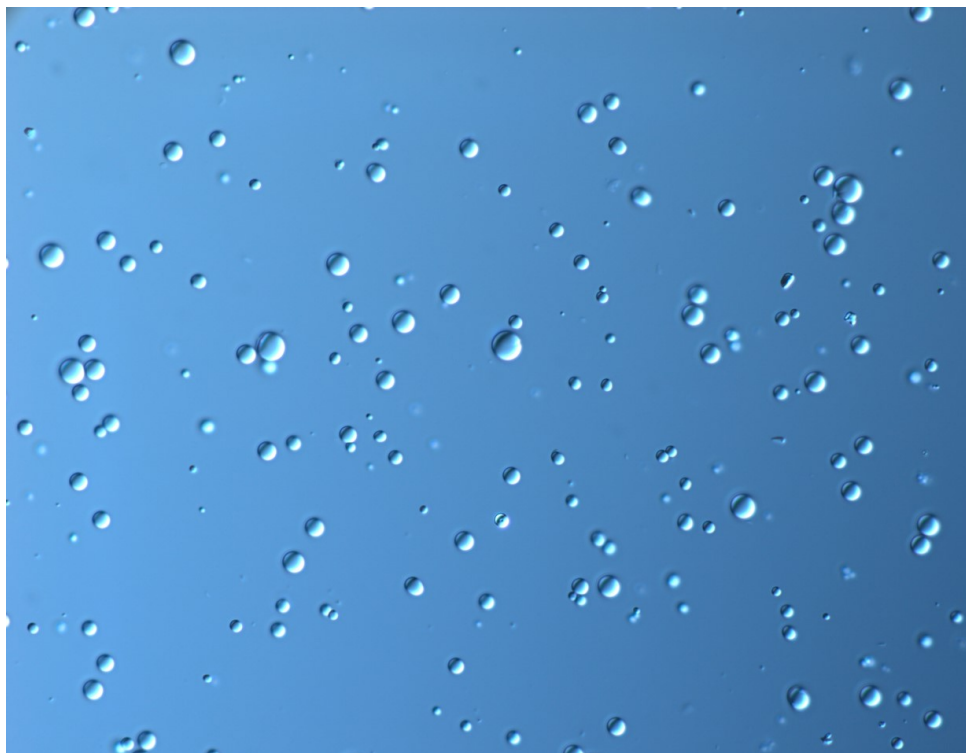




CHALMERS



Syntesoptimering av titandioxidbaserade mikrokapslar genom vattenfri emulgering

Kandidatarbete KBTX10-17-84

Handledare: Lars Nordstierna

Examinator: Nikola Marković

Ylva Bergström, Mikaela Boberg, Aina Edgren,
Alice Flodin, Martin Karlsmo & Cecilia Sjöberg

Teknisk ytkemi
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2017

Förord

Stort tack till vår handledare Lars Nordstierna för allt stöd och handledning genom detta kandidatarbete!

Ett tack till Mats Hulander för all hjälp och instruktion av mikroskopet. Vi vill även tacka resterande personal på avdelningen Teknisk ytkemi för ett varmt välkomnande.

Sammanfattning

Målarfärg för utomhusbruk innehåller biocider som motverkar påväxt av alger och mögel på den torra färgfilmen. Biociden diffunderar genom färgfilmen och skyddar på så sätt den målade ytan mot angrepp. Ett problem i dagsläget är att biociden diffunderar för snabbt till ytan vilket leder till ett alltför kortvarigt skydd och höga utsläpp av biocid till naturen. En möjlig lösning på problemet är att kapsla in biociden i mikrokapslar och på så sätt motverka den snabba frisättningen. Skalet på mikrokapslarna kan bestå av olika material men titandioxid är fördelaktigt då det är ett vanligt förekommande pigment i målarfärg.

Det här projektet är en fortsättningsstudie på ett kandidatarbete samt ett examensarbete från 2016 där titandioxidkapslar formulerades genom en vattenfri emulgering. Frisättningen från kapslarna ansågs dock vara för snabb och suspensionen var instabil över tid. För att uppnå en mer kontrollerad frisättning har i detta projekt en möjlig ökning av skaltjockleken undersökts genom att ändra mängd och val av titanreagens, s.k. prekursor¹. Den maximala skaltjockleken som uppnåddes med prekursorerna $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ var 3,9 % av radien på kapseln. Det är en ökning med cirka 4,5 gånger jämfört med projektet 2016. För att förbättra stabiliteten för den färdiga suspensionen av titandioxidkapslar i vattenlösning, har diverse ytaktiva ämnen undersökts. Resultatet var att 2,5 vikt% PEG-PPG-PEG gav den mest stabila suspensionen.

Ytterligare metodoptimering har visat att dialys kan användas, istället för centrifugering, för byte av kontinuerlig fas från formamid till vatten. En slutsats från projektet var även att färgämnet Sudan I kan kapslas in för att underlätta mikroskopianalys samt för framtida frisättningsstudier.

I det här projektet har det visats att det går uppnå en högre skaltjocklek på mikrokapslarna. För att undersöka om den uppnådda skaltjockleken ger en mer kontrollerad frisättning bör en frisättningsstudie utföras. Högre skaltjocklek och ökad mängd prekursor ledde dock till en mer flockulerad dispersion och vidare stabiliseringsstudier bör därmed göras för att uppnå en mer stabil suspension.

¹Engelska "precursor", startagens för reaktion.

Abstract

Synthesis Optimization of Titanium Dioxide Microcapsules Through Non-Aqueous Emulsification

Coatings as exterior wall paint contains biocides, which prevents growth of algae and mold at the surface of the dry coating film. The diffusive transfer of the biocide to the coating surface occurs however at a rapid pace, causing the protecting biocide film to get depleted too fast and result in a poor durability. Microencapsulation of the biocide is a possible method to control the rapid biocide leakage. Titanium dioxide is a common pigment in white coating, and therefore a material of convenience for synthetization of microcapsules.

This project is a continuation of previous Bachelor's and Master's theses from 2016 where synthesis of titanium dioxide microcapsules were studied. However, those results showed capsules with a diffusion of biocide that was too fast. Moreover, the formulated microcapsule suspension was found to be unstable over time.

To obtain a more controlled diffusion of the active ingredient, an increased shell thickness of the microcapsule is to be preferred. In this project, the shell thickness has been studied varying the type and amount of titanium precursor. The maximum theoretical shell thickness obtained with $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ as precursor was 3,9 % of the capsule dimension. This, compared to the results in 2016, is an improvement of a factor 4,5 with regard to the thickness. Different surface active agents have been studied to increase the stability of the suspension. The result showed that 2,5 wt% PEG-PPG-PEG provided the most stable suspension.

Further optimization of the method resulted in the possibility to use dialysis, instead of centrifugation, for exchange of the continuous phase from formamide to water. Another conclusion from the project was that the oil-soluble dye, Sudan I, could be encapsulated to facilitate microscopy analysis and evaluated in future studies of mass transfer, i.e. the release from microcapsules.

The results in this thesis show that it is possible to increase the shell thickness of titanium dioxide capsules. Further studies are needed to determine if the increased shell thickness contribute to a more controlled mass diffusion of the active ingredient. The increased amount of precursor made the suspension more flocculated, therefore further investigations to stabilize the microcapsule suspension are required.

Innehåll

1	Inledning	6
1.1	Bakgrund	7
1.2	Syfte och mål	7
1.3	Avgränsningar	7
2	Teori	8
2.1	Ytaktivt ämne	8
2.2	Dispersion	8
2.2.1	Emulsion	8
2.2.2	Suspension	8
2.2.3	Stabilisering av dispersion	9
2.3	Titandioxid	9
2.4	Kapseltillverkning genom kondensation vid gränsskikt	10
3	Metod	11
3.1	Utrustning	11
3.1.1	Homogenisatorn SilentCrusher M	11
3.1.2	Ultraljudshomogenisatorn Sonic Vibra-Cell	11
3.1.3	Mikroskop Axio Imager M2	11
3.2	Undersökning av storleksfördelning med ImageJ	11
3.3	Tillverkning av mikrokapslar	11
3.3.1	Översiktlig metodbeskrivning för tillverkning av mikrokapslar	12
3.3.2	Detaljerat originalrecept för tillverkning av mikrokapslar	12
3.4	Alternativa tillverkningsmetoder	13
3.4.1	Emulgering med ultraljudshomogenisator	13
3.4.2	Lösningsmedelsbyte med dialys	13
3.5	Bestämning av ytaktivt ämne	13
3.6	Bestämning av prekursor	13
3.6.1	Undersökning av prekursorernas löslighet	13
3.6.2	Undersökning av mikrokapslarnas skaltjocklek	13
3.7	Undersökning av färgämne	14
4	Resultat och diskussion	15
4.1	Stabilisering av suspension och emulsion med ytaktiva ämnen	15
4.1.1	Bestämning av mängd ytaktivt ämne till emulsion	15
4.1.2	Stabilisering av suspension	15
4.1.3	Studering av prover över tid	17
4.2	Färgämne	20
4.3	Metodoptimering	21
4.3.1	Optimering av reaktionslösning	21
4.3.2	Optimering av homogenisering	21
4.3.3	Emulgering med hjälp av ultraljudshomogenisator	22
4.3.4	Lösningsmedelsbyte med hjälp av dialys	22
4.4	Prekursor	23
4.4.1	Löslighet hos olika prekursorer	23
4.4.2	Jämförelse mellan de tre valda prekursorerna	23
4.4.3	Förhållande mellan mängd prekursor och skaltjocklek	25
4.5	Framtidsutsikter	28
5	Slutsats	29

Referenser	30
A Bilaga 1 - Beräkningar	32
B Bilaga 2 - Kemikalielista	33

1 Inledning

Många föremål runt omkring oss, till exempel hus, båtar och möbler målas ofta med någon form av målarfärg. Det är inte enbart för att föremålet ska få ett tilltalande utseende, utan även för att det ska få en längre livstid. Bland annat så skyddar målarfärgen föremålets yta från angrepp av mikroorganismer som svamp och alger, vilket annars skulle leda till försämringar av materialet som till exempel missfärgning och erosion. [1]

Förr i tiden användes tungmetallföreningar som pigment i målarfärg och som skydd mot angrepp av mikroorganismer. Tungmetaller är mycket giftigt för både miljö och människor och är därför inte längre tillåtet att använda i färg. I dagens målarfärg används istället så kallade biocider för att skydda ytan på det målade objektet. Biocider är, precis som tungmetaller, ämnen som förhindrar tillväxt av mikroorganismer men biocider är ett skonsammare alternativ för miljön. [2]

När biocid har tillsatts i målarfärg kommer den aktiva substansen diffundera till ytan av den torkade färgfilmen och på så sätt skydda mot påväxt av mikroorganismer. Biociden sköljs efterhand bort med regnvatten. Den diffusiva processen av biocid till färgens yta sker i dagsläget snabbt vilket leder till att skyddet i målarfärgen inte blir långvarigt. Föremålet i fråga måste målas om för att ytan skall bibehålla nödvändig biocidkoncentration. Alternativt kan en högre koncentration biocid användas från början för att förlänga skyddet. Detta leder dock till att utsläppet av biocid till miljön blir högre. Från ett miljöperspektiv är en hög koncentration biocid i färgmatrisen inte en optimal lösning på problemet. En hög halt biocid i målarfärgen kan dessutom ge mjukgörande egenskaper i färgfilmen, vilket leder till svårigheter vid torkningen av färg. Det kan även leda till makroskopisk fassparation. [3]

I och med att biocid är skadligt för miljön regleras användningen enligt biocidförordningen Biocidal Products Regulation, BRP, (Regulation (EU) 528/2012) som publicerats av Europeiska Kommissionen. [4] Regleringen innebär att det hela tiden blir striktare restriktioner kring användningen av biocider samt framställningen av nya biocider. För framställning av nya biocider krävs enligt biocidförordningen omfattande toxikologiska undersökningar vilket gör att utvecklingen av nya biocider är dyr och få nya biocider kommer idag ut på marknaden. Idag används vanligen en blandning av biocider för att optimera skyddet i färgmatrisen. [5]

En hög koncentration biocid i målarfärg är alltså inte fördelaktigt varken ekonomiskt, miljömässigt eller praktiskt. Det är därmed av intresse att hålla nere biocidkoncentrationen i färg. En lösning skulle kunna vara att kapsla in biociden i mikrokapslar vilket leder till en långsammare och mer kontrollerad diffusion. Diffusionen blir långsammare då biociden först måste diffundera genom skalet på kapseln och sedan genom färgfilmen för att nå ytan. I det här projekt avses mikrokapslar bestå av ett fast skal kring en kärna av ett annat ämne. För tillämpning i målarfärg bör kapslarna ha en storleksfördelning på 1-5 μm i diameter. [3] Mikrokapslar har tidigare tillverkats från en emulsion med lösningsmedel och olja, där biocid kapslats in i ett polymerskal. Problemet med den metoden är att biociderna placerar sig i kapslarnas skal vilket gör det svårt att kontrollera frisättningen. [6]

Ett alternativ till polymerskal är mikrokapslar med titandioxidskal. Titandioxid är hydrofilt vilket gör att den hydrofoba biociden placerar sig inuti kapselns kärnan istället för i skalet. Därmed blir biociden inkapslad tillsammans med en oljefas i mikrokapseln. Frisättningen blir hypotetiskt mer kontrollerbar och långsammare då biociden måste diffundera genom titandioxidskalet innan den når färgfilmen. [7] En ytterligare fördel med titandioxid är att det är en vanligt förekommande pigmentkomponent i målarfärg och är därmed ett lämpligt ämne att använda som skal till mikrokapslarna. [8] Med hjälp av titandioxidkapslar kan man på så sätt förlänga hållbarheten hos vattenburen målarfärg samt minska utsläppen av biocid till miljön. [6]

1.1 Bakgrund

Det här projektet är en fortsättning av kandidatarbetet ”Metodoptimering för syntetisering av titandioxidmikrokapslar genom en lösningsmedelsburen emulsion”. [7] Arbetet utfördes på avdelningen Teknisk ytkemi på Chalmers tekniska högskola år 2016. Målet var att optimera en metod för syntes av mikrokapslar utifrån en artikel skriven av Collins, Spickermann och Mann, [9] samt att få en stabil dispersion över tid. Optimering av metoden innebar att finna lämpliga stabiliserande ämnen, prekursorer och lösningsmedel. Resultatet blev en förhållandevis stabil suspension med ett stort antal mikrokapslar med storlek runt $2 \mu\text{m}$. En frisättningsstudie av biocid ur kapslarna gjordes i examensarbetet ”Formulation and Controlled Release – Titania Core-shell Particles with Biocide”, även det skrivet på Teknisk ytkemi år 2016. [10] Studien resulterade i en näst intill momentan frisättning, vilket blev den nya problemställningen som undersöks i detta projekt.

1.2 Syfte och mål

Målet med projektet är att skapa stabila titandioxidkapslar så att frisättningen av biocid kan kontrolleras. I nuläget sker frisättningen av biocid snabbt och skyddet i målarfärg blir därför ej långvarigt. För att öka hållbarheten av målarfärg samt minska utsläppen av biocid till naturen bör frisättningen ske under ett längre tidsintervall.

Målet med projektet är att ytterligare optimera metoden för skapandet av mikrokapslar med titandioxidskal som kandidatarbete från år 2016 påbörjat. Hypotesen är att genom att skapa kapslar med tjockare skal tar det längre tid för biociden att diffundera till ytan och på så sätt bidrar det till en långsammare frisättning. För att kapslarna ska vara hållbara under en längre tid är det viktigt att en suspension hålls stabil och väl dispergerad med hjälp av lämpliga ytaktiva ämnen.

1.3 Avgränsningar

Trots att syftet med projektet är att få en kontinuerlig frisättning av biocid i målarfärg kommer kapslarna ej appliceras i färg och en frisättningsstudie kommer inte genomföras. Vilka biocider som är kompatibla kommer inte heller analyseras. Hur titandioxidskalets kristallstruktur arrangeras kommer ej studeras utan antas vara rutil. Det finns många metoder för att stabilisera dispersioner men i denna rapport kommer ej stabilitetsfaktorer utöver ytaktiva ämnen undersökas. Volymförhållandet mellan kontinuerlig och dispers fas varierar ej i projektet utan hålls konstant. Dessa avgränsningar är en följd av den begränsade tid som finns till förfogande för projektet.

2 Teori

Teorin bakom det här projektet är väl förankrad i grundläggande yt- och kolloidkemi. Detta avsnitt behandlar olika dispersioner som emulsion och suspension, samt hur de hålls dispergerade genom tillsatts av ytaktiva ämnen. Reaktionsmekanismen bakom kapseltillverkning genom gränsskikt-kondensation presenteras även.

2.1 Ytaktivt ämne

Ytaktiva ämnen finns i många vardagliga produkter som rengöringsmedel, målarfärg och livsmedel. De består av två delar, en polär huvudgrupp och en opolär kolkedja. Den opolära delen av ett ytaktivt ämne fördelar sig i en hydrofob miljö och den polära delen söker sig till en hydrofil miljö. På så sätt orienterar sig det ytaktiva ämnet i gränssytan mellan två icke blandbara faser. När ett ytaktivt ämne fördelas i gränssytan sänks gränsskiktsspänningen mellan faserna och gör att de kan blandas. Gränsskiktsspänningen mellan de två faserna uppstår på grund av att det finns en obalans i de attraktiva krafterna vid gränssytan. Gränsskiktsspänning för till exempel olja och vatten uppstår eftersom de intermolekylära bindningarna mellan två vattenmolekyler är mycket starkare än de mellan en olje- och vattenmolekyl. Gränsskiktsspänningen kan vara av olika storlek beroende på styrkan hos de intermolekylära krafterna. [11]

Ett exempel på ett ytaktivt ämne är en tensid. Tensider brukar klassificeras i fyra grupper; nonjoniska, anjoniska, katjoniska och zwitterjoniska. Skillnaden mellan dem är laddningen på huvudgruppen. Zwitterjoniska tensider har både en negativ och positiv laddning på huvudgruppen. Ett annat exempel är ytaktiva polymerer, vilka är uppbyggda av hydrofila och hydrofoba delar som ger polymeren dess ytaktiva egenskaper. [11]

2.2 Dispersion

En dispersion är en blandning av minst två ämnen som är olösliga i varandra. Blandningen består av en dispers och en kontinuerlig fas. Det omslutande mediet är kontinuerlig fas medan de fördelade partiklarna benämns dispers fas. De olika faserna kan bestå av vätska, fast material eller gas. Beroende på vilka aggregationstillstånd faserna befinner sig i bildas olika typer av dispersioner till exempel emulsion, suspension, aerosol och skum. [11]

2.2.1 Emulsion

I en emulsion består både dispers och kontinuerlig fas av vätskor, oftast vatten och ett organiskt ämne. Emulsionen får olika benämningar beroende på vilken av vätskorna det är som utgör respektive fas. Om det är olja som är dispergerad i vatten blir det en olja-i-vatten emulsion (O/W) och om det är vice versa kallas det för en vatten-i-olja emulsion (W/O). Det som avgör om det blir en O/W eller W/O emulsion är i vilken fas det ytaktiva ämnet har störst löslighet. Fasen där det ytaktiva ämnet har störst löslighet blir den kontinuerliga fasen. För att få en dispersion av vätskorna krävs även tillsats av mekanisk energi eller en emulgator, så som ett ytaktivt ämne. En emulsion är termodynamiskt instabil vilket leder till att den omedelbart kommer fasset separera. Fasset separationen förhindras med tillsats av ett ytaktivt ämne. [12], [11] Det finns även emulsioner där den kontinuerliga fasen består av ett polärt lösningsmedel istället för vatten. Lösningsmedelsburna emulsioner är betydligt ovanligare då Ostwaldmogning, som leder till instabilitet, spelar en betydligt större roll för lösningsmedelsburna emulsioner än vad det gör för vattenburna. [13]

2.2.2 Suspension

En suspension består av en fast fas som är fördelad i en kontinuerlig vätskefas. Likt emulsioner, är även suspensioner termodynamiskt instabila. I de fall då den kontinuerliga fasen är av fast form, och

dispersa fasen är en vätska, är det inte längre en suspension utan kallas istället för gel. [11]

2.2.3 Stabilisering av dispersion

På grund av dispersioners termodynamiska instabilitet krävs tillsatts av ytaktiva ämnen för att blandningen ska hållas dispergerad. Ytaktiva polymerer är bättre stabilisatorer än tensider men sämre emulgatorer. Detta beror bland annat på storleken hos de ytaktiva ämnena. Polymeren är mycket större än tensiden och kan därför inte röra sig lika fort, men då polymeren väl är i gränssytan släpper den inte lika lätt. Den lågmolekylära tensiden är däremot i konstant rörelse, vilket leder till att den snabbt kan stabilisera nya gränssytor när de bildas. [12]

Det som sker då en dispersion blir instabil är att dispers fas flockulerar, koalescerar, gräddbildas eller sedimenteras. Flockulering innebär att dropparna i dispersionen kommer i kontakt med varandra och stora flockar eller nätverk bildas. Eftersom dropparnas integritet bibehålls kan emulsionen enkelt återskapas genom omrörning. Om dropparna i flockuleringen flyter samman kallas det koalescens. Gräddbildning sker då densiteten av dispers fas är lägre än kontinuerlig fas och dropparna flyter då upp till ytan och bildar en hinna. Om densiteten är högre för dispers fas sker istället en sedimentering och dropparna sjunker till botten. [11]

Det finns två typer av stabilisering som det ytaktiva ämnet kan bidra med, elektrostatiske och sterisk stabilisering. Det förstnämnda innebär att det ytaktiva ämnet är joniskt och ytan på den dispersa fas blir laddad. När två droppar närmar sig varandra, och om det ytaktiva ämnet är anjoniskt, blir det en hög koncentration av positivt laddade joner mellan dropparna. Det skapas ett osmotiskt tryck och vatten från den kontinuerliga fasen strömmar dit för att jämna ut koncentrationsskillnaden. På så sätt sker en elektrostatiske stabilisering. [11]

Sterisk stabilisering sker då en dispersion stabiliseras av polymerkedjor. Drivkraften är den koncentrationsskillnad som uppstår då de långa polymerkedjorna närmar sig varandra och skapar en hög koncentrationsgradient. Även detta jämnas ut med hjälp av osmotiskt tryck, på samma sätt som vid elektrostatiske stabilisering. [11]

2.3 Titandioxid

Titandioxid är ett vanligt förekommande ämne i vardagliga produkter och har ett brett användningsområde. Det används bland annat inom medicin, livsmedel, solceller, korrosionsskydd, fotokatalysator och som pigment. Största användningsområdet för titandioxid är som vitt pigment i bland annat målarfärg. Anledningen till den stora efterfrågan av titandioxid som pigment är på grund av dess höga brytningsindex vilket leder till mycket opaka egenskaper. Brytningsindex för titandioxid är högre än övriga kommersiella vita pigment och den har en god förmåga att reflektera ljus. [14] Andra goda egenskaper är att det är en giftfri substans som är lätt dispergerad och inte löslig i vatten. [15]

Titandioxid utvinns från olika mineraler; rutil, anatas, brookit och ilmenit. Den största mängden titandioxid erhålls från ilmenit. [14] Rutil, anatas och brookit är rena former av titandioxid vars skillnad är deras olika kristallina strukturer. Beroende på vilken form titandioxid befinner sig i har den olika fysiska och kemiska egenskaper som till exempel reaktivitet och densitet. [16]

Ett vanligt sätt att bilda titandioxid är att låta en prekursor innehållandes titan reagera med vatten.



Det som visas i reaktionsmekanism (I), är att det bildas två produkter, TiO_2 samt ROH som biprodukt. [6]

2.4 Kapseltillverkning genom kondensation vid gränsskikt

En vanligt förekommande metod för kapseltillverkning är gränsskiktspolykondensation. Metoden går ut på att en vätska innehållande monomerer dispergeras i en annan vätska. I kontinuerlig fas löses en annan slags monomer som kan reagera med monomeren i den dispersa fasen. De två monomererna möts i gränssytan där det sker en reaktion och polymerer bildas. Beroende på var polymeren har högst löslighet så bildas det olika slags kapslar. Är polymeren löslig i den kontinuerliga fasen skapas ett skal runt den dispersa fasen. Löser sig polymeren däremot i den dispersa fasen så skapas ett rutnät av matristyp i de dispergerade dropparna. [17]

Mikrokapslar med andra typer av skal än polymer kan produceras på liknande sätt genom gränsskiktskondensation. Det som skiljer dessa två metoder åt är att reaktanterna inte är monomerer utan andra typer av kemiska substanser och att produkten inte är en polymer. [17]

Reaktionsmekanism (I) är en kondensation som kan bilda kapslar med ett skal av titandioxid. Eftersom en kondensation sker produceras även en biprodukt, i detta fall ROH. [6] Beroende på vad biprodukten har för polaritet hamnar den antingen i dispers eller kontinuerlig fas. [11]

3 Metod

Metoden som tillämpades i det här projektet för tillverkning av titandioxidkapslar bygger på den laborationsbeskrivning som utvecklades av kandidatarbetet år 2016. Några optimeringar tillkom under projektets gång. Metoden innehåller flertalet moment och kemikalier, vilket innebär att det fanns många parametrar som kunde varieras och därmed påverka resultatet. Parametrar som varierades var bland annat val av prekursor, mängder av olika substanser samt varvtal på homogenisatorn. De avvikande momenten från originalmetoden som undersöktes var homogenisering av emulsion genom ultraljud och dialys vid byte av kontinuerlig fas.

I kommande stycken beskrivs först den utrustning som användes i projektet, efter det återges den laborationsbeskrivning som låg till grund för laborationerna. Den beskrivningen kommer i fortsättningen benämnas som originalreceptet.

3.1 Utrustning

I metoden för tillverkning av mikrokapslarna har främst homogenisatorn haft en betydande roll för laborationsresultatet. För undersökning och utvärdering av laborationsresultat användes ett ljusmikroskop.

3.1.1 Homogenisatorn SilentCrusher M

SilentCrusher M är en homogenisator från Heidolph Instruments och användes vid bildandet av emulsion. [20] Homogenisatorn fungerar som en mixer med två blad placerade på ena ändan av en stav. Den andra ändan placeras i en motorenhet där rpm, Revolutions Per Minute, kan ställas in mellan 5000 och 20000. Bladen förs ned i en rundkolv med vätska och en emulsion bildas.

3.1.2 Ultraljudshomogenisatorn Sonic Vibra-Cell

Ultraljudshomogenisatorn Vibra-Cell från Sonics har i vissa fall använts för att skapa emulsion. [21] En sådan homogenisator består av en prob som förs ned i en blandning av två vätskor. Proben sänder ut ultraljudsvågor som slår sönder en av faserna till små droppar vilket gör att blandningen emulgeras. Amplituden på vågorna ställs in på en skala mellan 0 och 100 %.

3.1.3 Mikroskop Axio Imager M2

I det här projektet användes Axio Imager M2, ett ljuskänsligt mikroskop från Zeiss, för att analysera både emulsion och suspension. [22] Mikroskopet har en fast förstoring på x10 inbyggt i okularet, samt tre flyttbara objektiv med x10, x40 respektive x100 förstoring. Mikroskopet har olika typer av filter som kan användas vid analys av bilderna. Det är dessutom kopplat till en dator där bilder från mikroskopet kan analyseras och sparas.

3.2 Undersökning av storleksfördelning med ImageJ

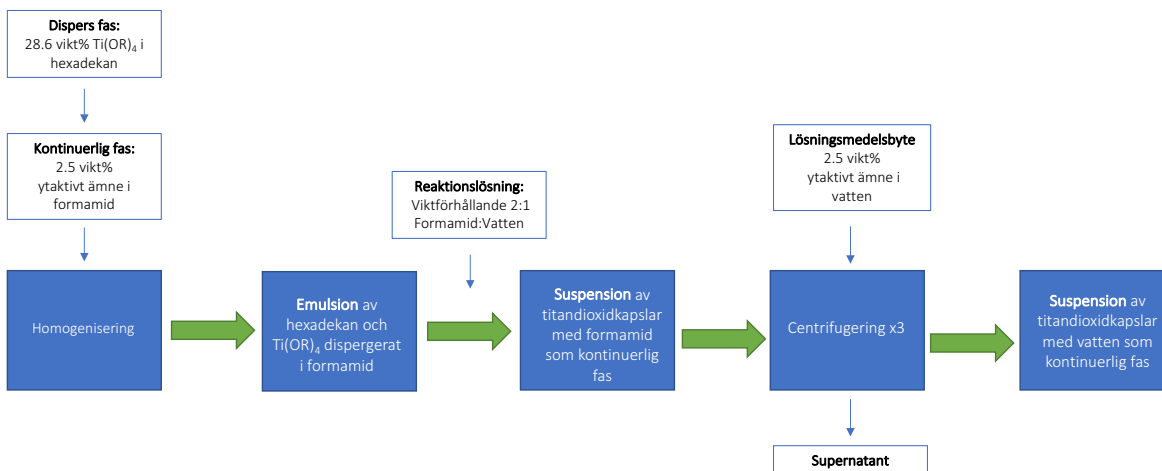
I bildbehandlingsprogrammet ImageJ analyseras storleksfördelningen av kapslarna i en bild från ljusmikroskopet Axio Imager M2. Genom att applicera filter behandlas bilderna så att endast kapslar inom samma bilddjup beräknas. Erhållen mätdata behandlas i Microsoft Excel.

3.3 Tillverkning av mikrokapslar

Nedan följer två avsnitt där det första ger en översiktlig bild av metoden, det andra ger en mer ingående beskrivning med exakta mängder av olika substanser. Metoden grundar sig i kandidatrapport från 2016. [7]

3.3.1 Översiktlig metodbeskrivning för tillverkning av mikrokapslar

Tillverkningen av titandioxidkapslar i detta projekt baseras på ett originalrecept där suspensionen skapas genom vattenfri emulgering. I emulsionen består den dispersa fasen av hexadekan och prekursor, medan kontinuerliga fasen består av formamid och ytaktivt ämne. När en emulsion har bildats med hjälp av en homogenisator tillsätts en reaktionslösning innehållande vatten och formamid. Prekursor reagerar med vattnet och bildar kapslar med titandioxidskal med hexadekan inuti kärnan. Den kontinuerliga fasen innehållandes formamid byts sedan ut till en kontinuerlig fas bestående av endast vatten och ytaktivt ämne med hjälp av centrifugering. I Figur 1 visas ett överskådligt flödesschema över tillverkningsprocessen.



Figur 1: Flödesschema över tillverkning av titandioxidkapslar genom vattenfri emulgering.

3.3.2 Detaljerat originalrecept för tillverkning av mikrokapslar

Den kontinuerliga fasen tillverkades genom att 0,625 g PEG-PPG-PEG löstes upp i 25 g formamid. Fasen överfördes sedan till en 100 ml rundkolv som placerades i ett vattenbad. Homogenisatorn fördes ned i kolven och ställdes in på 5000 rpm. Dispers fas, bestående av 1,786 g hexadekan och 0,714 g Ti(OEt)₄, droppades i kolven med hjälp av pipett. En parafilm förslöt kolvens öppningar för att minska risken för reaktion med fukt i luften. Efter 45 minuters homogenisering överfördes bildad emulsion till en bägare med lock och placeras på omrörning. En reaktionslösning på 18,75 g med viktförhållandet 2:1 mellan formamid och vatten tillreddes och droppades med pipett ner i emulsionen så att suspension bildades. Efter ett par minuters omrörning fördes bildad suspension över till två centrifugrör som centrifugerades i 30 minuter i en centrifug med diametern 36 cm på 2500 rpm. Efter centrifugeringen bildades en kaka på vätskeytan i provröret. Vätskan pipetterades bort och ersattes av ekvivalent mängd lösning bestående av 146,25 g Milli-Q[®] vatten samt 3,75 g PEG-PPG-PEG. Centrifugeringssteget och lösningsbytet upprepades ytterligare två gånger för att säkerställa att formamiden i den kontinuerliga fasen tvättats bort. Suspension och emulsion studerades därefter i mikroskop.

Med originalreceptet som grund för tillverkningen av mikrokapslar, undersöktes möjliga metodoptimeringar genom att variera en faktor i taget. Faktorer som ändrades var prekursor, ytaktivt ämne och mängdförhållanden mellan ingående komponenter. På så sätt togs till exempel den bäst lämpade prekursor och ytaktiva ämnet för projektet fram.

3.4 Alternativa tillverkningsmetoder

För att optimera och förenkla tillverkningen av emulsion och suspension undersöktes alternativa metoder och utrustningar. Dessa alternativa tillverkningsmetoder kan ses som modifieringar av originalmetoden.

3.4.1 Emulgering med ultraljudshomogenisator

En alternativ metod för att skapa en emulsion är att använda en ultraljudshomogenisator. Dispers och kontinuerlig fas tillreddes på samma sätt som i originalreceptet, men de båda faserna blandades först och placerades sedan i en bägare i vattenbad. Ultraljudsproben fördes ned i bägaren och amplituden på ultraljudvågorna ställdes in. Homogenisatorn startades och fortgick i cirka fem minuter innan emulsion analyserades i mikroskop.

3.4.2 Lösningssmedelsbyte med dialys

Dialys är en alternativ metod för lösningssmedelsbyte av suspension. En dialystub fylldes med suspension och placerades i en behållare med 500 ml Milli-Q[®] vatten innehållande 2,5 vikt% PEG-PPG-PEG. Behållaren placerades på ett skakbord. Efter en timma byttes lösningen ut till en ny som även den stod under skakning i en timma. Suspension fördes sedan över till en bägare med lock och analyserades.

3.5 Bestämning av ytaktivt ämne

En litteraturstudie genomfördes där målet var att hitta ett eller flera lämpliga ytaktiva ämnen för att stabilisera emulsion och suspension av mikrokapslar över tid. Ett tiotal lovande kandidater påträffades. Kravet var att de skulle vara lösliga i vatten och formamid. Av de möjliga kandidaterna fanns PAA och CTAB tillgängliga. Utöver det beställdes Etylan[™], Morwet[®] och Agrilan[®] från kemiföretaget AkzoNobel. Laborationer utfördes på samtliga ytaktiva ämnen för att undersöka om någon överträffade PEG-PPG-PEG i form av stabilitetsegenskaper.

3.6 Bestämning av prekursor

För att välja ut den mest lämpade prekursor utfördes ett antal laborationer. Tillhanda fanns det fyra olika prekursorer. $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ och $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$. För att prekursorerna skulle vara intressant skulle den vara löslig i hexadekan och inte reagera med någon av de ingående komponenterna förutom vatten.

3.6.1 Undersökning av prekursorernas löslighet

Löslighetstest utfördes på de kandidaterande prekursorerna. Två glasvialer förbereddes, en innehållandes formamid och PEG-PPG-PEG, och den andra innehållandes hexadekan. Den aktuella prekursorerna adderades i de två olika vialerna som sedan skakades. Därefter undersöktes lösligheten av prekursorerna i de olika faserna visuellt och huruvida de interagerade med någon fas.

3.6.2 Undersökning av mikrokapslarnas skaltjocklek

Skaltjockleken beräknades teoretiskt med antagandet att utbytet var 100 % för prekursorerna. Tjockleken presenteras som en procentsats av radien. Exempelberäkningarna redovisas i Bilaga 1. Skillnaden i beräkning av skaltjockleken mellan $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ och $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ var att biprodukterna som bildas löser sig i olika faser, se avsnitt 2.4. Detta undersöktes med hjälp av kvantitativ NMR-studie. Vid beräkning av $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ måste mängden 2-etylhexanol beräknas och adderas till mängden hexadekan för att få storleken på kärnan. Beräkningsgången är i övrigt analog med beräkningsgången för $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. Efter den teoretiskt beräknade tjockleken utfördes laborationer med de nya mängderna prekursorer.

3.7 Undersökning av färgämne

Avsikten med tillsatts av färgämne var att underlätta mikroskopstudierna och bekräfta att oljan blev inkapslad. Under litteraturstudien ställdes specifika krav på färgämnet. Kraven var att färgämnet skulle vara lösligt i hexadekan men inte i formamid och vatten. Lösighetstest utfördes genom att det till en vial tillsattes hexadekan och formamid. Till vialen tillsattes det aktuella färgämnet, vialen skakades och därefter undersöktes visuellt i vilken fas färgämnet löstes. De färgämnen som löste sig i formamid uteslöts.

4 Resultat och diskussion

Det finns många parametrar som påverkar syntesen av mikrokapslar. I följande avsnitt presenteras och analyseras de resultat som framkommit under projektets gång. Vid utförandet av laborationer har oftast en specifik parameter ändrats från originalreceptet och därmed är resultatet uppdelat i kategorierna ytaktivt ämne, färgämne, metooptimering och prekursor. Om inget annat anges används samma substansmängder och metoder i samtliga laborationer som nämns i originalreceptet, se avsnitt 3.3.

4.1 Stabilisering av suspension och emulsion med ytaktiva ämnen

Ytaktiva ämnen är viktiga för att stabilisera både emulsion och suspension. Efter en litteraturstudie valdes ett antal ytaktiva ämnen ut för att undersökas laborativt.

4.1.1 Bestämning av mängd ytaktivt ämne till emulsion

För att skapa en stabil suspension krävs en dispergerad emulsion. Laborationer utfördes med olika mängd PEG-PPG-PEG för att undersöka vilken mängd som gav den mest stabila emulsionen. Tre olika stabilitetstester utfördes, prov 1.a tillverkades enligt originalrecept, 1.b med mer ytaktivt ämne och 1.c med mindre. Anledningen till att lägre koncentration ytaktivt ämne undersöktes var att minimal kemikalieanvändning alltid är önskvärt. De olika mängderna redovisas i Tabell 1.

Tabell 1: Tabell över mängd PEG-PPG-PEG i de olika proverna

Prov	PEG-PPG-PEG [vikt%]
1.a	2,5
1.b	8,0
1.c	1,2

Redan direkt efter emulgering syntes en stor skillnad mellan de olika proven. I prov 1.b hade den höga koncentrationen PEG-PPG-PEG inte löst sig helt. Ingen vidare analys gjordes därför av detta prov. Vid homogenisering av prov 1.c observerades en avsevärd skumbildning på ytan. I mikroskop observerades flera små enskilda droppar, dock syntes även många luftbubblor och kluster med trasiga droppar.

Den sats som visade sig ge mest sfäriska och väldispergerade droppar var 1.a med 2,5 vikt% PEG-PPG-PEG, alltså den mängd som även användes i originalreceptet. När den studerades i mikroskop direkt efter homogenisering syntes många enskilda emulsionsdroppar och endast ett fåtal var flockulerade eller trasiga.

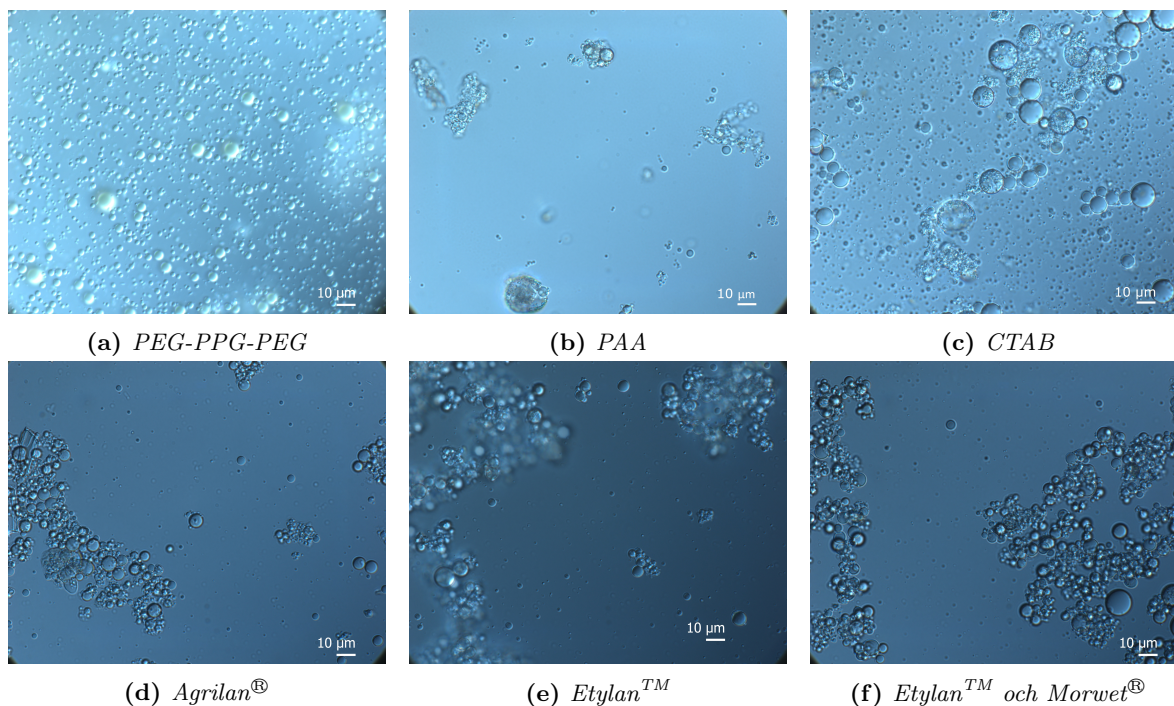
4.1.2 Stabilisering av suspension

För stabilisering av suspensionen har flera olika ytaktiva ämnen undersökts. Kravet på det ytaktiva ämnet var att det skulle vara lösligt i formamid och vatten och olösligt i hexadekan och prekursor. Det fick inte heller reagera med någon av de andra ingående ämnena i suspensionen. Vid byte av formamidbaserad till vatten som kontinuerlig fas varierar tillsatsen av ytaktivt ämne till den vattenlösningen. Enligt avsnitt 2.2.3 är ytaktiva polymerer bättre stabilisatorer än tensider och därför testades fler ytaktiva polymerer. I Tabell 2 redovisas de olika ytaktiva ämnena och deras vikt % i vattenlösningen vid lösningsmedelsbytet.

Tabell 2: De olika ytaktiva ämnen samt tillsatt vikt% i vattenlösningen för undersökning av stabil suspension.

Prov	Ytaktivt ämne	Ytaktiv polymer eller tensid	Koncentration i Milli-Q® [vikt%]
2.a	PEG-PPG-PEG	Polymer	2,5
2.b	PAA	Polymer	2,5
2.c	CTAB	Tensid	2,5
2.d	Agrilan®	Polymer	2,5
2.e	Etylan™	Polymer	2,5
2.f	Etylan™ & Morwet®	Polymer & Tensid	2,5 & 1,0

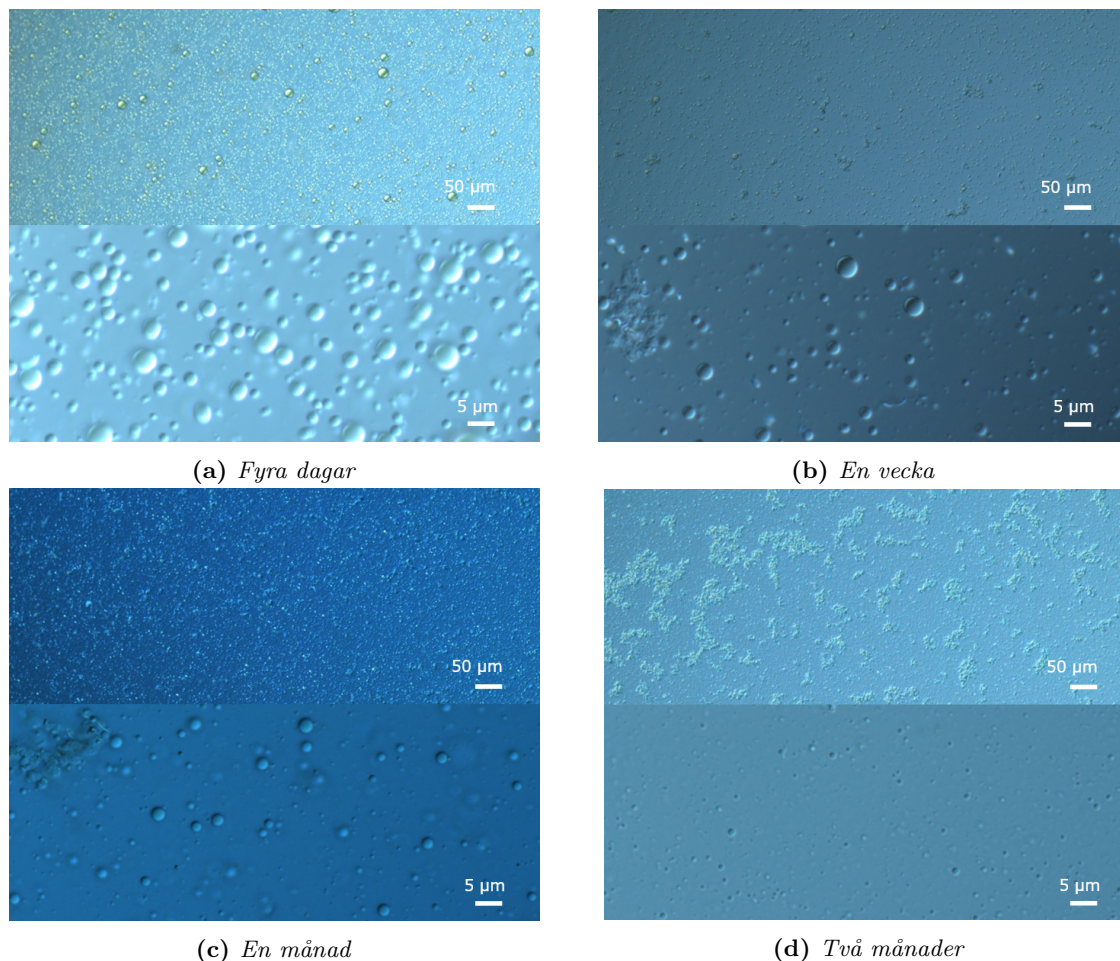
Suspensionen i Figur 2a tillverkades enligt originalreceptet med PEG-PPG-PEG och jämfördes med proverna i figurerna 2b-2f. Inget av proverna visade någon förbättring jämfört med Figur 2a. Samtliga prover var mer flockulerade och innehöll oönskade fragment. Inga fortsatta studier gjordes på andra ytaktivt ämnen än PEG-PPG-PEG.



Figur 2: Bilderna visar suspensioner av titandioxidkapslar dispergerade i vattenlösning med olika ytaktiva ämnen. För samtliga prover användes prekursorern $Ti(OEt)_4$. Prov (b)-(f) är till stora delar flockulerade medan prov (a) är väldispergerat.

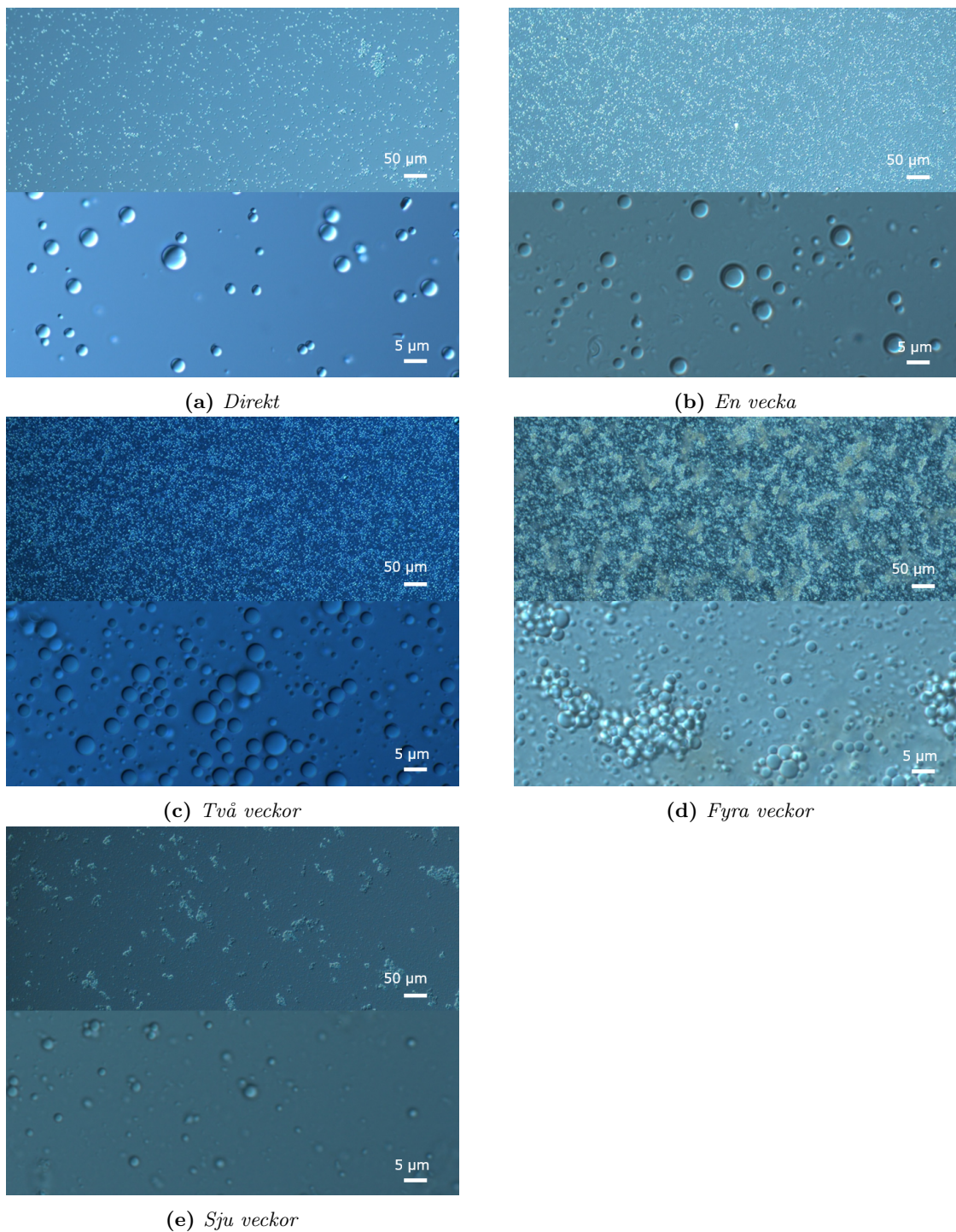
4.1.3 Studering av prover över tid

En intressant studie är att undersöka hur lång tid en suspension kan hållas dispergerad. Två långtidsprover tillreddes utifrån originalreceptet, en med prekursor $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ och den andra med $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$. Till den förstnämnda tillsattes även färgämnet Sudan I, se avsnitt 4.2. I Figur 3 och 4 visas bilder på de två proverna som studerades över tid.



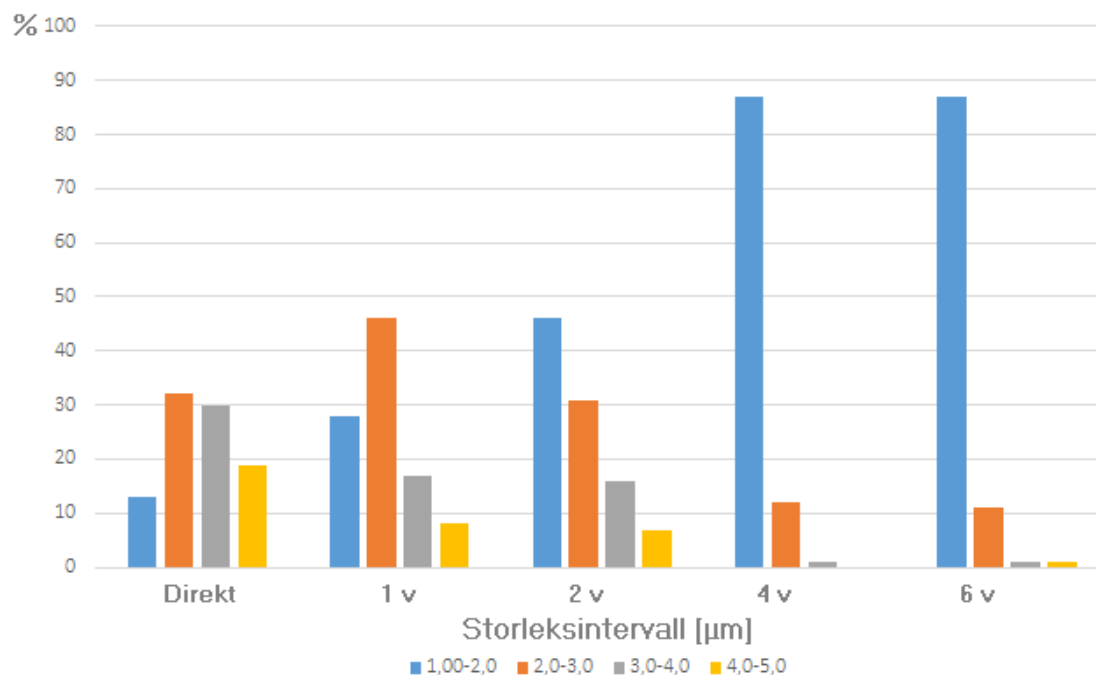
Figur 3: Bilderna visar en suspension av titandioxidkapslar i vattenlösning över tid, med PEG-PPG-PEG som ytaktivt ämne och $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ som prekursor. Den övre delen i respektive bild är fotograferad med en förstoring på $\times 100$ och den nedre med $\times 1000$. På bilderna med $\times 100$ förstoring syns det hur flockulering uppstår med tiden. Bilderna med $\times 1000$ förstoring visar att kapslarna minskar i både storlek och antal över tid.

Som åskådliggörs i Figur 3 håller sig originalsuspension, med $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ samt Sudan I, dispergerad i upp till två månader. I Figur 3d kan en viss flockulation tydas. Kulören avtog med tiden dessutom minskade mikrokapslarnas till antal och storlek. Fyra dagar efter tillverkningen av suspensionen hade majoriteten av kapslarna storleken $5 \mu\text{m}$. Efter en vecka började de stora kapslarna gå sönder och kapselfragment kan urskiljas i Figur 3b och 3c. Slutligen efter två månader, fanns endast kapslar med storleken $1\text{-}2 \mu\text{m}$ kvar.



Figur 4: Bilderna visar en suspension av titandioxidkapslar i vattenlösning över tid, med PEG-PPG-PEG som ytaktivt ämne och $Ti(OEtHex)_4$ som prekursor. Övre delen i respektive bild är tagen med en förstoring på $\times 100$ och den nedre med $\times 1000$. I bilderna med $\times 100$ förstoring syns det tydligt hur flockulation uppstår över tid. I bilderna med $\times 1000$ förstoring syns det att de större mikrokapslarna försvinner över tid.

Stabiliteten av suspensionen innehållande $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ illustreras i Figur 4. Dispergering av mikrokapslarna började avta efter två veckor och flockulation uppstod. Efter en månad gick det att urskilja icke-sfäriskt material vilket tyder på att kapslar har gått sönder. Från analysering av bilderna är det högst sannolikt att de större kapslarna kollapsat först. Sju veckor efter syntes hade antalet kapslar minskat markant.



Figur 5: Storleksfördelning för suspension med prekursorern $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ över tid. Med procentuell fördelning av antalet analyserade mikrokapslar vid respektive tidpunkt. Storleken på kapslarna ändrar sig från att inledningsvis vara inom ett intervall på 1-5 μm , till att efter 6 veckor vara inom ett intervall på 1-2 μm .

Storleksfördelning för $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ analyserades med bildbehandlingsprogrammet ImageJ och redovisas i Figur 5. Metoden grundar sig på manuell analysering av ett fåtal bilder. Detta leder till flertalet osäkerheter vilket medför att resultatets trovärdighet får ses som en vag uppfattning om hur kapslarna påverkas över tid.

Resultatet visade en varierad storleksfördelning mellan 1-5 μm inom den första veckan. Efter två veckor börjar de kapslar med diameter större än 3 μm försvinna. I Figur 4c kan man urskilja att de större kapslarna började flockulera och att de slutligen kollapsade, medan de mindre kapslarna fortfarande var jämnt dispergerade. Därmed drogs slutsatsen att antalet kapslar under 2 μm hålls relativt konstant, medan de större kapslarna kollapsar.

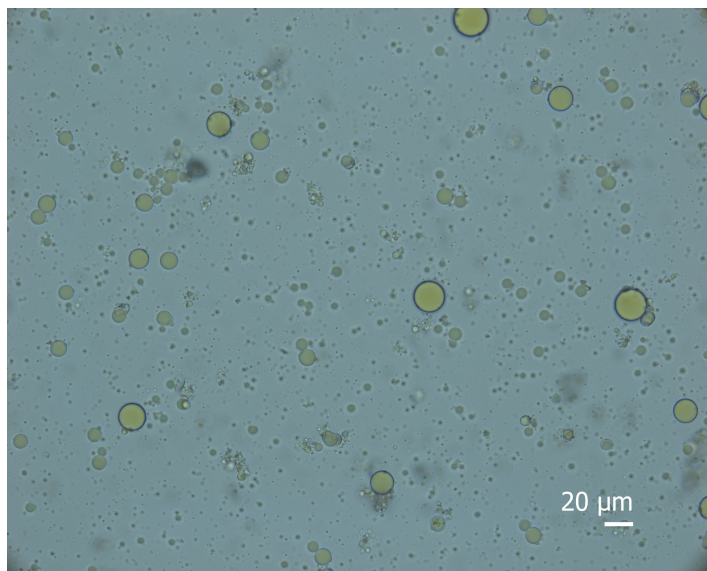
Långtidsstudien, som visas i Figur 3 och 4, visade på att de båda prekursorerna är stabila i minst två veckor innan flockulation uppstår. Kapslar med diameter större än 5 μm började då även kollapsa. De kapslar med diameter mindre än 3 μm hölls dispergerade under en längre tid och suspensionerna hölls relativt dispergerade i upp till två månader.

4.2 Färgämne

Som nämndes i metoden så kan ett färgämne underlätta mikroskopstudie av emulsion och suspension, och eventuellt kunna representera en biocid i en frisättningsstudie. Kravet som fanns på färgämnet var att det inte skulle lösa sig i den kontinuerliga fasen, utan i den dispersa fasen bestående av hexadekan. Färgämnet skulle inte heller påverka suspensionens stabilitet.

Efter litteraturstudier fanns det två intressanta färgämnen, Disperse Red 13 och Sudan I. Ett löslighetstest, vilket beskrivs i avsnitt 3.7, utfördes på de båda färgämnena. När löslighetstestet utfördes på Disperse Red 13 färgades formamid röd men inte hexadekan. Disperse Red 13 hade därmed högst löslighet i den kontinuerliga fasen och var inte intressant för vidare studier. Löslighetstestet utfördes även med Sudan I och resultatet då var att hexadekan blev orangefärgad och formamid fick en gul ton. Sudan I blandades sedan i en vial med hexadekan och vatten, varvid hexadekanfasen blev orange och vattnet förblev ofärgat. Från detta drogs slutsatsen att Sudan I hade bäst löslighet i den dispersa fasen och därmed möjligt att använda vid tillverkning av titandioxidkapslar.

För att se om det valda färgämnet på något sätt påverkar suspensionens stabilitet tillsattes färgämnet i en sats med $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ som prekursor och studerades under en längre tidsperiod. Jämförelse mellan Figur 3 och kandidatarbetet från 2016 långtidsprov tyder på att färgämnet ej har någon inverkan på stabiliteten hos suspensionen. Från Figur 3 även en minskning av färgintensitet i kapslarna över tid, se bild 3. Detta beror troligtvis på att färgämnet diffunderar ut till den kontinuerliga fasen. På ett liknande sätt är det tänkt att biociden ska bete sig. I Figur 6 visas en ljusmikroskopbild på en suspension med $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ som prekursor samt Sudan I, 20 timmar efter tillverkning. Färgämnet är tydligt placerat inuti kapslarna och har en gulaktig kulör.



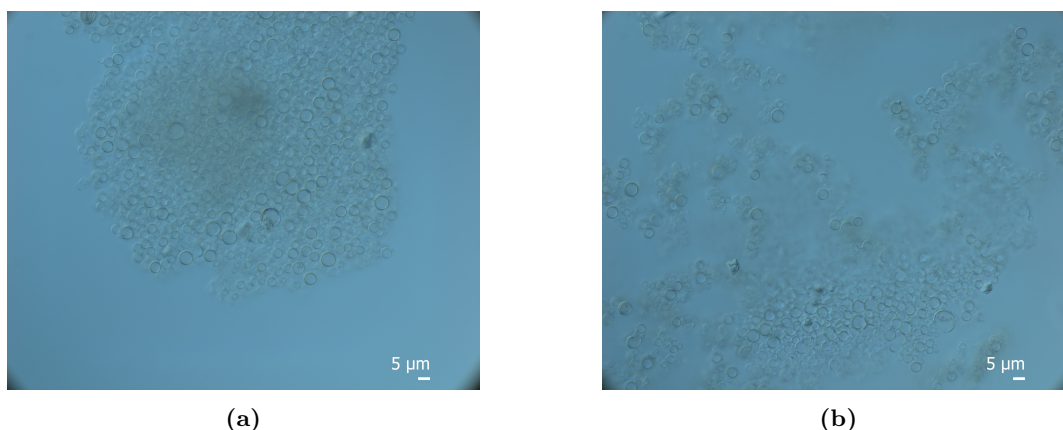
Figur 6: Bilden visar en suspension av titandioxidkapslar i vattenlösning med PEG-PPG-PEG och $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ som prekursor. Färgämnet Sudan I är tillsatt i dispers fas vilket ger kapslarna dess gula färg.

4.3 MetODOPTIMERING

Under projektets gång undersöktes flertalet alternativa tillverkningsmetoder för att optimera tillverkningen av titandioxidkapslar. Bland annat utfördes laborationer med syftet att förbättra reaktionslösningen, hitta den bästa metoden för homogenisering samt byte av lösningsmedel i suspensionen.

4.3.1 Optimering av reaktionslösning

Ett ständigt återkommande problem under projektet var flockulering av dispersioner. Förutom studierna på ytaktiva ämnen i vattenlösningen vid lösningsmedelsbytet som beskrivs i avsnitt 4.1.2 undersöktes tillsatsen av ytaktivt ämne i reaktionslösningen. En laboration utfördes med $Ti(OEt)_4$ som prekursor där 2,5 vikt% ytaktivt ämne tillsattes i reaktionslösningen. Eftersom tidigare resultat indikerat på att PEG-PPG-PEG är det ytaktiva ämnet som bäst dispergerar titandioxidkapslar, användes den i reaktionslösningen. I Figur 7 redovisas resultatet.



Figur 7: Bilderna visar suspensioner med titandioxidkapslar dispergerade i vattenlösning med prekursor $Ti(OEt)_4$. Suspensionen i bild (a) är tillverkad med en reaktionslösning innehållande 2,5 vikt% PEG-PPG-PEG och kapslarna antar en sfärisk form. Suspensionen i bild (b) tillverkades enligt originalrecept och en del deformerade kapslar har bildats.

Som visas i Figur 7 är de två suspensionerna snarlika. Det som skiljer dem åt är att i suspension med PEG-PPG-PEG i reaktionslösningen fanns det fler sfäriska kapslar än i den som skapats med reaktionslösningen enligt originalreceptet. I suspensionen med original reaktionslösning kan deformerade kapslar urskiljas. De kapslar som skapades med ytaktivt ämne i reaktionslösningen är därmed mer stabila än de kapslar som skapades enligt originalreceptet.

4.3.2 Optimering av homogenisering

För att emulgera dispers och kontinuerlig fas har homogenisatorn SilentCrusher M använts. Förutom att ställa in olika varvtal på rotorbladet finns det andra faktorer som visat sig påverka resultatet av emulsionsbildningen. Exempelvis kan knivens vertikala position varieras, vilket leder till olika resultat. Om kniven är långt ned är risken stor att den ligger mot rundkolvens botten som i sin tur kan få homogenisatorn att stanna. Om kniven istället placeras för högt bildas ett skum under dispergeringen. Skummet förhindrar omblandningen när dispers fas droppas ner i den kontinuerliga fasen. Det ger en emulsion med droppar av oregelbunden form och storlek, vilket i sin tur blir en dålig grund för bildandet av suspension i senare steg. Det är viktigt att hitta en mellanliggande position som inte leder till skumbildning, utan istället ger en virvel med bra omblandning.

Förutom knivens position har det även visat sig att storleken på rundkolven, samt den mängd vätska som finns i den, spelar viss roll för emulsionen. En större rundkolv visade sig ge bättre omrörning och mindre skumbildning. Det har även noterats att $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ ger mer skumbildning än $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, vilket gör att en större rundkolv behövs vid laboration med $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$. Vid de resultat med $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ där minst skumbildning och god omrörning uppnåtts har en rundkolv på 250 ml samt en dubbelsats av originalreceptet använts.

I projektet undersöktes om en högre skaltjocklek kunde erhållas med större mängd prekursor, se avsnitt 4.4.3. Det observerades att en högre mängd prekursor ledde till större emulsionsdroppar vid konstant varvtal på homogenisatorn. Troligen beror detta på att gränsskiktsspänningen mellan prekursor och formamid är högre än den mellan hexadekan och formamid. Slutsatsen drogs att det krävdes mer mekanisk energi för att dispergera en emulsion med högre mängd prekursor i dispers fas. Därmed varierades varvtalet på SilentCrusher M från 5000 rpm till 7500 rpm. En emulgering med 66,7 vikt% $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, av den dispersa fasen, och ett varvtal på 7000-7500 rpm resulterade i emulsionsdroppar med en storlek på 1 μm . Dessa gav i sin tur ännu mindre kapslar och ansågs vara för små. En homogenisering med ett varvtal på 6000 rpm undersöktes även. Det gav emulsionsdroppar av en storlek på 5 μm , vilket slutligen resulterade i mikrokapslar med en storlek inom det bestämda intervallet.

Då endast $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ utan hexadekan användes som dispers fas krävdes det extra tillsatt mekanisk energi för en dispergerad emulgering. Ett test utfördes där homogenisatorn till en början var inställd på 6000 rpm. Efter 30 minuter höjdes hastigheten till 9000 rpm under 20 minuter. Detta gav en dispergerad emulsion där dropparna var inom det eftersträfvade storleksintervallet 1-5 μm .

4.3.3 Emulgering med hjälp av ultraljudshomogenisator

I ett försök att förenkla emulgeringen testades ultraljud som homogenisationsmetod. Vid testet användes en emulsion beredd enligt originalreceptet, utan prekursor. Först testades amplituden 20 % i 7,5 minuter. Emulsionen fassetterade så fort ultraljudshomogenisatorn stängdes av. Amplituden 30 % testades i 5 minuter och det resulterade i en opak lösning som inte fassetterade. Analys i mikroskop visade ett fåtal emulsionsdroppar i storleken 50 μm .

Vid senare test, då även prekursor ingick i emulsionen, kördes ultraljudshomogenisatorn med amplituden 25 % i 4 minuter. Resultatet blev en opak lösning men vid analys i mikroskop syntes inga droppar, troligtvis blev dropparna så små att de inte kunde urskiljas. Därmed uteslöts ultraljud som möjlig homogenisator till vidare laborationer.

4.3.4 Lösningssmedelsbyte med hjälp av dialys

När dispers fas endast bestod av prekursorerna $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$, för att erhålla en maximal skaltjocklek, se avsnitt 4.4.3, ökade kapslarnas densitet och blev likvärdig med densiteten för vatten och formamid. Det bildades varken en kaka eller fällning med kapslar vid centrifugeringssteget. Vilket ledde till att centrifugering inte längre fungerade som metod för byte av lösningsmedel.

Dialys undersöktes som ett alternativ till centrifugering vid lösningsmedelsbyte. Vid dialys sker inga större påfrestningar på kapslarna och det krävs ingen densitetsskillnad mellan den dispersa och kontinuerliga fasen. För att undersöka vilket tidsintervall som krävdes innan lösningsmedelsbytet kunde anses färdigt, samt hur ofta dialyslösningen behövde bytas för att detta skulle uppnås, togs prover på dialyslösningen tre gånger med en timmes mellanrum. Dialyslösningen byttes sedan och ett prov togs även dagen efter. Proverna undersöktes med NMR och resultatet visade att dialyslösningen uppnådde en jämn koncentration av formamid efter en timme. Dialyslösningen behövde bytas en gång för att se till att suspensionen blev ren från formamid.

En jämförelse mellan dialys som metod för lösningsmedelsbyte istället för centrifugering gjordes med en suspension som innehöll 66,4 vikt% $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ och 33,6 vikt% hexadekan i den dispersa fasen med en teoretisk skaltjocklek på 3,9 %. Ingen skillnad syntes i resultatet mellan dialys och centrifugering som metod för lösningsmedelsbytet. Slutsatsen blev att lösningsmedelsbyte med dialys är nödvändigt då en ökad mängd av prekursorerna $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ använts, eftersom det inte var möjligt att separera med centrifugering. För $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ med en skaltjocklek på 3,9 % blev det ingen skillnad vid användandet av de två metoderna. Vid centrifugering av kapslar med tunnare skaltjocklek upptäcktes en slags fällning på botten av röret vid slutet av centrifugeringen. En teori om att detta kunde vara trasiga kapslar uppkom, därför kan dialys även vara ett alternativ för mikrokapslar med tunnare skaltjocklek.

4.4 Prekursor

En viktig ingående komponent vid syntetisering av titandioxidkapslar är prekursorerna. I det här projektet undersöktes fyra olika prekursorer för att finna den som var bäst lämpad för kapseltillverkning i emulsion av hexadekan och formamid. De krav som ställdes på prekursorerna var att de skulle vara lösliga i hexadekan och olösliga i formamid, samt inte reagera med någon av faserna.

4.4.1 Löslighet hos olika prekursorer

För att konstatera att prekursorerna löste sig i hexadekan och inte formamid utfördes ett löslighetstest, resultatet redovisas i Tabell 3.

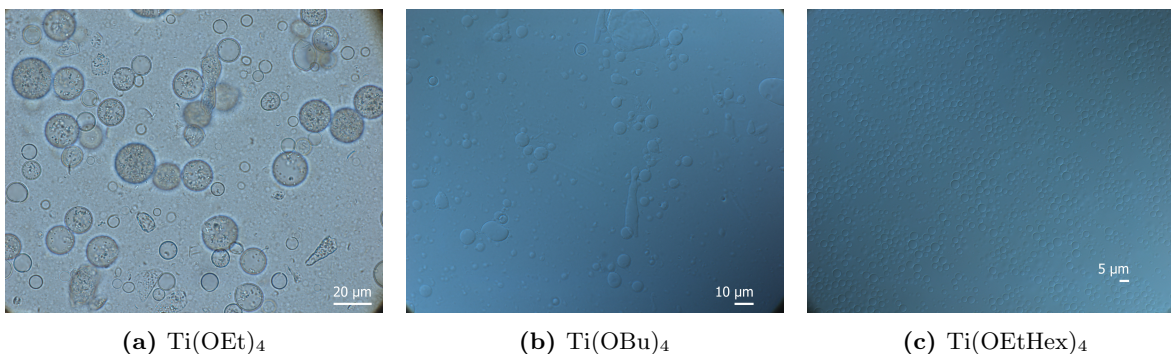
Tabell 3: De fyra undersökta prekursorernas löslighet i formamid och hexadekan.

Prov	Prekursor	Formamid	Hexadekan
3.a	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	Fasseparation	Löslig
3.b	$\text{Ti}(\text{OPr})_4$	Fasseparation och reaktion	Löslig
3.c	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	Fasseparation	Löslig
3.d	$\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$	Fasseparation	Löslig

Samtliga prekursorer är lösliga i hexadekan. $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ gav reaktion med formamid, och ansågs därför inte vara en lämplig prekursor till kapseltillverkning i projektet. De andra prekursorerna, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ samt $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$, reagerade inte med någon av faserna, samt var olösliga i formamid och ansågs därför lämpliga för vidare laborationer.

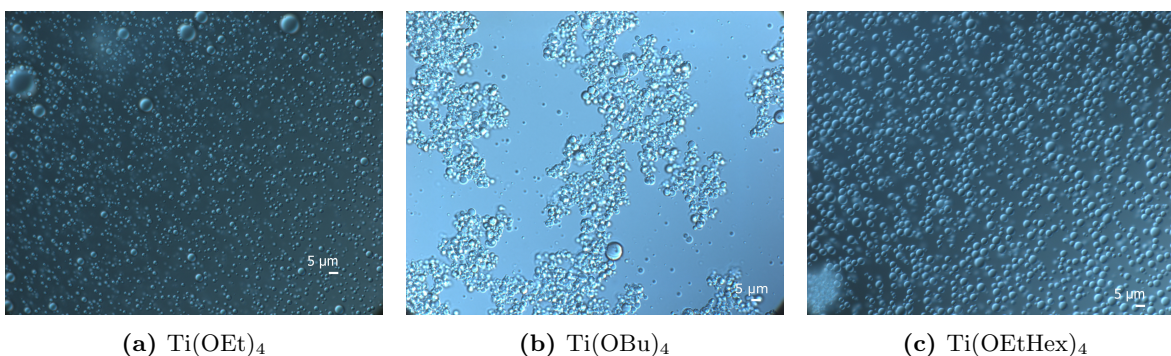
4.4.2 Jämförelse mellan de tre valda prekursorerna

Efter att löslighetstest utförts enligt avsnitt, 4.4.1, var det tre prekursorer som uppfyllde löslighetskraven, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ och $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$, se Tabell 3. $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ är den prekursor som använts i tidigare projektarbeten och ger tydliga oljedroppar i emulsion och därefter mikrokapslar med jämn storleksfördelning. För att finna den lämpligaste prekursorerna utfördes olika laborationer där vikt% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ och $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ i den dispersa fasen var den samma som för $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ som i originalreceptet.



Figur 8: Bilderna visar emulsioner av hexadekan dispergerat i formamidlösning. I (a), (b) och (c) har $Ti(OEt)_4$, $Ti(OBu)_4$ respektive $Ti(OEtHex)_4$ använts som prekursor. I (a) och (c) är dropparna väldispergerade och symmetriskt runda medan dropparna i (b) saknar samma runda symmetri.

Mikroskopsanalys av emulsioner för de tre olika prekursorerna visas i Figur 8, där skillnader i oljedropparnas form och antal syns. $Ti(OEt)_4$ bildar cirkulära oljedroppar i storleksordningen 10-20 μm , men det går även att urskilja trasiga segment i Figur 8a. I den emulsion som skapats med $Ti(OBu)_4$ som prekursor syns färre droppar med mer obestämd form, i storleksordning runt 10 μm . En emulsion med $Ti(OEtHex)_4$ visar en stor andel dispergerade oljedroppar med jämn storleksfördelning runt 2 μm .



Figur 9: Bilderna visar suspensioner av titandioxidkapslar dispergerade i vattenlösning. I (a), (b) och (c) har $Ti(OEt)_4$, $Ti(OBu)_4$ respektive $Ti(OEtHex)_4$ använts som prekursor. I (a) och (c) är kapslarna väldispergerade och har jämn storleksfördelning medan bild (b) till stor del innehåller trasiga och flockulerade kapslar.

I Figur 9 sammanställs bilder på de mest ideala suspensioner som erhållits ur originalmetoden med respektive prekursor. En stabil suspension med $Ti(OEt)_4$ gav jämnt dispergerade kapslar i storleksintervallet 1-3 μm , vilket syns i Figur 9a. $Ti(OBu)_4$ gav kapslar med en mer ojämn storleksfördelning och som till viss del var flockulerade, se Figur 9b. Resultatet med $Ti(OEtHex)_4$ återspeglas i Figur 9c, och gav en jämnt dispergerad suspension med kapslar i storleksintervallet 3-5 μm . Prekursorerna $Ti(OEt)_4$ och $Ti(OEtHex)_4$ gav till synes likvärdiga suspensioner med jämnt dispergerade kapslar i samma storleksintervall. Då $Ti(OBu)_4$ inte gav lika stabiliserad suspension som de andra två prekursorerna uteslöts den för vidare laborationer.

4.4.3 Förhållande mellan mängd prekursor och skaltjocklek

För att erhålla ett tjockare skal på mikrokapseln ökades andelen prekursor i dispers fas. Ökad skaltjocklek är av intresse då frisättningshastigheten antas minska med tjockare skal. Samtliga värden på den procentuella skaltjockleken för ett teoretiskt fullständigt utbyte är beräknade enligt Bilaga 1 och redovisas i Tabell 4.

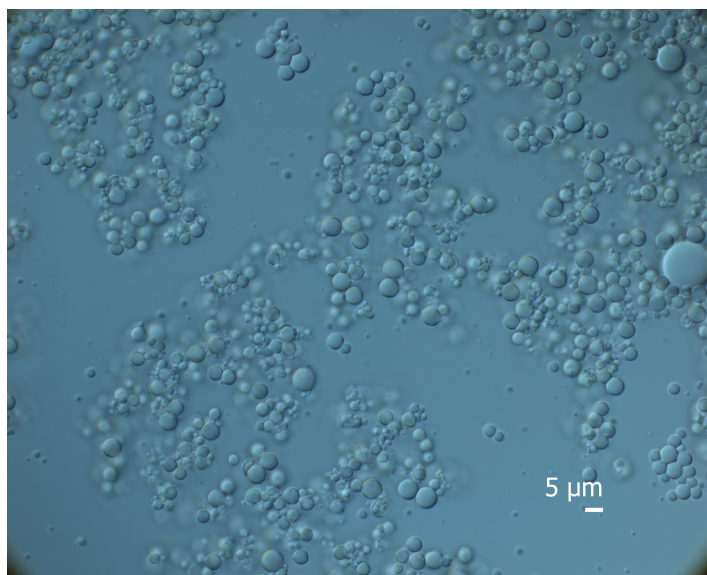
Tabell 4: *Kapslarnas skaltjocklek med olika förhållanden av prekursor och hexadekan i dispers fas.*

Prov	Ti(OEt) ₄ i dispers fas [vikt%]	Ti(OEtHex) ₄ i dispers fas [vikt%]	Hexadekan i dispers fas [vikt%]	Teoretisk skaltjocklek av radien [vikt%]	Teoretisk kapseldensitet [g/cm ³]
4.a	28,6	-	71,4	0,8	0,7
4.b	-	28,6	71,4	0,3	0,8
4.c	66,7	-	33,3	3,9	1,2
4.d	-	100,0	-	1,0	0,9
4.e	44,4	22,2	33,4	2,1	1,0

Som visas i Tabell 4 är skaltjockleken på kapslarna i prov 4.a, enligt originalreceptet, endast 0,8 % av kapselns totala radie. I examensarbetet från 2016 utfördes en frisättningsstudie på dessa kapslar vilket resulterade i en nästan momentan frisättning av biocid. Därmed antas att en skaltjocklek på 0,8 % är för tunt. I prov 4.b, enligt originalrecept men med Ti(OEtHex)₄ som prekursor, blir skalet betydligt tunnare jämfört med prov 4.a. Anledningen till skillnaden i skaltjocklek är att kolkedjorna som släpper vid reaktionen då skalet bildas har olika löslighet. Kolkedjorna från Ti(OEtHex)₄ är hydrofoba och löses i den dispersa fasen medan kolkedjorna från Ti(OEt)₄ är hydrofila och diffunderar ut till den kontinuerliga fasen. Detta leder till att volymen olja i mikrokapslarna skiljer sig åt och därmed även den procentuella tjockleken på kapslarnas skal. Vid centrifugering av prov 4.a och 4.b hamnade kapslarna ovanpå vätskan vilket tyder på att densiteten på kapslarna är lägre än densiteten för formamid och vatten. Detta stämmer bra överens med de teoretiskt beräknade densiteterna som redovisas i Tabell 4. Bilder av prov 4.a och 4.b redovisas i avsnitt 4.4.2, Figur 9a respektive 9c. Bilderna visar kapslar som är väldispergerade, hela och med en jämn storleksfördelning på 1-3 μm för Ti(OEt)₄ och 3-5 μm för Ti(OEtHex)₄.

På grund av att kolkedjorna från Ti(OEtHex)₄ är hydrofoba och hamnar inuti kapslarna var det av intresse att formulera en suspension med endast prekursor som dispers fas. Förhoppningen var att kunna använda de bildade kolkedjorna som dispers fas istället för hexadekan. Prov 4.d innehåller endast Ti(OEtHex)₄ som dispers fas och den teoretiska skaltjockleken beräknades till 1,0 %. Emulsionen tillverkades med homogenisatorn på 6000 rpm och med dialys som metod för byte av lösningsmedel. I Figur 10 redovisas prov 4.d som är delvis flockulerad men med stor andel hela kapslar och en jämn storleksfördelning på 2,5-5 μm.

Eftersom en skaltjocklek på 1,0 % av kapselns totala radie är det maximala som går att erhålla med Ti(OEtHex)₄ som prekursor, gick studien av skaltjocklek vidare med Ti(OEt)₄. I prov 4.c var massförhållandet prekursor och hexadekan 2:1 vilket gav en teoretisk skaltjocklek på 3,9 %. Jämfört med originalreceptets 0,8 % är det en cirka 4,5 gångers ökning. En emulsion tillreddes med ökad mängd prekursor i dispers fas enligt Tabell 4 och med homogenisatorn inställd på 6000 rpm. Vid centrifugering av 4.c erhöles endast sediment och ingen flytande kaka. Detta tyder på att kapslarnas densitet var högre än densiteten för formamid och vatten. Det stämmer bra överens med den beräknade densiteten för prov 4.c som redovisas i Tabell 4. I Figur 11 visas prov 4.c två veckor efter bildandet av suspension. I bakgrunden syns mörkare fläckar vilka är flockulerade områden av kapslar. En stor del av kapslarna är dispergerade och storleksfördelningen ligger runt 1-3 μm.

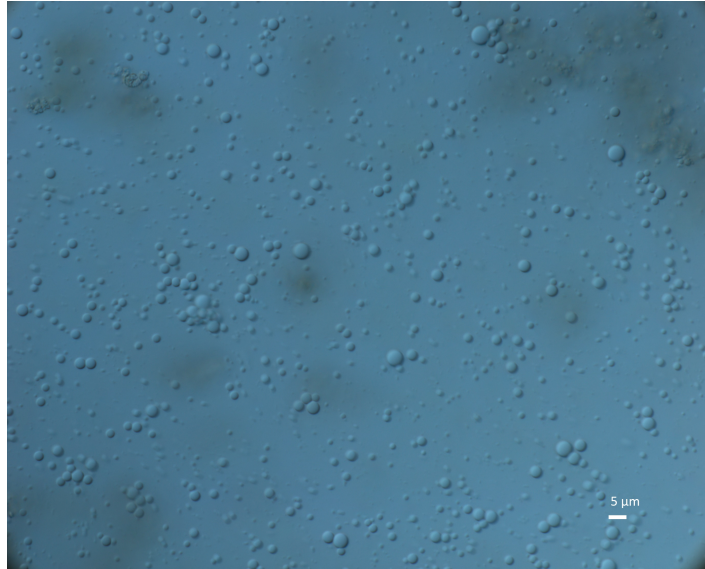


Figur 10: Bilden visar en suspension av titandioxidkapslar dispergerade i vattenlösning. Prekursorn $Ti(OEtHex)_4$ är använd och skalet har en tjocklek på 1,0 %. Kapslarna är delvis flockulerade men till stor del hela och har en jämn storleksfördelning.

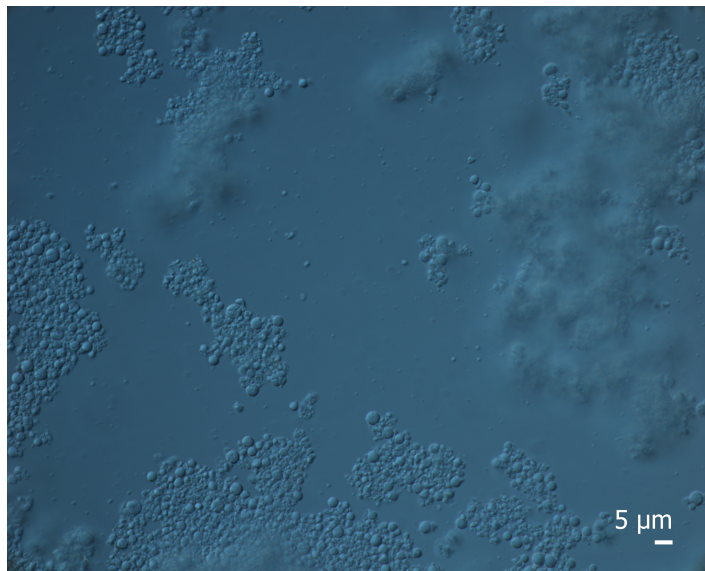
Eftersom kolledjorna som bildas vid reaktionen mellan $Ti(OEt)_4$ och vatten, löser sig i den kontinuerliga fasen, kommer oljan i kapslarna minska med ökad andel $Ti(OEt)_4$. Mikrokapslarna kommer därmed minska med ökad mängd $Ti(OEt)_4$. På grund av detta antas storleken på mikrokapslar med en skaltjocklek på över 3,9 % hamna under det satta intervallet, 1-5 μm . För att öka storleken på kapslarna kan hastigheten på homogenisatorn minskas. Men för att få en dispergerad emulsion med hög andel prekursor krävs mycket tillförd mekanisk energi, se avsnitt 4.3.2. Det var därför svårt att undkomma denna problematik.

De båda prekursorerna gav olika typer av problem som gjorde att fortsatta studier av dem separat inte var av intresse. En blandning av de båda prekursorerna blev ett alternativ. Prov 4.e innehåller en blandning av både $Ti(OEtHex)_4$, $Ti(OEt)_4$ och hexadekan enligt Tabell 4. Emulsionen tillverkades vid 6000 rpm och reaktionslösningen innehöll 2,5 vikt% PEG-PPG-PEG för att motverka flockulering. Den teoretiska skaltjockleken och densiteten beräknades till 2,1 % respektive 1,0 g/cm^3 , se Tabell 4. Suspensionen var till stor del flockulerad och innehöll både hela kapslar och trasigt kapselmateriäl, se Figur 12. Storleksfördelningen var jämn på 1-3 μm .

Slutsatsen från laborationerna visade att de prover som följde originalreceptet blev väldispergerade med jämnstora kapslar. Problemet var att beräkningar av skaltjockleken tydde på att skaln blev väldigt tunna. De prover som optimerats med avseende på skaltjocklek hade istället en skaltjocklek på 3,9 % och 1,0 % för $Ti(OEt)_4$ respektive $Ti(OEtHex)_4$. Kapslarna var jämnstora men inte lika dispergerade som ursprungsproverna. Ett försök att blanda prekursorer gjordes också, men då det skedde i slutskedet av projektet hann det inte optimeras.



Figur 11: Bilden visar en suspension av titandioxidkapslar dispergerade i vattenlösning. Prekursorn $Ti(OEt)_4$ är använd och skalet har en tjocklek på 3,9 %. Kapslarna är till stor del dispergerade och hela samt uppvisar en jämn storleksfördelning.



Figur 12: Bilden visar en suspension av titandioxidkapslar dispergerade i vattenlösning. Både prekursorerna $Ti(OEtHex)_4$ och $Ti(OEt)_4$ är använd och skalet har en tjocklek på 2,1 %. Kapslarna är till stor del flockulerade och uppvisar delvis trasigt kapselmateriale men har en jämn storleksfördelning.

4.5 Framtidsutsikter

Det långsiktiga målet är att skapa en suspension av titandioxidkapslar innehållande biocid vars egenskaper passar bra in i en vattenburen målarfärg. Biociden ska sedan långsamt och kontrollerat diffundera till färgfilmens yta och på så sätt förlänga livstiden på målarfärg. I projektet har det gjorts vissa avgränsningar vilket innebär att det finns en hel del områden att utforska innan det långsiktiga målet är uppnått.

En stabiliseringsundersökning av de kapslar med tjockare skal än de ursprungliga bör genomföras för att undersöka hur de beter sig över tid. Därefter bör även en frisättningsstudie genomföras för att undersöka teorin kring att ett tjockare skal leder till långsammare frisättning. I frisättningsstudien kan Sudan I användas som möjligt substitut istället för biocid. De kapslar med ett teoretiskt tjockare skal behöver fortsätta undersökas huruvida det finns möjlighet att dispergera dem mer då de i dagsläget ger upphov till en viss flockulation. För att optimera skaltjockleken ytterligare kan det krävas fortsatta studier på förhållandet mellan prekursor och hexadekan i den dispersa fasen.

En annan aspekt att undersöka för att optimera kapslarna är att blanda olika typer av prekursorer. I projektet utfördes endast inledande försök till detta, dock utan att se någon markant förbättring från laborationer med endast en prekursor. Teoretiskt skulle en blandning av prekursorer leda till tjockare skal och på så vis få en önskvärd storlek och skaltjocklek.

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ är en annan prekursor som är intressant för vidare studier då den uppfyller de krav som ställs på en prekursor och teoretiskt bör kolledjorna ha en löslighet som gör att de placerar sig fördelaktigt i dispersionen. Därmed bör även $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ teoretiskt sett kunna ge en suspension med tjockare skal samt önskvärd storlek på kapslarna, dock har de fåtal försök som utförts i detta arbete inte varit särskilt framgångsrika.

Slutligen bör utförliga laborationer utföras när suspensionen med titandioxidkapslar tillsätts i vattenburen målarfärg. För att undersöka hur kapslarna faktiskt påverkar färgens egenskaper, kvalitet och livslängd.

5 Slutsats

Under projektet har flera nya upptäckter och förbättringar av ursprungsmetoden gjorts. Till att börja med har det framkommit att det finns två prekursorer, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ och $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$, som bildar väldispergerade kapslar av en emulsion bestående av formamid och hexadekan. Enligt tjockleksberäkningar av titandioxidskalen fastställdes det att $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ maximalt kunde bilda ett skal vars tjocklek var 1,0 % av kapselns radie. Prekursorn $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ kan vid fullständigt utbyte bilda ett skal som motsvarar 3,9 % av radien. På grund av densiteten hos kapslarna som bildades av $\text{Ti}(\text{OEtHex})_4$ kunde suspensionen inte separeras med hjälp av centrifugering. Istället användes dialystuber för att genomföra lösningsmedelsbytet.

För att de tillverkade kapslarna inte skulle flockulera och kollapsa har flera ytaktiva ämnen, både polymerer och tensider, testats för att se vilken som hade bäst stabiliserade egenskaper. Det visade sig att polymeren PEG-PPG-PEG bäst stabiliserade suspensionen. PEG-PPG-PEG var det ämne som användes i originalreceptet, men en ny upptäckt var att suspensionen stabiliserades ytterligare om det ytaktiva ämnet även tillsattes i reaktionslösningen. Med hjälp av det ytaktiva ämnet höll sig mikrokapslarna av de två prekursorerna stabila och dispergerade i flera veckor. Med syfte att förenkla långtidsstudien var det önskvärt att färga kapslarna för att de skulle bli mer synliga i mikroskopet. Två olika färgämnen testades och det visade sig att färgämnet Sudan I var lämpligt för att färgsätta kapslarna. I långtidsstudien syntes att Sudan I's gula kulör inuti kapslarna blev svagare över tid.

Målet med projektet var att formulera en stabil suspension av titandioxidkapslar med en ökad skaltjocklek utifrån en redan befintlig metod. Då skaltjockleken ökats från 0,8 % till 3,9 % av kapselns radie har det målet uppnåtts. Det tjockare kapselskalet ger goda möjligheter till att kunna sänka biocidens frisättningshastighet, vilket var det långsiktiga målet med den här studien.

Referenser

- [1] P.M. Gaylarde, "Algae and cyanobacteria on painted buildings in Latin America," *International Biodeterioration Biodegradation*, vol. 46, nr. 2, ss. 93-97, sep. 2000.
- [2] M. Allaby, "Biocide," i *A dictionary of Ecology (5 ed)*. [Online]. Tillgänglig: <http://www.oxfordreference.com>. Hämtad: 7 feb. 2017.
- [3] M. Andersson Trojer, L. Nordstierna, J. Bergek, H. Blanck, K. Holmberg och M. Nydén, "Use of microcapsules as controlled release devices for coatings," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 222, ss. 18-43, aug. 2015.
- [4] European Chemicals Agency, "Biocidal Products Regulation," 2017. [Online]. Tillgänglig: <https://echa.europa.eu/regulations/biocidal-products-regulation/>. Hämtad: 7 feb. 2017.
- [5] K. Soirinsuo, E. Kähkönen, J. Karjalainen och K. Nordström. "Feasibility of Active Ingredient (AI) Development for New Biocides in the EU," *Journal of Business Chemistry*, vol. 6, nr. 3, ss. 126-136, sep. 2009.
- [6] J. Bergek. "Evaluation of Biocide Release from Modified Microcapsules," Doktorsavhandling, Institutionen för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2017.
- [7] F. Bilén, S. Darabi, J. Eriksson, S. Hultmark, R. Niklasson och T. Persson, "Metodoptimering för syntetisering av titandioxidmikrokapslar genom en lösningsmedelsburen emulsion," kandidatarbete, Institutionen för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2016.
- [8] P. Debasmita, "Titanium dioxide," i *Britannica Academic*. [Online]. Tillgänglig: <http://academic.eb.com/>. Hämtad: 9 feb. 2017.
- [9] A.M. Collins, C. Spickermann och s. Mann. "Synthesis of titania hollow microspheres using non-aqueous emulsions," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, nr.5 ss. 1112-1114, mars. 2003.
- [10] V. Davidsson, "Formulation and Controlled Release: Titania Core-shell Particles with Biocide," examensarbete, Institutionen för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2016.
- [11] K. Holmberg, "Yt- och kolloidkemi," Göteborg, Sverige: Chalmers tekniska högskola, 2007.
- [12] K. Holmberg, "Emulsion," i *Nationalencyklopedin*. [Online]. Tillgänglig: <http://www.ne.se>. Hämtad: 4 apr. 2017.
- [13] A. Imhof, D. J. Pine "Stability of nonaqueous emulsions," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 192, nr. 2, ss. 368-374, aug. 1997.
- [14] G. Wypych, "Handbook of Fillers: A Definitive User's Guide and Databook," uppl. 2, Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2000.
- [15] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, nr. 5-8, ss. 52-229, jan. 2013.
- [16] L. Huang, "Water on Titanium Dioxide Surface: A Revisiting by Reactive Molecular Dynamics Simulations", *Langmuir*, vol 30, nr. 49, ss. 14832-14840, nov. 2014.
- [17] R. Dubey, T.C. Shami och K.U. Bhasker Rao, "Microencapsulation Technology and Applications," *Defence Science Journal*, vol. 59, nr. 1, ss. 82-95, jan. 2009.

- [18] A. Edström, "Färgämnen," i *Nationalencyklopedin*. [Online]. Tillgänglig:
<http://www.ne.se>. Hämtad: 5 maj 2017.
- [19] M.H. Abraham, M. Amin och A.M. Zissimos. "The lipophilicity of Sudan I and its tautomeric forms," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, nr. 23, ss. 5748-5752, okt. 2002.
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2002/CP/B208259D>
- [20] *SilentCrusher M: Instruction Manual* Schwabach, Tyskland: Heidolph Instruments, 2012.
http://www.heidolph-instruments.com/fileadmin/media/3._Support/Betriebsanleitungen-/SilentCrusher/BAL.SilentCrusher-M_01-005-004-46-1_09Feb2012.pdf Hämtad: 14 april 2017.
- [21] Sonics Materials, Inc, "VC 505/VC 750: Ultrasonic Processors for Small and Medium Volume Applications," 2017. [Online]. Tillgänglig:
<http://www.sonics.com/liquid-processing/products/vibra-cell-processors/>. Hämtad: 14 april 2017.
- [22] Zeiss, "Axio Imager 2," [Online]. Tillgänglig:
<https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/light-microscopes/axio-imager-2-for-biology.html>. Hämtad: 14 april 2017.

A Bilaga 1 - Beräkningar

Beräkning av skaltjocklek

$$n_{pre} = \frac{m}{M} \quad (1)$$

$$n_{pre} = n_{Ti(OEt)_4} = n$$

$$m_{Ti(OEt)_4} = M * n \quad (2)$$

$$V_{Ti(OEt)_4} = \frac{m_{Ti(OEt)_4}}{\rho_{Ti(OEt)_4}} \quad (3)$$

$$V_{hexadekan} = \frac{m_{hexadekan}}{\rho_{hexadekan}} \quad (4)$$

Utifrån ekvation 4 beräknas radien av oljedroppen. Genom att addera svaren från ekvation 3 och 4 fås den totala volymen och därmed den totala radien. Skaltjockleken, b , beräknas genom ekvation 5.

$$b = r_{tot} - r_{hexadekan} \quad (5)$$

För att få procentsatsen skal divideras skaltjockleken med den totala radien.

B Bilaga 2 - Kemikalielista

Tabell 5: Data över samtliga kemikalier. *Kommersiella kemikalier som produceras och saluförs av AkzoNobel. Kemisk beteckning, molvikt, renhet och densitet är därmed inte kända. Tomma rutor för ej funnen data.

Förkortning (distributör)	Namn	Kemisk beteckning	Molvikt [g/mol]	Renhet	Densitet [g/cm ³]
Agrilan [®] 789 DRY (AkzoNobel)	*	*	1 000-20 000	*	*
CTAB (Sigma)	Cetrimonium bromide	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364,45	≥ 99 %	
Etylan [™] NS-500 LQ (AkzoNobel)	Polyoxyalkylene Glycol Butyl Ether	*	*	*	1,05
Morwet [®] D-425 POWDER (AkzoNobel)	Alkyl naphthalene sulfonate condensate, sodium salt	*	*	*	*
PAA (Aldrich)	Polyacrylic acid	C ₃ H ₄ O ₂	2 000	50 % i H ₂ O	
PEG-PPG-PEG (Sigma-Aldrich)	Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)		14 600		
Formamid (Aldrich)	Metanamid	CH ₃ NO	45,04		1,13
Hexadekan (Sigma-Aldrich)		C ₁₆ H ₃₄	226,45	99 %	0,773
Ti(OEt) ₄ (Aldrich)	Titanium(IV) ethoxide	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	228,11		1,088
Ti(OBu) ₄ (Aldrich)	Titanium(IV) butoxide	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	340,32	97 %	1,00
Ti(OEtHex) ₄ (Aldrich)	Titanium(IV) 2-ethylhexyloxide	Ti(OC ₈ H ₁₇) ₄	564,75	95 %	0,927
Ti(OPr) ₄ (Sigma-Aldrich)	Titanium(IV) isopropoxide	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284,22	97 %	0,96
Milli-Q [®] vatten (Chalmers)		H ₂ O	18,02	18,2 M Omega cm	0,997
Etanol (Kemetyl)	Etylalkohol	C ₂ H ₅ OH	46,07	99,5 %	0,789
2EtHex (Aldrich)	2-Ethylhexan-1-ol	C ₈ H ₁₇ OH	130,23	≥ 99%	0,833
Sudan I (Sigma-Aldrich)	1-(Phenyldiazenyl) naphthalen-2-ol	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	248,28	≥ 95%	
Disperse Red 13 (Aldrich)	2-[4-(2-Chloro-4-nitrophenylazo)- N-ethylphenylamino]ethanol	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₄ O ₃	348,78	95 %	