



Doctoral Thesis

Porous materials and capsules from particle-stabilized emulsions

Author(s):

Akartuna, Ilke

Publication Date:

2009

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005901978> →

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](#).

Diss. ETH No. 18269

POROUS MATERIALS AND CAPSULES FROM PARTICLE-STABILIZED EMULSIONS

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

ILKE AKARTUNA

Dipl. Ing. TUHH
born on January 22, 1979
Turkey

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ludwig J. Gauckler, examiner
Prof. Dr. Erich J. Windhab, co-examiner

Zurich, 2009

Summary

Emulsions stabilized through the adsorption of colloidal particles at the liquid-liquid interface have been of interest in a wide variety of applications ranging from pharmaceutical and food products to cosmetic and agricultural applications. Particle stabilized-emulsions often contain a limited concentration of particles. Thus, the aim of this thesis was to develop a simple and general approach for the preparation of stable particle-stabilized emulsions through the in situ surface modification of a high concentration of particles with different surface chemistries, and then the application of these emulsions as templates for the fabrication of colloidal capsules and macroporous materials.

Oil-in-water and water-in-oil emulsions are efficiently stabilized using colloidal inorganic particles. The adsorption of initially hydrophilic particles to the oil-water interface is induced by adjusting the particle wetting behaviour in the liquid media through the adsorption of short amphiphilic molecules. Short amphiphiles are shown to be appropriate molecules for the in situ hydrophobization of high concentration of particles. Different types of emulsions are formed by changing the liquid phase in which the particles are originally dispersed and surface modified. In addition to the emulsions stabilized with surface modified inorganic particles, highly stable water-in-oil emulsions are prepared upon adsorption of polymeric colloidal particles at the oil-water interface. The adsorption of polymeric particles at the oil-water interface is accomplished by adjusting the wetting of the particles by the two immiscible liquids. To elucidate the mechanisms taking place during emulsification, the conditions required for particle adsorption at the liquid-liquid interface and for the stabilization of different type of emulsions using the same particles in different liquids are investigated in detail. The final microstructure of oil-water mixtures are tailored by adjusting the initial composition of emulsions. The use of high concentration of particles leads to enhanced stability of particle-stabilized emulsions.

Emulsions stabilized by colloidal particles with different surface chemistries exhibit solid-like behaviour with a viscoelastic character and pronounced yield stress.

The rheological properties of particle-stabilized emulsions and the dependence of these properties on the initial composition of emulsions are investigated to explain the possible mechanisms that determine the final droplet size of emulsions. To evaluate the interrelation between the composition and the rheology of emulsions, a model is applied to the experimental emulsion data. In agreement with the model, the final droplet size of emulsions is controlled by the interfacial tension of the suspension-oil interface, the viscosity of emulsions, and the shear rate during mixing.

Dilution of such highly stable emulsions results in wet colloidal capsules with single layer of particles in the outer shell. Close-packed particle shell surrounding each droplet provide the structural rigidity of the capsules and enable drying of wet capsules into semi-permeable, hollow capsules. The permeability of the capsules can be controlled by the interstices between the particles. Particle locking at the interface using polymers or ionic species further allows adjusting the mechanical strength and the permeability of the dry capsules.

The long term stability and viscoelastic character of particle-stabilized emulsions also allow shaping of the emulsions using conventional technologies, and drying and sintering of the emulsions directly into macroporous materials in the absence of any chemical reaction. The microstructure and the porosity of porous materials are tailored by changing the composition of the original emulsions. Sintering of emulsions stabilized by polymeric particles enable the preparation of porous polymers from a variety of polymeric particles including intractable polymers. The solid macroporous ceramics obtained from emulsions stabilized with inorganic particles exhibit variety of microstructures ranging from homogeneous to hierarchical pore structures. The incorporation of a third phase such as air into oil-in-water emulsions results in porous structures exhibiting pore sizes at length scales differing by one order of magnitude. Tailoring the pore structure in different length scales enables the fabrication of porous ceramics with porosities up to 96% and compressive strengths up to 13 MPa.

Zusammenfassung

Emulsionen, die durch die Adsorption von kolloidalen Partikel auf der flüssig-flüssig Grenzfläche stabilisiert sind, sind interessant für viele Anwendungen: von Arzneimitteln und Nahrungsmitteln bis hin zu Kosmetikprodukten und agrarwirtschaftliche Anwendungen. Die partikelstabilisierten Emulsionen enthalten häufig eine limitierte Partikelkonzentration. Deshalb war das Ziel dieser Doktorarbeit eine einfache und allgemeine Methode zu entwickeln um die Herstellung der stabilen partikelstabilisierten Emulsionen durch eine in situ Oberflächenmodifikation der höheren Partikelkonzentration mit einer unterschiedlichen Oberflächenchemie zu ermöglichen, und dann die Anwendung dieser Emulsionen als Vorlage für die Herstellung von kolloidalen Kapseln und makroporösen Materialien.

Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl Emulsionen werden effektiv mit den kolloidalen anorganischen Partikel stabilisiert. Die Adsorption der anfangs hydrophilen Partikel auf der Öl-Wasser Grenzfläche wird durch Anpassung des Partikelbenetzungsverhaltens im flüssigen Medium durch die Adsorption von kurzen amphiphilen Molekülen induziert. Kurze Amphiphile sind geeignete Moleküle für die in situ Hydrophobisierung von Partikel in hohen Konzentrationen. Unterschiedliche Emulsionstypen werden durch die Veränderung der flüssigen Phase erhalten, in welcher die Partikel ursprünglich dispergiert sind und deren Oberfläche modifiziert ist. Zusätzlich zu den Emulsionen, die mit oberflächenmodifizierten anorganischen Partikel stabilisiert sind, wurden hochstabile Wasser-in-Öl Emulsionen durch die Adsorption von polymeren Kolloidpartikel auf der Öl-Wasser Grenzfläche hergestellt. Die Adsorption der polymeren Kolloidpartikel auf der Öl-Wasser Grenzfläche wird durch Anpassung des Partikelbenetzungsverhaltens mit zwei unmischbaren Flüssigkeiten durchgeführt. Um den Mechanismus der Emulgierung aufzuklären, wurden die Konditionen für die Adsorption der Partikel auf der flüssig-flüssig Grenzfläche und für die Stabilisierung der unterschiedlichen Emulsionstypen mit denselben Partikel in unterschiedlichen Flüssigkeiten ausführlich untersucht. Die finalen Mikrostrukturen der Öl-Wasser Mischungen werden durch Anpassen der Emulsionsanfangszusammensetzung

bestimmt. Die Verwendung von hochkonzentrierten Partikel führt zu verbesserter Stabilität der partikelstabilisierten Emulsionen.

Emulsionen, die mit Kolloidpartikel unterschiedlicher Oberflächenchemie stabilisiert sind, zeigen ein Festkörper-ähnliches Verhalten mit einem viskoelastischen Charakter und einem ausgeprägten Fließspannung. Die rheologischen Eigenschaften der partikelstabilisierten Emulsionen und die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Anfangskomposition der Emulsionen wurden untersucht, um den möglichen Mechanismus, welcher die Endtropfengröße der Emulsionen bestimmt zu erklären. Um die Zusammenhang zwischen der Rezeptur und der Rheologie der Emulsionen zu evaluieren, wurde ein Modell auf die experimentellen Emulsionsdaten angewendet. In Übereinstimmung mit dem Modell, wird die Endtropfengröße der Emulsionen durch die Oberflächenspannung der Suspension-Öl Grenzfläche, die Viskosität der Emulsionen, und die Schergeschwindigkeit während des Mischens kontrolliert.

Verdünnung der hochstabilen Emulsionen führt zu nass kolloidalen Kapseln mit einer einzigen Partikelschicht in der äusseren Hülle. Die dichtgepackten Partikelschichten um jedes Tröpfchen liefern die Struktursteifigkeit der Kapseln und ermöglichen das Trocknen der nassen Kapseln zu halbdurchlässigen Hohlkapseln. Die Durchlässigkeit der Kapseln kann durch die Fuge zwischen den Partikeln kontrolliert werden. Das Verbinden von Partikel auf der Grenzfläche durch Polymere oder ionische Spezies ermöglicht das Anpassen der mechanischen Festigkeit und der Durchlässigkeit der trockenen Kapseln.

Die Langzeitstabilität und der Viskoelastizitätcharakter der partikelstabilisierten Emulsionen ermöglichen auch die Formgebung der Emulsionen mit konventionellen Technologien, sowie das Trocknen und Sintern der Emulsionen direkt zu makroporösen Materialien ohne irgendeiner chemischen Reaktion. Das Gefüge und die Porosität der porösen Materialien werden durch die Veränderung des Aufbaus der ursprünglichen Emulsionen reguliert. Das Sintern der Emulsionen, die mit den Polymerpartikel stabilisiert sind, ermöglicht die Herstellung von porösen Polymeren anhand einer breiten Auswahl an Polymerpartikeln - einschliesslich unlöslichen Polymeren. Die festen makroporösen Keramiken, die von aus den anorganischen partikelstabilisierten Emulsionen hergestellt werden, zeigen eine breite Vielfalt an Mikrostrukturen - von homogenen bis hierarchischen Porenstrukturen. Die Beimischung einer dritten Phase

wie Luft in Öl-in-Wasser Emulsionen ergibt poröse Strukturen mit Poren, deren Länge um eine Größenordnung variieren kann. Das Kontrollieren der Porenstruktur in unterschiedlichen Längestufen ermöglicht die Herstellung von porösen Keramiken mit Porositäten bis 96% und Druckfestigkeiten bis 13 MPa.