeveer een miljoenste van de oppervlaktespanning van water. Dit zou, weer volgens de dimensieanalyse, de coalescentiesnelheid met een factor één miljoen moeten vertragen, en 'langzame' videomicroscopie is dan voldoende om de coalescentie te kunnen volgen.

## HOGE VISCOSITEIT

De experimentele resultaten aan het eerste systeem laten zien dat als de viscositeit hoog is (typisch duizend keer die van water), de coalescentie inderdaad met een constante snelheid (de capillaire snelheid  $U_{\text{cap}} \approx \gamma/\eta$ ) verloopt. We vinden ook dat als we de viscositeit bijvoorbeeld met een factor vijf verhogen, de coalescentie eenzelfde factor vijf langzamer wordt. Alles lijkt dus in orde. Echter, de complete theoretische berekening van de coalescentiesnelheid voorspelt logaritmische correcties op dit gedrag [5]. Deze worden niet waargenomen in het experiment, en de simpele dimensieanalyse lijkt het dus beter te doen dan de complete hydrodynamische theorie. De oorzaak hiervan is nog niet geheel duidelijk.

Als de viscositeit laag is, zoals voor water, verloopt de coalescentie echter veel langzamer, zoals we al geconcludeerd hadden uit figuur 1. Dit is als volgt te begrijpen. Voor water is de capillaire snelheid ongeveer zeventig meter per seconde (tweehonderdvijftig kilometer per uur!). Vanaf een be-

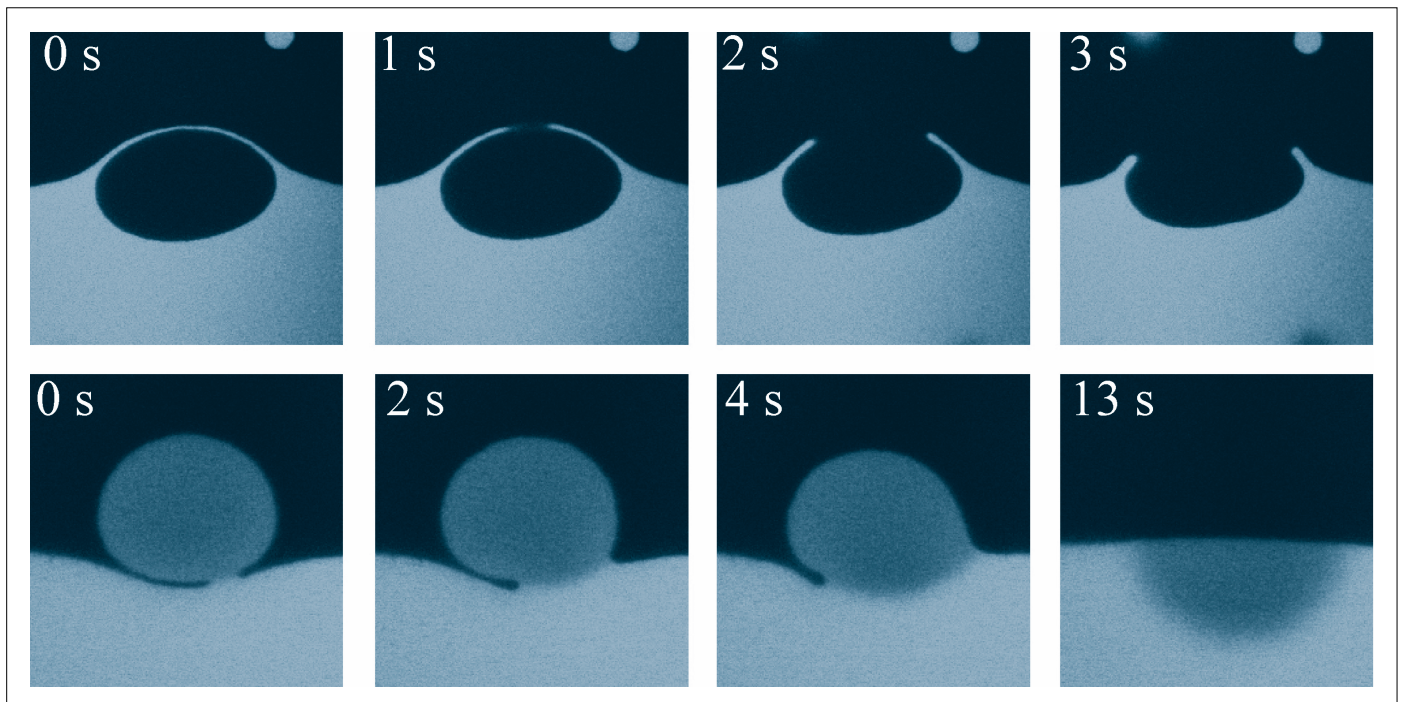
paald moment wordt ook de dichtheid van de vloeistof ofwel de traagheid belangrijk: dit is een andere remmende factor voor de coalescentie. De vraag is dus welke krachten dominant zijn voor het afremmen van de coalescentie: viskeuze- of traagheidskrachten. De verhouding tussen deze twee krachten wordt gegeven door het Reynolds-getal  $Re = \rho UR/\eta$ , met  $\rho$  de dichtheid,  $U$  de snelheid en  $R$  de straal van de capillaire brug. Is het Reynolds-getal kleiner dan 1, dan is de viscositeit de dominante remmende kracht voor de coalescentie. Is het getal groter dan 1, dan zijn de traagheidskrachten de dominante remmende factor. Als de coalescentie van de waterdruppels in het begin met de capillaire snelheid verloopt, volgt direct dat de traagheidskrachten al belangrijk worden bij een straal van de brug van rond de vijftien nanometer en een tijdsverloop vanaf het begin van de coalescentie van  $10^{-10}$  seconde, daarna domineert de inertie van de vloeistof. Dit is natuurlijk veel te klein en te snel om de details van het viskeuze samenvloeien waar te nemen: de remmende

kracht voor de coalescentie voor water is altijd inertiael.

Om de dynamica in dit geval te begrijpen, is het dus voldoende om de capillaire en inertiale krachten te beschouwen. Een simpele dimensieanalyse laat weer zien wat de dynamica in dit geval is. Als we de capillaire krachten  $\gamma R_0/R^2$  (met  $R_0$  de straal van de druppel) gelijkstellen aan de inertiale krachten  $\rho U^2$  volgt direct dat

$$R \approx \left( \frac{\gamma R_0}{\rho} \right)^{1/4} \sqrt{t}.$$

Dit is inderdaad precies wat er in de experimenten wordt gevonden: de opening van de capillaire brug is langzamer, en varieert als de wortel uit de tijd. Dit verklaart ook de relatief 'langzame' coalescentie van figuur 1. Door de viscositeit te veranderen, stelt dit systeem ons ook in staat te bekijken wanneer de coalescentie viskeus gememd wordt, en wanneer de traagheidskrachten domineren. De experimenten geven aan dat de overgang tussen deze twee bijna precies plaatsvindt bij een Reynolds-getal van 1, hetgeen



Figuur 2

Het samenvloeien van druppels in een mengsel van colloïden en polymeren.

In het donkere deel bovenin zitten vooral polymeren, in het lichte deel onderin vooral colloïden. De opnamen zijn gemaakt met een laser scanning confocale microscoop. De druppel in de bovenste plaatjes heeft een doorsnede van zestig micrometer, die in de onderste plaatjes van dertig micrometer. In de onderste plaatjes is bovendien een deel van de fluorescente kleurstof in de druppel kapot gemaakt ('bleachen'), waardoor het materiaal tot in de bulkfase te volgen is.



achteraf laat zien dat onze bovenstaande redenering over het Reynolds-getal geldig is.

#### ULTRALAGE OPPERVLAKTESPANNING

In het tweede systeem vertragen we de coalescentie door de oppervlaktespanning te verlagen. In het colloïd-polymeer-systeem ontstaat vanzelf een scheiding tussen twee fasen in het mengsel, een polymeerrijk deel boven (dat staat voor een gasfase) en een colloïdrijk deel beneden (dat staat voor een vloeistoffase). Door het vat te schudden krijgen we opstijgende 'polymeerdruppels' of dalende 'colloïd-druppels' (zie figuur 2). Dat staat met een voor twee soorten samenvloeiing: de verschillende druppels met hun respectievelijke 'bulkfase'. Het meest opvallende is dat samenvloeiing in dit mengsel wel tienduizend keer trager verloopt dan in het oliesysteem en dat traagheidseffecten pas op een lengteschaal van zes meter beginnen! Met andere woorden, het samenvloeien wordt geheel door de viscositeit overheerst en de vloeistofbrug groeit dus lineair met de tijd. Bovendien speelt ook

de viscositeit van de omringende vloeistof een rol van betekenis.

Van de waarnemingen in het colloïd-polymeer-mengsel hebben we filmpjes gemaakt met behulp van confocale microscopie. Een van de opvallendste waarnemingen uit de filmpjes is dat bij de vorming van de vloeistofbrug de ruwheid van het grensvlak tussen de twee fasen een grotere invloed op het samenvloeien heeft dan de krachten tussen de moleculen. De coalescentie wordt dus veroorzaakt door de thermische fluctuaties van de twee oppervlakken, en niet door de Van der Waals-krachten tussen de druppel en zijn bulkfase, zoals in het algemeen wordt aangenomen.

#### VERDERE MOGELIJKHEDEN

Op grond van beide experimenten kan worden geconcludeerd dat het proces van samenvloeiing wordt gedreven door de oppervlaktespanning. Het proces wordt afgeremd door de viscositeit bij lage Reynolds-getallen en door de traagheid bij hoge Reynolds-getallen. Het colloïd-polymeer-systeem biedt mogelijkheden om ook andere hydrodynamische processen dan alleen het

gedrag onder invloed van de viscositeit te onderzoeken. Een mooi voorbeeld hiervan is te zien in figuur 2: door de fluorescente kleurstof van de colloïden in de druppel kapot te maken ('bleachen'), ontstaat een intensiteitsverschil tussen de druppel en de bulk. Dit maakt het mogelijk te zien waar de vloeistof uit de druppel heengaat, en bijvoorbeeld de vraag te beantwoorden hoe de oppervlakte-energie die vrijkomt bij de coalescentie wordt getransformeerd in kinetische (stromings) energie. Verdere studie van het colloïd-polymeer-systeem moet ons dus in staat stellen een nog beter beeld van de hele hydrodynamica van het samenvloeien van druppels te krijgen.

#### REFERENTIES

- 1 A. Frohn en N. Roth, *Dynamics of Droplets* (Springer Berlin, 2000).
- 2 J. Thomson en H. Newall, *Proc. R. Soc. London* **39** (1885), 417.
- 3 D.G.A.L. Aarts, H.N.W. Lekkerkerker, H. Guo, G. Wegdam en D. Bonn, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005), 164503.
- 4 D.G.A.L. Aarts, M. Schmidt en H.N.W. Lekkerkerker, *NTvN* **70**-7 (2004), 216.
- 5 J. Eggers, J. R. Lister en H. A. Stone, *J. Fluid Mech.* **401** (1999), 293.