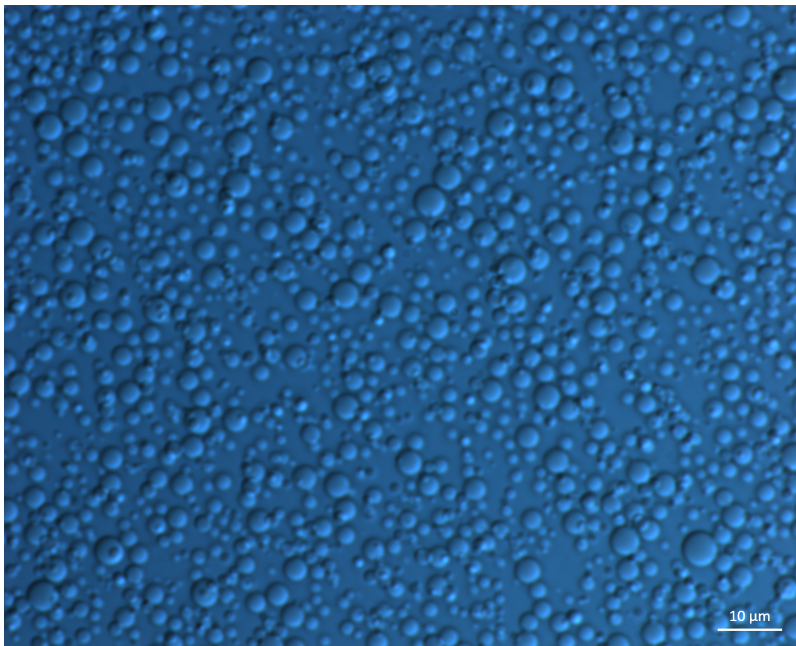




CHALMERS

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK



Optimering av skaltjocklek hos mineralalkoxidbaserade mikrokapslar för kontrollerad frisättning av aktiva substanser

KANDIDATPROJEKT
KBTX10-18-05

Författare

Axel JONSSON
Janna KARLSSON
Simon LINDHOLM
Maria LIVRELL KLINGBERG
Amanda MÅRTENSSON
Andrea NODBRANT

Handledare

Lars NORDSTIERNA

Examinator

Anna MARTINELLI

14 maj 2018

Förord

Stort tack till vår handledare Lars Nordstierna för all hjälp och handledning under projektets gång.

Också tack till Mats Hulander för genomgång av mikroskop, samt tack till Gustav Eriksson för kontinuerligt stöd under projektet.

Sammanfattning

För att motverka tillväxt av mögel och andra mikroorganismer på en målad yta kan den aktiva substansen biocid tillsättas. I den torkade färgfilmen diffunderar biociden ut mot ytan och motverkar mikrobiellt angrepp. I nuläget sker diffusionen av biocid för snabbt, vilket leder till att koncentrationen av biocid blir onödigt hög vid färgens yta i ett tidigt skede. Vidare blir skyddet mot påverkan snabbt sämre på grund av sjunkande biocidkoncentration i färgen. Ett sätt att kontrollera den snabba frisättningen är att kapsla in biociden i mikrokapslar. Mikrokapslar kan tillverkas på olika sätt, ett av dessa är att använda mineralalkoxider och skapa kapslar via vattenfri emulgering. Kapslarna kan då bestå av exempelvis mineraloxiderna kisel-dioxid och titandioxid, där titandioxid är en intressant kandidat eftersom den är ett vanligt förekommande pigment i färg.

Studien är en fortsättning på studier om tillverkning av titandioxidbaserade mikrokapslar gjorda 2016 och 2017. Dessa studier har genom att undersöka olika kombinationer av prekursorer (startreagens för reaktion, *precursors*) för formuleringen, lyckats tillverka relativt stabila system med mikrokapslar på ungefär 2 µm. Problemet med den hastiga frisättningen har dock kvarstått, antagligen på grund av otillräcklig skalinformation, men förhoppningen har varit att en ökning av kapslarnas skaltjocklek skall ge en ökad frisättnings-tid. I årets studie har en formulering med stabila mikrokapslar baserade på titandioxid med en skaltjocklek på 5,1% tagits fram. Vidare har även två stabila suspensioner med kiselkapslar på 6 respektive 9% skalandel formulerats, i ett försök att undersöka möjligheten att ersätta titandioxid med kisel-dioxid. De framtagna suspensionerna har sedan använts för frisättningsstudier med färgämnet Sudan I.

I studien har metodoptimeringar gjorts på både tillverkning av mikrokapslar och på frisättningsstudie. Metodoptimering av tillverkningen har resulterat i att filtrering av suspension med järnfilter används för att avlägsna oönskade partiklar, samt att dubbel sats av originalreceptet görs då detta visat sig bidra till bättre suspensioner. Metodoptimering av frisättningsstudie har resulterat i tekniker för att undvika förstörda kapslar, samt tekniker för att erhålla bästa möjliga resultat vid användning av spektrofotometer.

I projektet har resultat erhållits som tyder på att en högre skaltjocklek på mikrokapslar faktiskt leder till långsammare frisättning. Framtida studier bör undersöka vidare hur mikrokapslarnas skaltjocklek kan ökas och ytterligare undersökningar bör utföras där kapslar baserade på kisel-dioxid jämförs med kapslar baserade på titandioxid.

Abstract

Microcapsules Derived from Interfacial Condensation of Emulsified Mineral Alkoxide

To prevent the growth of mold and microorganisms on a dry layer of exterior coating, it is possible to add the active substance biocide. However, the diffusion of biocide towards the coating surface happens at a rapid pace, causing an unnecessary high concentration of biocide at the surface. Furthermore, this burst release leads to a lack of durability of the paint due to the fast depletion of biocides. Microcapsulation of biocides is a possible solution for the fast depletion as it gives an additional opportunity to control the release. The microcapsules can be based on mineral alkoxides and can be manufactured through anhydrous emulsification. These microcapsules can be based, for example, on Titanium Dioxide or Silicon Dioxide.

The project is a continuation on former studies on microcapsulation using combinations of Titanium based precursors conducted 2016 and 2017. These studies managed to manufacture microcapsules with an approximate size of 2 μm . The sudden release was a remaining problem, but the hypothesis was that microcapsules with a thicker shell would contribute to a prolonged diffusion. In this project microcapsules were fabricated with a shell thickness of 5,1% when Titanium based precursors were used, whilst microcapsules with a shell thickness of 6% and 9% were formulated by using Silicon based precursors.

During the project the method for microcapsule synthesis as well as the release study have been optimized. For example it has been concluded that it is beneficial to synthesize the microcapsule while using a double batch. Concerning the release study, methods to avoid the shattering of microcapsules have been developed. Furthermore the results from the study indicates that there is a correlation between slower diffusion and higher shell thickness. Future studies on the capsulation of biocide should focus on how to make the shells even thicker, as well as comparing the capsules made out of Titanium Dioxide with the Silicon Dioxide ones.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Syfte och mål	2
1.2	Avgränsningar	3
2	Teori	4
2.1	Ytaktivt ämne	4
2.2	Dispersion	4
2.2.1	Emulsion	5
2.2.2	Suspension	5
2.2.3	Stabilisering av dispersion	5
2.3	Titandioxid	6
2.4	Kiseldioxid	6
2.5	Frisättning av aktiv substans	6
2.5.1	Kontrollerad frisättning genom mikrokapslar	7
2.6	Kapseltillverkning genom kondensation vid gränsskikt	7
2.7	Sudan I	8
3	Metod och Material	9
3.1	Utrustning	9
3.1.1	Homogenisatorn SilentCrusher M	9
3.1.2	Ljuskroskop Axio Imager M2	9
3.1.3	HP 8453 UV-Vis Spektrofotometer	9
3.2	Tillverkning av mikrokapslar	9
3.2.1	Orginalrecept för tillverkning av mikrokapslar	9
3.2.2	Lösningsmedelsbyte genom dialys	10
3.3	Bestämning av prekursor	10
3.3.1	Undersökning av mikrokapslars skaltjocklek	10
3.3.2	Påverkan av val av prekursorer	11
3.4	Frisättning av färgämne	11
3.4.1	Detaljerad beskrivning av frisättningsstudie	11
3.5	Beräkningar	11
3.5.1	Beräkningar av teoretisk skaltjocklek hos mikrokapslar	12
3.5.2	Beräkningar inför frisättningsstudie	13
4	Resultat och diskussion	14
4.1	Prekursor	14
4.1.1	Jämförelse av kombinationer av valda titanprekursorer	14
4.1.2	Förhållande mellan prekursor och skalandel	16
4.1.3	Förhållande mellan prekursor och kapselstabilitet	16
4.1.4	Jämförelse mellan titandioxid och kiseldioxid	18
4.2	Optimerad formulering av mikrokapslar	20
4.2.1	Slutgiltigt recept	20
4.2.2	Metodoptimering för framställning av mikrokapslar	20
4.3	Frisättning av färgämne	21

4.3.1	Jämförelse mellan titanbaserade och kiselbaserade kapslar	21
4.3.2	Förhållande mellan frisättningsstid och skalandel	22
4.4	Optimering av frisättningsstudie	23
4.4.1	Hantering av felkällor	24
4.4.2	Slutgiltig metod för frisättningsstudie	24
4.5	Framtidsutsikter	25
5	Slutsats	26

Referenser

A Bilaga 1 - Kemikalielista

B Bilaga 2 - Resultat från frisättningsstudie

1 Inledning

Målarfärg har en viktig funktion i samhället, dels genom att försköna intrycket av olika ytor såsom husväggar, båtar och möbler, men också för att skydda ytor mot exempelvis missfärgning och angrepp av mikroorganismer som till exempel mögel eller alger [1]. Tidigare har tungmetaller använts i färgen för att skydda den målade ytan mot dessa angrepp. Tungmetallerna förbjöds dock, då de är giftiga för både människa och miljö, och byttes ut mot biocider, en typ av aktiv substans [2]. Biocider anses vara ett skonsammare alternativ än tungmetaller men även dessa har i många fall visat sig att ha skadliga effekter i höga koncentrationer.

När målarfärg med biocid appliceras på en yta börjar biocidens molekyler att diffundera genom färglagret och kan hamna vid den torkade färgytan [3]. Det är vid ytan som biociden kan motverka angrepp från mikroorganismer. Efterhand sköljs den aktiva substansen bort av regnvatten och med tiden diffunderar mer biocidmolekyler ut mot ytan för att ge fortsatt önskat skydd. I dagsläget sker diffusionen av biocid för snabbt, vilket får följden att en onödigt hög koncentration av aktiv substans finns vid färgytan i ett tidigt stadie.

Ett problem som tillkommer på grund av den snabba diffusionen är att den totala koncentrationen av biocider i målarfärgen snabbt sjunker [3]. Det medför att mängden biocid som diffunderar till ytan över tid sjunker och att koncentrationen där blir lägre och lägre. För att biociden ska kunna ge önskad effekt vid en yta krävs att koncentrationen är över en specifik miniminivå. När koncentrationen i färgfilmen hastigt sjunker kommer miniminivån för effekt slutligen att passeras. Då skyddas inte längre ytan mot angrepp av mikroorganismer, färgens livslängd är uppnådd och ett nytt lager färg krävs.

Enda sättet att åtgärda att mängden biocid går åt för snabbt är således att måla på ett nytt lager färg, alternativt använda färg med en högre koncentration biocid. Eftersom biocider dock är giftiga i höga koncentrationer regleras idag användningen av dem av European Chemical Agency, ECHA [4]. ECHA anger de biocider som i nuläget är godkända att användas i produkter så som målarfärg. Vidare anger de även den maximala koncentration av en biocid som får finnas i en produkt. Därmed är det på grund av juridiska regleringar inte möjligt att använda sig av en alltför hög koncentration biocid i målarfärg. Det är även viktigt ur ett hållbarhetsperspektiv att minska användningen av biocid, då de vid höga koncentrationer kan vara skadliga för människa och miljö. Höga mängder biocid är inte heller lämpligt ur ett materialperspektiv på grund av att biociderna då agerar mjukgörande [5].

Eftersom det är av stort intresse att begränsa koncentrationen av biocid i målarfärg, söks en lösning på diffusionsproblemet som inte innebär att en höjning av denna koncentration krävs. En sådan alternativ lösning är att istället kontrollera hastigheten på frisättningen hos biociderna. Genom att kontrollera biocidernas diffusion och göra den långsammare skulle koncentrationen av aktiv substans på ytan kunna jämnas ut och därmed ge ett mer långvarigt skydd [3]. En sådan utveckling skulle vara av vinning både ur miljösynpunkt och med avseende på ekonomiska aspekter då färgens varaktighet skulle förlängas. En metod för kontrollerad frisättning är att kapsla in biociderna i mikrokapslar. Då biociden först måste diffundera ut genom mikrokapseln skal kommer frisättningstiden för den aktiva substansen teoretiskt sett att förlängas. För att uppnå önskad diffusionshastighet av biocid måste kapseln skal ha en

lämplig kemisk sammansättning och tjocklek så att frisättning inte sker för hastigt.

Då mikrokapslarna skall vara anpassade till användning i målarfärg bör de vara inom ett storleksintervall på 1-5 μm i diameter för att inte själva börja diffundera genom färglagret och samtidigt inte störa färgfilmens beskaffenhet [3]. Tidigare tillverkning av mikrokapslar har fokuserat på att kapsla in biocid innanför att polymerskal, då genom emulgering av flyktigt lösningsmedel vilket resulterar i intern fassparation i varje emulsionsdroppe [5]. Vid denna metod har det dock framkommit att biociden fördelas i polymerskalet snarare än i mikrokapseln kärna vilket leder till försämrad kontroll över frisättningen [6]. Senare undersökningar i Nordstiernas forskargrupp har istället riktats in på att basera kapselskalet på titandioxid vilket skulle ge en bättre förmåga att kontrollera frisättningstiden. Titandioxid är ett fördelaktigt ämne att basera mikrokapslarna på då det är ett vanligt pigment och därmed ofta redan förekommer i målarfärg. Därför har titandioxid ofta valts som bas vid kapseltillverkning men det har även visat sig att kiseldioxid är ett lämpligt ämne för kapseltillverkning [7]. Formulering av titan- eller kiseldioxidbaserade mikrokapslar kan ske genom vattenfri emulgering där biociden blir löst i en olja och slutligen inkapslad i en mikrokapsel. Mineraloxiderna ger, till skillnad från polymererna, ett mycket hydrofilt skal [8]. Förhoppningen är att mikrokapslar baserade på titan- eller kiseldioxid ska bidra till en ökad frisättningstid av biocid och därmed i förlängningen en ökad livslängd för framtida målarfärg.

Tidigare studier som gjorts på titandioxidbaserade mikrokapslar har lyckats ta fram en formulering för relativt stabila system, med ett stort antal kapslar på ungefär 2 μm [6]. Denna studie baseras på dessa tidigare studier, då främst på studierna "Metodoptimering för syntetisering av titandioxidmikrokapslar genom en lösningsmedelsburen emulsion" (Bilén et al. 2016), samt "Syntesoptimering av titandioxidbaserade mikrokapslar genom vattenfri emulgering" (Bergström et al. 2017), båda skrivna på avdelningen för Tillämpad kemi vid Chalmers tekniska högskola [9],[6]. Bilén et al. optimerade en formulering för titandioxidbaserade mikrokapslar med utgångspunkt i en artikel av Collins, Spickermann och Mann från 2003 [10]. Studien som Bergström et al. utförde optimerade 2016 års metod för bildandet av stabila titandioxidbaserade mikrokapslar. I nuläget finns det alltså framtagna metoder för produktion av stabila och dispergerade och relativt stabila mikrokapslar. Problemet är dock att frisättningen av pigment från de tillverkade kapslarna fortfarande har varit alltför snabb.

1.1 Syfte och mål

Syftet med projektet är att tillverka titan- eller kiseldioxidbaserade mikrokapslar med optimerad skaltjocklek för att få en kontrollerad frisättning av aktiv substans innesluten i kapseln. I nuläget finns metoder för att tillverka stabila mikrokapslar innehållandes aktiv substans men frisättningen från dem är för snabb och den aktiva substansen lämnar därför kapseln tidigare än önskat. Målet för studien är därför att tillverka stabila suspensioner med högt utbyte av mikrokapslar som är av tjockare skal än tidigare och att undersöka ifall detta leder till längre frisättningstid.

Ytterligare ett syfte med projektet är att undersöka frisättningen av aktiv substans hos de tillverkade mikrokapslarna. Det finns sedan tidigare framtagna metoder för frisättningsstudier som kommer att användas i detta projekt. Bland dem finns upptagning av frisatt suspension-

och Brijlösning genom sprutteknik samt undersökning av det tillsatta färgämnet i en UV/Vis-fotospektrometer. Därför syftar även projektets mål till att optimera tidigare kända metoder för att undersöka och mäta frisättning samt att analysera eventuella ännu okända felkällor hos dessa.

1.2 Avgränsningar

Då tiden är begränsad kommer ingen studie att göras över hur de tillverkade mikrokapslarna kan användas kommersiellt i till exempel målarfärg, parfym, läkemedel eller kosmetika [11]. Projektet inriktas istället på att optimera formuleringar av titan- eller kiseldioxidbaserade mikrokapslar samt att hitta lämplig skaltjocklek för optimal frisättningstid. En frisättningsstudie kommer utföras, men endast med avseende att mäta frisättningstiden för en modellsubstans (färgämne), inte för en biocid. Vilken typ av biocid som är kompatibel med mikrokapslarna kommer inte att undersökas.

2 Teori

Följande avsnitt bygger på grundläggande teori och kunskap i yt- och kolloidkemi och behandlar olika dispersioner så som emulsion och suspension. Det ger även en överblick över hur dispersionerna hålls stabiliserade genom tillsättning av ytaktiva ämnen. Vidare behandlar avsnittet grundläggande teori om diffusion och frisättning av aktiv substans och slutligen tillverkning av mikrokapslar genom kondensationsreaktion vid gränsskikt.

2.1 Ytaktivt ämne

I många av de rengöringsmedel, målarfärger och livsmedel som produceras idag används olika sorters ytaktiva ämnen. Dessa ämnen karaktäriseras av att de består av en polär huvudgrupp och en opolär kolkedja och att de har förmågan att få ämnen som egentligen är oblandbara att blandas [12]. Då ett ytaktivt ämne exempelvis befinner sig i en olja-vatten lösning kommer den att röra sig till ett gränsskikt mellan olika faser. Där kommer den hydrofila huvudgruppen att orientera sig i vattnets riktning, medan den hydrofoba kolkedjan orienterar sig i oljans riktning. Detta sker eftersom det ytaktiva ämnet strävar efter att befinna sig i det lägsta möjliga energitillståndet [13]. Effekten av detta blir att ett lager av ytaktiva ämnen bildas i lösningens gränsskikt vilket leder till att gränsskiktsspänningen sänks.

Gränsskiktsspänning uppstår när de intermolekylära krafterna hos två icke blandbara ämnen är i obalans [13]. I det fall då det ena ämnets intermolekylära krafter är starkare, kommer dess molekyler att söka sig inåt ämnet istället för att blandas med det andra ämnets molekyler. Följden av detta blir att ett synligt gränsskikt mellan de två ämnena skapas. Då tillsättning av ett ytaktivt ämne sänker gränsskiktsspänningen och därmed minskar det tydliga gränsskiktet kan två tidigare oblandbara ämnen bilda en blandning, om än inte alltid en lösning [12].

Ett exempel på en klass av vanligt förekommande ytaktiva ämnen är tensider [13]. Beroende på vad tensidens polära del består av klassificeras tensider som anjoniska, katjoniska, nonjoniska eller zwitterjoniska. Tensider är en vanlig tillsats i många diskmedel, tvättmedel och liknande rengörande produkter. Ett annat vanligt förekommande exempel är ytaktiva polymerer, vilket är en polär polymerkedja med opolära sidogrupper.

2.2 Dispersion

System där minst två oblandbara ämnen är fördelade i varandra går under samlingsnamnet dispersion [6]. Dispersioner är termodynamiskt instabila system som består av en kontinuerlig fas och en dispers fas [13]. Systemet tillreds genom energitillförsel och på grund av ämnenas oförmåga att blanda sig i varandra lägger de sig i två olika faser. Beroende på faserna hos ämnena skapas olika sorters dispersioner och klassificeringen av dessa ges i Tabell 1.

Tabell 1: *Variationer av dispersioner.*

Kontinuerlig fas Dispers fas	<i>Fast</i>	<i>Vätska</i>	<i>Gas</i>
<i>Fast</i>	Fast sol	Suspension	Aerosol
<i>Vätska</i>	Gel	Emulsion	Aerosol
<i>Gas</i>	Fast skum	Skum	-

2.2.1 Emulsion

Den typ av dispersion som består av en vätska i en annan vätska kallas emulsion. I en emulsion är typiskt det ena ämnet ett organiskt ämne, som benämns som olja och det andra ämnet vatten [13]. De två huvudtyper av emulsioner som finns baseras på vilket av de två ämnena som bildar kontinuerlig respektive dispers fas. De benämns som olja-i-vatten emulsion (O/W) då vatten är den kontinuerliga fasen och vatten-i-olja emulsion (W/O) då den kontinuerliga fasen består av olja [14]. Då en emulsion skall bildas behövs en emulgator, ett ytaktivt ämne, för att en mekanisk sönderdelning av systemet ska vara möjlig. Vidare kan ett ytaktivt ämne även agera som stabilisator och hindra dropparna ifrån att gå samman och bilda större droppar, även kallat att dropparna koalescerar. Koalescering är en av de fasseparerade fenomen som sker eftersom emulsioner är termodynamiskt instabila, vilket leder till att systemet naturligt vill fasseparera [13]. Tillsatsen av ett ytaktivt ämne som sänker gränsskiktsspänningen kommer dock leda till att emulsionen kan hållas stabil under en längre tid. Det ämne som det tillsatta ytaktiva ämnet har störst löslighet i kommer att bilda den kontinuerliga fasen.

2.2.2 Suspension

Suspensioner är dispersioner av fasta ämnen i en kontinuerlig vätskefas och är ett termodynamiskt instabilt system [13]. Stabiliteten hos suspensioner är generellt sämre ju större de fasta partiklarna är. Den dispersa fasen i en suspension kan antingen framställas genom kondensation av små molekyler, sönderdelning av stora partiklar eller genom intern fasseparation.

2.2.3 Stabilisering av dispersion

Då dispersioner är termodynamiskt instabila system kommer de till slut att fasseparera. För att förlänga deras livslängd används ytaktiva ämnen som anrikas i gränssytor och därmed håller systemet dispergerat [13]. Högsta möjliga stabilitet uppnås genom att använda ytaktiva polymerer, då de har effektivare stabiliseringsförmåga än lågmolekylära tensider. På grund av sin storlek har polymererna låg benägenhet att absorbera från gränssytor, till skillnad från tensider som är mycket små och befinner sig i konstant rörelse. Tensidernas konstanta förflyttningar gör dem dock användbara som emulgatorer, då de snabbt sänker gränsskiktspänningar i systemet genom att röra sig mellan de olika faserna.

Destabiliserande effekter som verkar på dispersioner innefattar flockulering, koalescering,

gräddbildning, sedimentering och Ostwald-mogning [13]. Då dropparna i ett system får kontakt med varandra kallas det att de flockulerar. I en flockulering är integriteten hos dropparna fortfarande oförändrad och emulsionen är möjlig att återskapa, men då dropparna börjar koalescera är emulsionen permanent fasseparerad [6]. Gräddbildning sker då densiteten hos den dispersa fasen är lägre än den hos den kontinuerliga. Dropparna kommer då att stiga mot ytan hos lösningen och bilda en hinna. Om densiteten i den dispersa fasen istället är högre, kommer dropparna att sedimentera och sjunka till botten av lösningen. Gräddbildning och sedimentering bidrar till att risken för flockulering och koalescering blir avsevärt högre.

Stabiliseringen av dispersa system kan antingen vara sterisk eller elektrostatisk [13]. De båda förloppen är effekter av det osmotiska tryck som uppstår när systemets droppar kommer för nära varandra. Sterisk stabilisering sker då ytaktiva polymerer placerar sig runt dropparna i den dispersa fasen. I de utrymmen som uppstår mellan två droppar tillströmmar det sedan vatten, som syftar till att utjämna den högre lokala koncentrationen av polymerkedjor. Med detta följer att dropparna förhindras från att flockulera. Elektrostatisk stabilisering sker då joniska tensider i systemet söker sig till dropparna, vilket leder till att dess motjoner placerar sig kring dem. Följaktligen kommer vatten att strömma mellan dropparna för att utjämna koncentrationen av motjoner och därmed har samma effekt som vid sterisk stabilisering uppnåtts.

2.3 Titandioxid

Titandioxid är vanligt förekommande i flera områden och produkter, såsom solceller, livsmedel, kosmetika och som vitt pigment i bland annat målarfärg [15]. Det sistnämnda är det största användningsområdet eftersom dess höga brytningsindex möjliggör en god förmåga att reflektera ljus. Hanteringen av titandioxid är smidig, dels för att den inte är giftig samt för att den är lätt att dispergera [16]. Titandioxid förekommer naturligt i tre olika kristallina former - rutil, anatas och brookit. Anatas och rutil är båda två användbara som pigment, dock är rutil den som är mest lämpad eftersom den bäst bryter ljus. Titandioxid kan tillverkas på två olika sätt. Antingen används oorganiska prekursorer, exempelvis titantetraklorid, eller så används organiska prekursorer så som olika titanalkoxider [17].

2.4 Kiseldioxid

Kiseldioxid är en stabil och högsmltande oxid som finns i olika strukturformer, där den vanligaste strukturformen är kvarts. Som kapselmateriel är kiseldioxid passande eftersom det är kemiskt och biologiskt inert och ej giftigt, varför det är smidigt att hantera [18]. Ämnet förekommer likt titandioxid inom flera områden, bland annat livsmedels- och i elektroindustrin [19]. Inom kemi är kiseldioxidgel ett vanligt torkmedel och används även som stationär fas i kolonnkromatografi. Vid tillverkning av kiseldioxid används främst organiska prekursorer så som kiselalkoxider.

2.5 Frisättning av aktiv substans

Diffusion är den spontana spridning av materia som sker på grund av slumpmässig molekylrörelse [20]. Hastigheten hos diffusionen drivs av skillnader i koncentrationer inom ett system och den ökar då molekyler i ett öppet system har möjlighet att kontinuerligt

kollidera och förändra varandras rörelseenergi. För att en aktiv substans skall kunna användas i målarfärg som skydd mot angrepp under en önskad period, är det viktigt att diffusionshastigheten går att reglera. Ett sätt att kemiskt hämma frisättningen av en substans är att kapsla in substansen i mikrokapslar. Mikrokapslarna begränsar frisättningen och leder därmed till en mer kontrollerad diffusion [5].

2.5.1 Kontrollerad frisättning genom mikrokapslar

Inkapslad materia kan frisättas på olika sätt, både genom sönderdelning av kapselns skal, men också via diffusion genom kapseln [5]. I det fall då det inkapslade materialet diffunderar genom kapselns skal, styrs diffusionshastigheten av termodynamiska och kinetiska parametrar. Det är det inkapslade ämnets löslighet i de omgivande miljöerna som kommer avgöra hur snabbt det diffunderar ut ur kapseln. För en inkapslad aktiv substans innebär det alltså att det är dess löslighet i kapselns kärna, i kapselns skal samt i den omgivande miljön som avgör hur den kommer fördelas mellan faserna och därmed det som avgör hur snabbt den frisätts.

Fördelningen av aktiv substans i omgivande fasen kan beräknas med hjälp av fördelningskonstanten $K^i_{A/B}$

$$K^i = \frac{c^i_A}{c^i_B} \quad (1)$$

där c står för jämviktskoncentrationen hos ämnet i , i faserna A respektive B [5]. Fördelningskonstanten är en termodynamisk konstant som styr den effektiva frisättningshastigheten. Den kinetiska parameter som styr diffusionshastigheten är diffusionskoefficienten, D , som bland annat påverkas av det omgivande mediets aktivitet. Det är möjligt att påverka D genom att tillsätta olika ämnen i lösningen och på så sätt påverka hastigheten hos diffusionen. Genom att tillsätta polymerer eller öka kapselns skaltjocklek och därmed skapa en sterisk hindrande effekt, kan diffusionen manipuleras så att den sker långsammare. Med hjälp av de steriska faktorer som kan tillsättas är det därmed möjligt att skapa en kontrollerad frisättning av inkapslad substans.

2.6 Kapseltillverkning genom kondensation vid gränsskikt

Genom att två monomerer i ett tvåfasssystem reagerar i gränssytan och bildar en polymer kan en kapsel tillverkas vid gränsskiktet. För att detta ska ske så dispergeras en vätska, den dispersa fasen, i en annan vätska, den kontinuerliga fasen. Den dispersa fasen innehåller en av monomererna och den kontinuerliga innehåller den andra. I tvåfasssystemet ska även ett ytaktivt ämne finnas för att motverka exempelvis flockulering. Beroende på i vilken fas den skapade polymeren är lös i bildas olika typer av kapslar. Om polymeren inte är lös i den dispersa fasen lägger den sig runt dropparna och bildar ett skal (så kallade *monocored capsules*). Om polymeren är lös i den dispersa fasen bildas istället kapslar där polymeren bildar ett rutnät i de dispersa dropparna (så kallade *matrix capsules*).

I studien bildas de titandioxidbaserade kapslarna genom att använda organiska prekursorer. Prekursorn reagerar med vatten via en nukleofil substitution och resulterar i en protonerad alkoxygrupp och titanhydroxid, hydrolysisprodukten. Titanhydroxid samt prekursorn reagerar sedan i en kondensationsreaktion där en nukleofil attack bildar titandioxid och en alkohol.

Bildningen av titandioxid visas i Ekvation 2. Kapslarna av kiseldioxid bildas på samma sätt som för titandioxid.



2.7 Sudan I

Sudan I är ett hydrofobt färgämne som absorberar ljus i det synliga spektrat [21]. Vid standardtillstånd förekommer det i pulverform och har en rödorange kulör som när det löses i något framträder som en klar orange färg. Eftersom att Sudan I är hydrofobt löser det sig i den dispersa fasen av mikrokapslar och inte i det hydrofila kapselskalet eller i den hydrofila kontinuerliga fasen [22]. På grund av att färgämnet löser sig inuti kapslarna lämpar det sig väl för frisättningsstudier [6]. Sudan I påverkar inte heller stabiliteten hos suspensionen, vilket är ett krav vid användning av färgämnet för frisättningsstudier.

3 Metod och Material

De metoder som användes i projektet baserar sig ursprungligen på studierna av Bilén et al. från 2016, Bergström et al. från 2017, samt Hansen från 2017 [9],[6],[23]. Receptet som utformats under dessa arbeten kommer från och med nu benämnas som originalreceptet. I avsnittet beskrivs den utrustning som har använts i projektet, de olika metoder som har använts för tillverkning av mikrokapslar, originalreceptet samt bestämning av möjliga kombinationer av prekursorer. Kemikalier som användes för laborativt arbete redovisas i Tabell 4 i Bilaga 1.

3.1 Utrustning

Essentiell utrustning för tillverkning av emulsionsblandningen i projektet är en homogenisator. Ljusbmikroskop används för undersökning samt utvärdering av kapselintegritet och resultaten från frisättningsstudien mäts med hjälp av en UV/Vis-fotospektrometer.

3.1.1 Homogenisatorn SilentCrusher M

Instrumentet SilentCrusher M är en homogenisator som användes vid bildandet av emulsion [24]. En homogenisator fungerar som en mixer där två roterande blad i ena änden på en stav förs ned i en lösning. Vidare kopplas staven till en motorenhet som får bladen att rotera. Motorenheten kan ställas in mellan 5000 och 20000 *rpm* (*revolutions per minute*, varv per minut). Instrumentet är inköpt från Heidolph Instruments.

3.1.2 Ljusbmikroskop Axio Imager M2

För att analysera emulsion och suspension i studien användes mikroskopet Axio Imager M2 från Zeiss axioImager [25]. Mikroskopet kan användas med flera objektiv med olika förstoring. Vid undersökning av emulsion och suspension har främst förstoring x40 och x100 använts. Mikroskopet är även uppkopplat till en dator som gör det möjligt att ta bilder från mikroskopet för att spara samt analysera.

3.1.3 HP 8453 UV-Vis Spektrofotometer

Då frisättningen av färgämne från mikrokapslar undersöktes, användes i projektet en UV/Vis-spektrofotometer tillverkad av Agilent. Det är en enstrålig och mikroprocessstyrd spektrofotometer som mäter lösningens absorptions [26]. Färgämnet som undersöks absorberar ljus i det synliga spektrat. Med hjälp av uppmätt absorptions var det möjligt att beräkna koncentration av färgämnet i lösningen.

3.2 Tillverkning av mikrokapslar

Följande avsnitt beskriver originalreceptet [6],[9]. Vidare diskuteras även hur originalreceptet har förändrats och optimerats.

3.2.1 Originalrecept för tillverkning av mikrokapslar

Den kontinuerliga fasen tillreds genom att 0,625 g PEG-PPG-PEG löses upp i 25 g formamid. Då den kontinuerliga fasen är en homogen blandning förs den över till en rundkolv som placeras i ett vattenbad. Ned i rundkolven sänks homogenisatorn och ställs in på 5000 rpm. Därpå

används en pipett för att droppa ned den dispersa fasen, bestående av 1,786 g hexadekan och 0,714 g $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, i rundkolven. Öppningar täpps noggrant till med parafilm, för att undvika att vatten från omgivande luft reagerar med lösningen. De två faserna får tillsammans omblandas av homogenisatorn i ungefär 45 minuter.

Efter 45 minuter förs den bildade emulsionen över till en bägare med lock och får stå på omrörning för att undvika fassparation [6]. Samtidigt förbereds en reaktionslösning med viktförhållande 2:1 mellan formamid och vatten, med den totala vikten 18,75 g. Reaktionslösningen droppas sedan ned i emulsionblandningen och en suspension bildas. Efter ungefär 10 minuter förflyttas suspensionen till två centrifugrör och centrifugeras sedan i 30 minuter på 2500 rpm i en centrifug med diametern 36 cm. När suspensionen centrifugerats så kommer en kaka att ha bildats, som lägger sig över den mängd vätska som återstår. Denna vätska avlägsnas med pipett och ersätts med en ekvivalent mängd lösning innehållandes 146,25 g MilliQ-vatten och 3,75 g PEG-PPG-PEG. Centrifugeringen och utbytet av vätska upprepas två ytterligare gånger. Slutligen undersöks kvarvarande lösning i mikroskop.

I årets projekt har ett par parametrar förändrats. Istället för att använda centrifugering som metod vid lösningsmedelsbytet har den alternativa metoden dialys använts. Vidare har även nya prekursorer undersökts, däribland användningen av kiselbaserade prekursorer som alternativ till titanbaserade, detta för att nå optimerad tillverkningsmetod för mikrokapslar och för det specifika projektet.

3.2.2 Lösningsmedelsbyte genom dialys

Vid de tillfällen en suspension har små densitetsskillnader mellan sina faser är centrifugering inte längre en användbar metod för lösningsmedelsbyte. Ett alternativ till centrifugering som då istället kan användas är dialys. Dialys är i jämförelse med centrifugering en skonsammare metod, eftersom suspensionen då inte utsätts för någon stor påfrestning. Dialys är den metod som använts i årets projekt och har därmed ersatt centrifugeringen. Vid dialys fylldes ett dialysmembran med suspension och magnetloppa och placerades i en bägare med 500 ml MilliQ-vatten och 2,5 vikt% PEG-PPG-PEG. Dialysmembranet som använts har en porstorlek som motsvarar en molekyl med molekylvikt på 6000-8000 g/mol. Bägaren placerades sedan på ett magnetbord i 30 minuter, innan vattnet byttes ut mot ny lösning. Bägaren placerades ännu en gång på magnetbordet i 30 minuter och därefter förväntades formamiden i suspensionen vara utbytt mot vatten.

3.3 Bestämning av prekursor

Vid tillverkning av mikrokapslar kan olika prekursorer av samma mineralalkoxid blandas för att bilda kapselskalet. Vid bestämning av vilka prekursorer och alkaner som ska ingå i en formulering har beräkningar gjorts i avsnitt 3.5.1 utifrån andelen tillsats av varje ämne. Dessutom har hänsyn tagits till huruvida de olika prekursorerna har kunnat kombineras.

3.3.1 Undersökning av mikrokapslars skaltjocklek

För undersökning av skaltjocklek har en standardvolym hos emulsionsdropparna antagits. Vidare har det även antagits att utbytet är 100% för prekursorerna [6]. Därefter beräknas två volymer för en teoretisk fiktiv kapsel innehållandes allt tillsatt material. En volym är för hela

kapseln med skal och den andra är kapselns kärna. Utifrån dessa två volymer beräknas radierna och skillnaden mellan dessa radier är skalets tjocklek. Detaljerade beräkningar beskrivs i 3.5.1.

3.3.2 Påverkan av val av prekursorer

Vid val av prekursorer måste dessa kunna bilda titandioxid alternativt kiseldioxid samt vara kompatibla med varandra. Prekursorer reagerar och bildar en alkohol, vilken antingen löser sig i den kontinueriga eller den dispersa fasen. Därför påverkar valet av prekursor hur stor kapseln blir. En viktig faktor vid kombinationen av prekursorer är att kinetiken måste vara ungefär lika snabb hos samtliga prekursorer.

3.4 Frisättning av färgämne

För att möjliggöra en optimering av mikrokapslars skaltjocklek baserat på önskad frisättningsstid, utfördes en frisättningsstudie. I frisättningsstudien användes färgämnet Sudan I i den dispersa fasen hos mikrokapslarna och det var frisättningen av färgämnet som mättes. Valet av färgämne baserades på studien av Bergström et al. (2017), där det lämpligaste färgämnet för titandioxidbaserade mikrokapslar undersöktes och bedömdes vara Sudan I [6].

3.4.1 Detaljerad beskrivning av frisättningsstudie

Innan frisättningsstudien påbörjades förbereddes det material som skulle användas, för att studien skulle kunna genomföras på ett korrekt och effektivt sätt. Detta innebär att sprutor, sprutfilter och vialer packades upp i förväg så att de var lättillgängliga direkt då studien startades. För att mäta frisättningen av färgämne från mikrokapslarna tillverkades kapslar genom samma metod som beskrivs i avsnittet 3.2.1, med skillnaden att Sudan I tillsattes i den dispersa fasen.

Då mikrokapslarna tillverkats bereddes en Brijlösning innehållandes det ytaktiva ämnet Brij och MilliQ-vatten. Suspensionen med mikrokapslar adderades till lösningen och en klocka startades vid samma tillfälle som lösningarna blandades. Den nya blandningen skulle nu hålla 6 vikt% Brij. Därefter användes en spruta för att avlägsna cirka 5 ml lösning. Lösningen filtrerades genom ett sprutfilter och tillsattes sedan i en vial som återslöt med lock. Detta upprepades vid bestämda tidpunkter, fram tills dess att frisättningen började plana ut. Då önskad mängd vialer var fyllda med lösning fördes dessa över till kyvetter, för att undersökas i en UV/Vis-spektrofotometer. I spektrofotometern mättes lösningarnas absorptions och med hjälp av värden på absorptions kunde sedan koncentrationen av färgämne i lösningen beräknas. Beräkningarna beskrivs i avsnitt 3.5.2.

3.5 Beräkningar

I nedanstående avsnitt kommer de olika uttrycken som använts i studien för beräkningar av teoretisk skaltjocklek hos mikrokapslar, samt teoretisk frisättning att presenteras. Beräkningarna baseras främst på beräkningar gjorda av Bergström et al. (2017) och Hansen (2017) [6],[23].

3.5.1 Beräkningar av teoretisk skaltjocklek hos mikrokapslar

För att undersöka hur tjock skaltjocklek på kapslarna som teoretiskt sett kan erhållas, utfördes olika beräkningar utifrån vilka prekursorer som har använts tillsammans med alkanen i formuleringen. Relevant indata är hur många gram av varje prekursor och alkan som tillsattes till den dispersa fasen, samt ämnens densitet och molmassa. Fysikalisk data för de prekursorer och alkaner som främst har använts i formuleringarna i arbetet är samlade i Tabell 5 i Bilaga 1.

Omräkningar gjordes först för att beräkna hur mycket av varje produkt som bildats av respektive prekursor. I slutändan bildas alltid en alkohol samt titan- eller kiseldioxid i förhållandet 1 mol prekursor : 1 mol titan- eller kiseldioxid : 4 mol alkohol. Första steget i omräkningen från massa prekursor, m_1 , till volym av de olika produkterna är att omvandla massan prekursor till substansmängd enligt

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad (3)$$

där n är substansmängden, m är massan och M är molmassan för prekursorn, ämne 1. Eftersom titan- och kiseldioxid bildas i ekvimolärt förhållande gentemot prekursorn gäller att

$$n_2 = n_1 \quad (4)$$

där ämne 2 är titan- eller kiseldioxid. Slutligen erhöles titan- eller kiseldioxidvolymen, V_2 , ur

$$V_2 = \frac{n_2 * M_2}{d_2} \quad (5)$$

där d är densiteten. Eftersom alkoholen bildas i förhållandet 1:4 gentemot prekursorn gäller att

$$n_3 = n_1 * 4 \quad (6)$$

där ämne 3 är alkoholen. Slutligen erhöles alkoholvolymen, V_3 , ur

$$V_3 = \frac{n_3 * M_3}{d_3} \quad (7)$$

vilken sedan antingen löser sig i den kontinuerliga eller den dispersa fasen beroende på kolkedjans längd och därmed vilken prekursor alkoholen bildats från. För att beräkna den teoretiska skalandelen adderades först volymen av hela kapseln enligt

$$V_{\text{kapsel}} = V_2 + V_3 + V_4 \quad (8)$$

där ämne 4 är den tillsatta alkanen och V_3 försummas om alkoholen är löst i den kontinuerliga fasen. Därefter beräknades volymen av kapselkärnan enligt

$$V_{\text{kärna}} = V_3 + V_4 \quad (9)$$

där V_3 försummas om alkoholen löst sig i den kontinuerliga fasen. Radien för de två volymerna beräknades enligt

$$r_i = \left(\frac{3 * V_i}{4 * \pi} \right)^{1/3} \quad (10)$$

där i antingen är kapselkärnan eller hela kapseln. Genom att subtrahera kapselkärnans radie från totala kapselns radie erhöles den sökta tjockleken på skalet enligt

$$r_{\text{skal}} = r_{\text{kapsel}} - r_{\text{kärna}} \quad (11)$$

där r_{skal} och r_{kapsel} är de intressanta variablerna. Skalandelen erhöles slutligen genom att dividera skaltjockleken, r_{skal} med totala kapselns radie, r_{kapsel} .

3.5.2 Beräkningar inför frisättningsstudie

Inför påbörjan av frisättningsstudier finns det ett antal kriterier som behöver vara uppfyllda för att erhållna resultat ska vara pålitliga. Resultaten från frisättningsstudien utvärderas i absorbansvärden från spektrofotometern. Absorbans kan sedan omvandlas till koncentration med hjälp av Lambert-Beers lag,

$$A = k * c \quad (12)$$

där A är absorbansen, c är den molära koncentrationen och k är $\epsilon * l$, där ϵ är den molära absorptiviteten för substansen och l är längden som strålen färdas genom mediet i kyvetten. Värdet för k bestämdes experimentellt i en studie författad av Hansen (2017) [23].

För den spektrofotometer som användes gäller att förhållandet mellan absorbans och koncentration endast är linjärt för värden på absorbansen mellan 0,04 och 1,5, detta för att signalbruset under 0,04 är för stort och att Lambert-Beers lag upphör att gälla efter absorbansen 1,5. Det är därför av vikt att koncentrationen av färgämne justeras så att absorbansen faller inom detta intervall. Tidigare frisättningsstudier har utförts med lösningar innehållande 6 vikt% Brij. För att resultat erhållna från denna studie ska vara jämförbara med deras krävs att samma halt Brij används.

Brijlösningen består av en blandning av Brij och MilliQ-vatten innan den blandas med suspensionen. För att Brij ska lösa sig i vattnet krävs att dess koncentration inte ska överstiga 10 vikt%. Då tidigare studier använt en totalvolym Brijlösning blandat med suspension på 200 ml, bestämdes att det skulle vara en basis även för denna studie. Den volymen på lösningen användes främst för att tillräckligt med vätska skulle finnas tillgängligt för frisättningsstudien, eftersom varje mätpunkt kan kräva uppemot 5 ml vätska. För att förenkla reproducerbarhet och beräkningar bestämdes även att 140 ml Brijlösning och 60 ml suspension ska användas.

4 Resultat och diskussion

De resultat som framtagits i projektet för skaltjockleksoptimering hos mikrokapslar, samt sambandet mellan frisättningsstid och kapslarnas skaltjocklek, presenteras i följande avsnitt. Resultaten visar hur de olika prekursorerna påverkar både stabiliteten och tjockleken hos kapslarna och vilken mix av prekursorer som lämpar sig bäst för frisättningsstudier. Resultaten från frisättningsstudien visar hur snabb frisättningen av färgämne var från de olika kapslarna och hur skaltjocklek och frisättningshastighet är relaterade. De skillnader i egenskaper som uppstår hos mikrokapslar baserade på titandioxid och mikrokapslar baserade på kiseldioxid diskuteras även.

4.1 Prekursor

Flertalet prekursorer undersöktes i projektet för att hitta den kombination av prekursorer som gav största möjliga skaltjocklek i samband med hög stabilitet hos mikrokapslarna. Flertalet kombinationer visade på hög teoretisk skaltjocklek, men i praktiken blev de instabila och koalescerade, alternativt att de inte bildade kapslar alls. Vidare undersöktes även möjligheten att ersätta titandioxidbaserade prekursorer med prekursorer baserade på kiseldioxid.

4.1.1 Jämförelse av kombinationer av valda titanprekursorer

I projektet testades flera olika kombinationer av titanprekursorer och alkan, för att se vilka som skulle bidra både till teoretisk hög skaltjocklek hos kapslarna samt stabila kapslar. I Tabell 2 visas sammanställningen av dessa kombinationer samt de egenskaper som varje kombination erhöll. Samtliga värden på teoretisk skalandel baseras på totalt utbyte och beräkningar för dessa finns att följa i avsnitt 3.5.1.

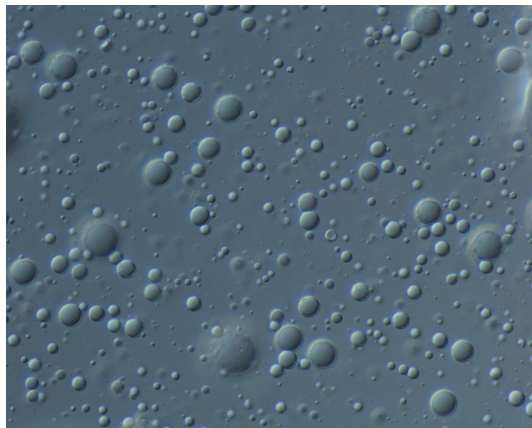
Tabell 2: *Kombinationer av titanprekursorer och deras egenskaper.*

Test	Dodekan [volym%]	Ti(OEt) ₄ [volym%]	Ti(2EtHexO) ₄ [volym%]	Skalandel [%]	Stabilitet
<i>i</i>	71,4	28,6	-	0,94	Bra
<i>2a</i>	-	50	50	3,6	Dålig
<i>2b</i>	-	-	100	1,1	Bra
<i>2c</i>	25	75	-	8,4	Dålig
<i>2d</i>	13	87	-	15,8	Dålig
<i>2e</i>	5	40	55	3,0	Dålig
<i>2f</i>	37	63	-	5,1	Bra

Där skalandel är beräknat jämfört med totala kapselns radie och index *i* står för den referensblandning som skapades av Bergström et al. (2017) [6].

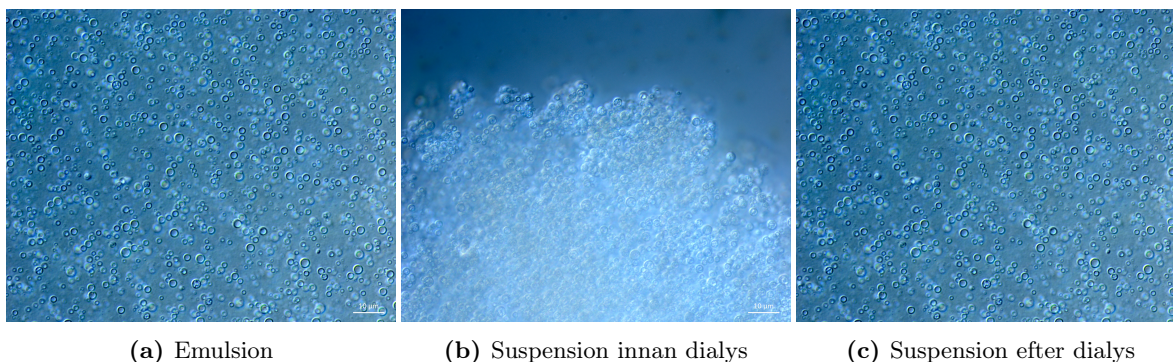
Studien startades med att återskapa det recept här hänvisat till som *i*, som togs fram av Bilén et al. (2016) och optimerades av Bergström et al. (2017) [9],[6]. Det är även *i* som använts som referens vid de beräkningar som har gjorts på teoretiska skaltjocklekar hos

möjliga kombinationer av prekursorer. De kombinationer som sedan använts för tillverkning av suspension är de som vid beräkningar erhållit en skaltjocklek högre än 0,94%, vilket var den tjocklek som erhöles av referensblandningen *i*. I Figur 1 redovisas resultatet av kapslar formulerade enligt *i*. Då flera av de möjliga kombinationer under experimentet visade sig ha instabila egenskaper, anpassades mängden prekursor i efterkommande experiment tills det att stabila kapslar med tillräckligt hög teoretisk skaltjocklek tillverkats.



Figur 1: Referensblandning, *i*, efter dialys. Kapslarna är väldispergerade och relativt jämnstora, med en skaltjocklek på 0,94%.

Den första kombination som tycktes uppfylla kraven både för kapselstabilitet och skalandel är det som i Tabell 2 hänvisas till som *Test 2f*, alltså då prekursorblandningen bestod av 37 volym% dodekan och 63 volym% $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. Därmed blev *2f* den första kombination som undersöktes för frisättning. Som det är möjligt att se i Figur 2 är både emulsionsdroppar och vattenbaserade kapslar runda och jämt dispergerade hos *2f*, med kapslar i storleksintervallet 1-2 μm . Detta indikerar att systemet är relativt stabilt. Det som däremot visas i Figur 2 är att i den formamidbaserade suspensionen är kapslarna mycket flockulerade. Dock är en suspension inte förstörd förrän kapslarna koalescerar och efter dialys och fortsatt omrörning blev kapslarna därför trots tidigare flockulering väl separerade.



(a) Emulsion

(b) Suspension innan dialys

(c) Suspension efter dialys

Figur 2: Bilderna visar emulsionen dispergerad i formamidlösning samt suspension innan dialys och även efter dialys med mikrokapslar i vattenlösning av *2f*. I (a) och (c) är kapslarna väldispergerade och jämnstora, medan i (b) är kapslarna på väg att flockuleras innan dialys.

Då tiden för projektet varit begränsad utfördes inga ytterligare försök att tillverka stabila titandioxidbaserade mikrokapslar med en skaltjocklek högre än 5,1% av kapselns totala radie. Istället utfördes frisättningsstudier på *2f* för att undersöka om denna ökning i kapselns skaltjocklek, i jämförelse med *i*, påverkar det inkapslade materialets frisättningshastighet. Studien gick även över till att undersöka huruvida mikrokapslar baserade på kiseldioxid istället för titandioxid skulle vara ett möjligt alternativ. Resultaten ifrån dessa studier diskuteras i avsnitt 4.1.4.

4.1.2 Förhållande mellan prekursor och skalandel

De olika kombinationer av prekursorer som har undersökts ger upphov till olika höga teoretiska skalandelar, vilket redovisas i Tabell 2. Denna olikhet beror av de alkoholer som bildas då kolkedjorna lösgörs vid den reaktion som sker när kapselns skal bildas, samt dessa alkoholers löslighet i de två omgivande faserna [6]. Alkoholen ifrån $\text{Ti}(\text{2EtHexO})_4$, 2EtHexOH , löser sig i den dispersa fasen eftersom den är hydrofob, medan alkoholen ifrån $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, etanol som är hydrofil, löser sig i den kontinuerliga fasen. Effekten av detta är att volymsfördelningen mellan olja och vatten kommer variera mellan de olika kombinationerna, vilket vidare leder till att den procentuella skalandelen hos kapseln också skiljer sig åt.

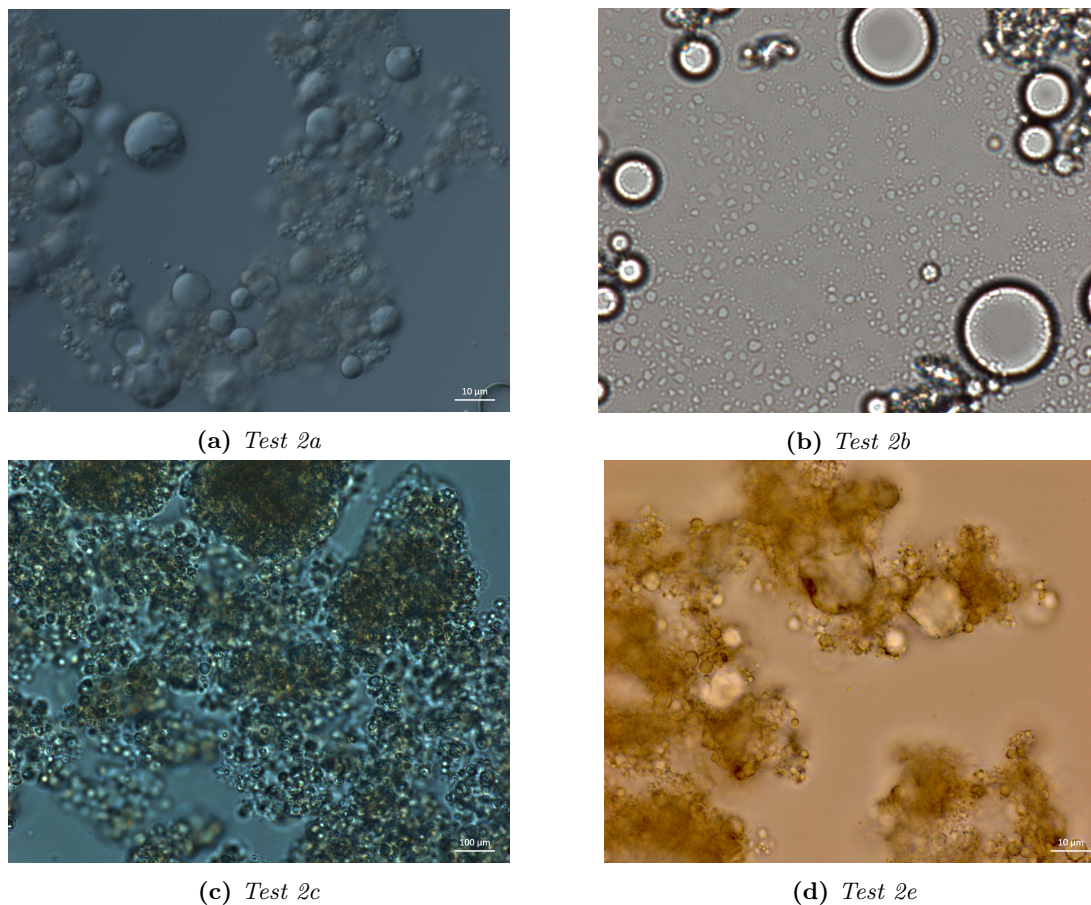
I en suspension med kapslar endast tillverkade med $\text{Ti}(\text{2EtHexO})_4$ som prekursor, så som i *Test 2b*, skulle de bildade kolkedjorna teoretiskt sett ersätta dodekan som dispers fas, vilket vore önskvärt [6]. Dock tyder beräkningar på att maximal skalandel för dessa mikrokapslar är 1,1%, vilket innebär att ytterligare prekursorer ändå är nödvändiga om målet med ökad skaltjocklek ska kunna uppnås. Därmed undersöktes det inte vidare hur mikrokapslar endast tillverkade med prekursorn $\text{Ti}(\text{2EtHexO})_4$ kan användas, utan studien fortsatte med att undersöka andra möjliga kombinationer av prekursorer. Vid suspensioner med kapslar tillverkade med $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ som prekursor visar beräkningar på mycket höga skalandelar, men samtidigt minskar den mängd dispers fas som bildar kapslarna med ökad mängd $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. Minskningen som detta leder till i total kapselvolym beror på att alkoholerna från prekursorerna löser sig i den kontinuerliga fasen och därför inte bidrar till kapselns storlek. Alltså blir valet av prekursorblandning och förhållande en avvägning mellan hur mycket dispers fas som blir kapslar och hur tjockt skal som önskas.

När vidare beräkningar och experiment gjordes på kombinationer av dodekan och $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, samt på kombinationer av $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, dodekan och $\text{Ti}(\text{2EtHexO})_4$, var den maximala skalandel som beräknades 15,8 %. Detta erhöles från en kombination av 13 volym% dodekan och 87 volym% $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, hänvisad till som *Test 2d* i Tabell 2. Trots denna höga skaltjocklek visade även beräkningarna att kapslarna endast skulle bli 27% av kapselstorleken i orginalreceptet *i*.

4.1.3 Förhållande mellan prekursor och kapselstabilitet

Som Tabell 2 tydligt visar är det inte alla kombinationer av prekursorer som bidrar till stabila mikrokapslar. De kombinationer som teoretiskt skulle erhålla tjockast skaltjocklek visade sig knappt bilda någon suspension alls, alternativt bilda en väldigt koalescerad suspension. Exempelvis visade sig *Test 2c* med 25 volym% dodekan och 75 volym% $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, som teoretiskt skulle erhållit en skaltjocklek på 8,4%, endast bilda områden med koalescerade kapslar och enstaka kapslar mellan dessa områden. Även *Test 2e*, som teoretiskt sett skulle leda till kapslar

med en skaltjocklek på 3%, visade sig endast bilda områden med förstörda och koalescerade kapslar. Vidare bildade *2d* med 13 volym% dodekan och 87 volym% $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ endast förstörda kapslar, trots att denna kombination förväntades erhålla den högsta teoretiska skaltjockleken. Resultaten av *2c* samt *2e* tillsammans med resultaten av *2a* och *2b* är möjliga att observera i Figur 3.



Figur 3: Bilder över olika suspensioner, tillverkade med olika kombinationer av prekursorer. I bild (a) visas *2a*, där kapslarna är ojämna, flockulerade och knappt sfäriska. I (b) visas *2b*, där kapslarna inte har bildats ordentligt, antagligen på grund av dålig emulgering. Dessa kapslar har en teoretisk skaltandel på 1,1%. I (c) visas *2c* och visar på en mycket flockulerad suspension med områden där kapslarna även har koalescerat. I bild (d) visas slutligen *2e*, där endast områden av koalescerade och förstörda kapslar går att finna. De olika färgerna på bilderna beror endast på olika inställningar på mikroskopet.

De slutsatser som dras från experimenten på de olika prekursorkombinationerna är att en för stor andel $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ bidrar till mer ostabila suspensioner och att det vid dessa lösningar krävs noggrannare och kraftigare omrörning. Problematiken i detta är dock att alltför kraftig omrörning under homogenisering leder till att mikrokapslarna blir mindre. Då kapslar baserade på $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ redan förväntas bli små, är detta alltså inte en önskad konsekvens. Därför prioriterades skalandelen hos mikrokapslarna för att åstadkomma en högre stabilitet hos

systemet och mängden $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ minskades medan mängden dodekan ökades. Det mellanting som möttes i 2f är alltså en tillräckligt liten mängd $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ för att systemet skall hållas relativt stabil med väldispergerade och jämnstora kapslar, men samtidigt en tillräckligt hög mängd för att en skalandel på 5,1% skall nås.

Som tidigare nämnt så visar kapslarna hos 2f på en högre stabilitet då lösningsmedlet byts från formamid till vatten innehållande ytaktivt ämne. Detta var även fallet för flera andra suspensioner som undersöktes. Tidigare studier har visat på att suspensioner baserade på formamid snabbt blir instabila och koalescerade [9]. Vidare tyder det på att suspensioner baserade på vatten har högre stabilitet än suspensioner baserade på formamid.

4.1.4 Jämförelse mellan titandioxid och kiseldioxid

Vid produktion av mikrokapslar med kiseldioxid användes en prekursor som liknar $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ vid namn tetraetylortosilikat, förkortat $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Vid kontakt med reaktionslösning reagerar båda prekursorerna på samma sätt genom att bilda etanol samt ett skal omkring emulsionsdropparna av mineraloxid. $\text{Si}(\text{OEt})_4$ bildar kiseldioxid som är en hydrofil molekyl och den även ger upphov till en hydrofil yteffekt. Detta beror på att kiseldioxid bildar silanolgrupper längs skalet [11]. Titandioxid har en liknande interaktion längs sitt skal men har inte lika höga laddningar på ytan som kiseldioxid. [8] Detta beror på pH-värdet i lösningen, där kisel och titan har olika nollpunkt i pH-värdet för att ha en laddning längs ytan. Eftersom kisel har en lägre nollpunkt ger detta upphov till en högre laddning längs ytan. Detta ger kiseldioxidkapslarna en bättre elektrostatisk stabilisering och gör att kapslarna inte kommer flockulera lika mycket som titandioxid gjort i formamid.

I tidigare studier har kapslar gjorda av kisel även visat sig ha låg permabilitet av oljefasen i kärnan till en vattenlösning, detta har kunnat visas i frisättningsstudie, se avsnitt 4.3 [7]. Kiseldioxid har använts i andra studier för att bilda mikrokapslar med oljekärna men mer studier krävs för att avgöra om frisättningen är bättre än den hos titandioxid [7]. Sammanställningen av suspensioner tillverkade med kiselprekursor, samt de egenskaper dessa får, redovisas i Tabell 3.

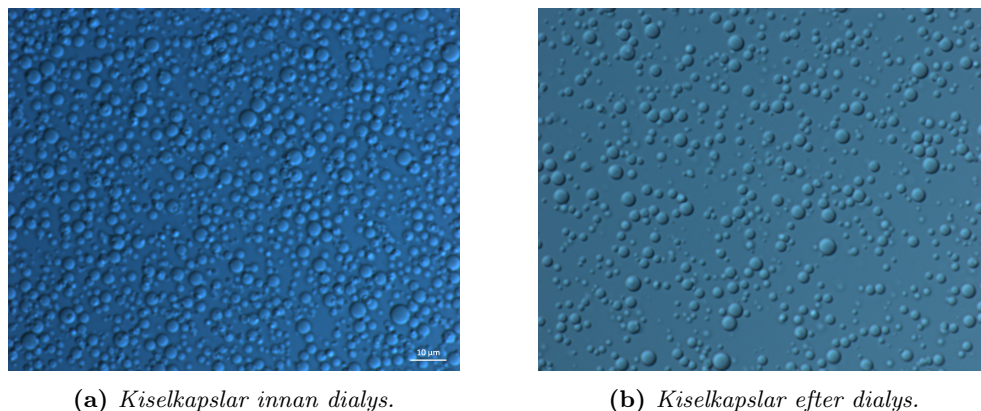
Tabell 3: *Kombination av olika mängd kiselprekursor och dess erhållna egenskaper*

Test	Dodekan [volym%]	$\text{Si}(\text{OEt})_4$ [volym%]	Skalandel [%]	Stabilitet
3a	33	67	6,0	Bra
3b	23,8	76,2	9,0	Bra

Volymprocenten baseras på andelen av emulsionsdroppen. Skalandelen baseras på beräkningarna i 3.5.1.

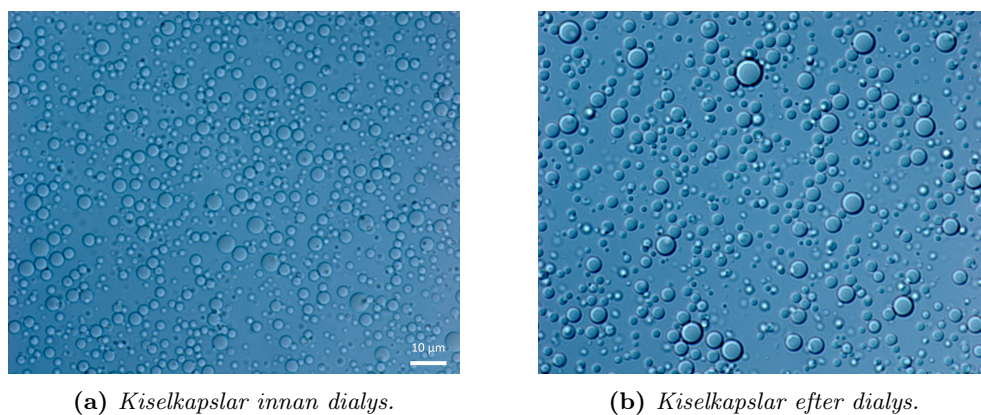
I jämförelse med tillverkning av mikrokapslar baserade på titandioxid, var det möjligt att under smidigare omständigheter tillverka stabila system med mikrokapslar baserade på kiseldioxid. Kapslarnas teoretiska skalandel blir dessutom högre än för kapslar gjorda av titandioxid innehållandes ekvivalent mängd prekursor. Vid det första försöket som utfördes i studien med kisel som prekursor användes samma recept som användes då 2f tillverkades, enda skillnaden

att $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ersattes med $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Detta försök hänvisas som *3a* i Tabell 3. I *3a*, då 67 volym% $\text{Si}(\text{OEt})_4$ används vid formulering, erhålls fint dispergerade vattenbaserade kapslar i storleksintervallet 1-3 μm . Kapslarnas teoretiska skaltjocklek blir 6%, vilket är 0,9% högre än *2f*. Resultatet från *3a* är möjligt att observera i Figur 4.



Figur 4: Bild (a) visar en suspension av kiseldioxidkapslar dispergerade i en formamidlösning innan dialys och bild (b) visar suspensionen efter dialys då den är dispergerad i en vattenlösning. Prekursorn $\text{Si}(\text{OEt})_4$ är använd och skalet har en tjocklek på 6% (**Test 3a**).

Då suspensionerna hos *3a* blev fint dispergerade och innehöll många och relativt jämnstora kapslar gjordes ytterligare försök att tillverka stabila mikrokapslar baserade på $\text{Si}(\text{OEt})_4$, med högre skalandel än 6%. I *3b* ökades halten $\text{Si}(\text{OEt})_4$ till 76,2 volym%, se Figur 5, vilket i teorin ger kapslar med en skalandel på 9% av totala kapselvolymen. Det visade sig att även *3b* gav upphov till ett väldispergerat system med jämnstora kapslar, vilket visar på att ökad mängd $\text{Si}(\text{OEt})_4$ i en suspension inte har en lika stor påverkan på stabiliteten som ökad mängd $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ har. Då båda testen med kiselprekursor visade på fina resultat användes både *3a* och *3b* för frisättningsstudier. Resultaten ifrån dessa diskuteras i avsnitt 4.3.2.



Figur 5: Bild (a) visar en suspension av kiseldioxidkapslar dispergerade i en formamidlösning innan dialys och bild (b) visar suspensionen efter dialys då den är dispergerad i en vattenlösning. Prekursorn $\text{Si}(\text{OEt})_4$ är använd och skalet har en tjocklek på 9% (**Test 3b**).

4.2 Optimerad formulering av mikrokapslar

Nedanstående avsnitt presenterar ett antal optimerade formuleringar av mikrokapslar som framtagits under studiens gång. Tillika presenteras även det slutgiltiga receptet som användes vid tillverkning av de mikrokapslar som sedan vidare undersökts med frisättningsstudier.

4.2.1 Slutgiltigt recept

Kontinuerlig fas bestående av 0,625 g PEG-PPG-PEG löstes upp i 25 g formamid och rördes om till dess att en homogen blandning bildats. Därefter tillreddes den dispersa fasen bestående av 0,84 g dodekan, 2,11 g $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ och 3,42 mg av färgämnet Sudan 1. Vidare fördes den kontinuerliga fasen över till en rundkolv som placerades i ett vattenbad varpå den dispersa fasen droppades ned med hjälp av en pipett. Homogenisatorn SilentCrusher M sänks därefter ned i rundkolven och ställdes in på 5500 rpm varpå kolvöppningen förslöts med parafilmplast för att förhindra att luft reagerar med lösningen. De två blandningarna homogeniserades sedan i ungefär 45 minuter för att bilda en emulsionsblandning.

Under tiden som emulsionsblandningen bildas tillreddes en reaktionslösning med viktförhållande 2:1 mellan formamid och vatten. Vattenlösningen hade en totalvikt av 18,75 g med ytterligare tillsatts av 0,47 g PEG-PPG-PEG och blandades till en homogen lösning. Reaktionslösningen droppades sedan ned i emulsionslösningen under kraftig omrörning varpå en suspension bildas. Efter några minuters omrörning fördes suspensionen tillsammans med en magnetloppa över till två dialysmembran med en hålstorlek på 4000-8000 molekyylvikt varpå membranerna sänktes ner i 2,5 % MilliQ-vatten och omblandades i ungefär 1 timme. Efter 30 minuter byttes vattnet till nytt 2,5% MilliQ-vatten.

En Brijlösning förbereddes samtidigt till frisättningsstudien genom att lösa 11,77 g Brij i 126,32 g MilliQ-vatten. Lösningen omrördes sedan till dess att en homogen lösning bildats.

Vid tillverkning av kiselbaserade mikrokapslar har samma recept följts, med skillnaden att $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ersätts med $\text{Si}(\text{OEt})_4$. En ekvivalent viktmängd $\text{Si}(\text{OEt})_4$ kan användas vid formuleringen, alternativt kan mängden $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ökas.

4.2.2 Metodoptimering för framställning av mikrokapslar

Under studiens gång har ett antal olika optimeringar för formulering av mikrokapslar framtagits. Däribland huruvida mängden vätska i rundkolven vid emulsionsbildningen påverkar omrörningen, skumningen och därmed stabiliseringen av mikrokapslar. Efter laborativa utvärderingar fastslogs det att en dubbel sats av det slutgiltiga receptet var en bra mängd vätska för en väl omrörd och skumfri emulsion.

Vid val av färgämne vid de gjorda frisättningsstudierna baserades valet av Sudan I på studien framtagna av Bergström et al. (2017) [6], vilket behandlas i avsnitt 2.7. Sudan I är här fördelaktligen inte löslig i den kontinuerliga fasen utan endast i den dispersa. Färgämnet påverkar inte heller suspensionens stabilitet.

I studien har, till skillnad från studier av Bergström et al. (2017), filtrering använts både före och efter dialys av titanbaserade mikrokapslar för att med hjälp av ett tunt järnfilter filtrera bort oönskade partiklar.

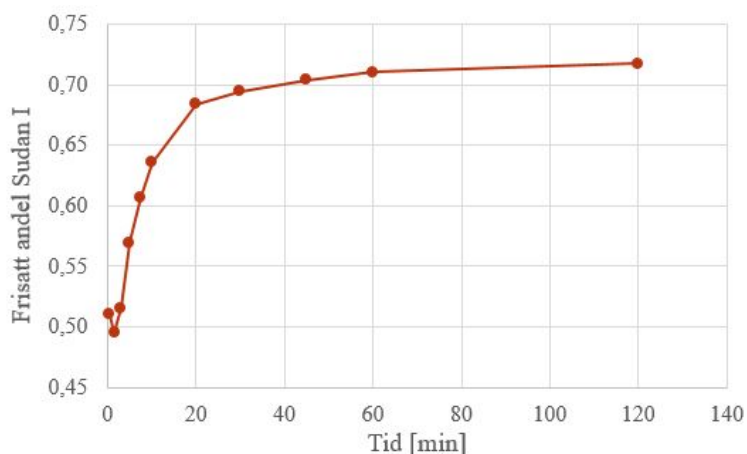
4.3 Frisättning av färgämne

I avsnittet presenteras de resultat som erhöles vid frisättningsstudier för titan- eller kiselbaserade mikrokapslar med 5,1% respektive 9,0% skalandel. I frisättningsstudien mättes koncentrationen av färgämnet Sudan I över tid, genom att dess absorbans mättes i en spektrofotometer. De första studier som genomfördes, då på blandning 2f, visade på så pass varierande resultat att en slutsats var svår att dra om färgämnets diffusionshastighet ut ur mikrokapslarna. Därför behövdes flertal studier utföras på samma prov. Genom senare metodoptimering samt upptäckter av diverse felkällor som beskrivs i avsnitt 4.4.1 kunde ett resultat observeras, vilket beskrivs ytterligare i avsnitt 4.3.1 samt 4.3.2.

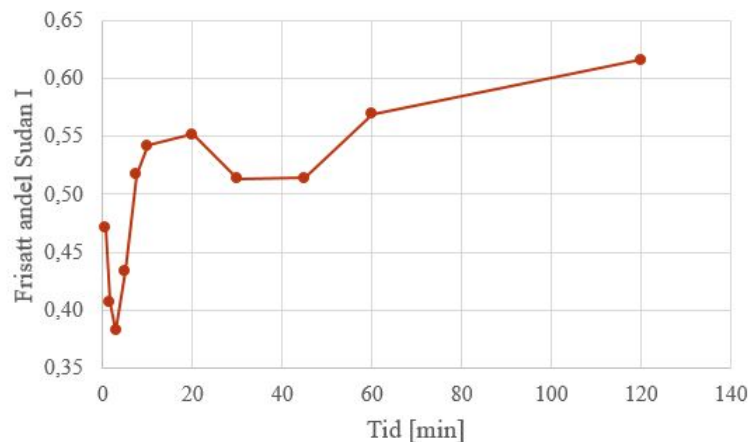
Även de resultat som tagits fram då en kiselprekursor har använts presenteras i avsnittet 4.3.1 och 4.3.2 och en jämförelse mellan frisättning av titan- eller kiselbaserade mikrokapslar beskrivs nedan.

4.3.1 Jämförelse mellan titanbaserade och kiselbaserade kapslar

Frisättningsresultaten för titan- eller kiselbaserade mikrokapslar visas i Figur 6 respektive Figur 7. De exakta datapunkterna anges i Tabell 5 i Bilaga 2. I Figur 6 visas frisättningen för *Test 2f* med en fraktion frisatt andel Sudan I på 0,51 efter 30 sekunder för att sedan kontinuerligt öka till en frisättningsandel på 0,72 efter 2 timmar. I Figur 7 visas frisättningen för *Test 3b* med en fraktion frisatt andel Sudan I på 0,47 efter 30 sekunder och 0,62 efter 2 timmar.



Figur 6: *Frisättningsresultat för titanbaserade mikrokapslar över ett tidsintervall på 30 sekunder till 2 timmar. I figuren kan ses att frisättningen för titanbaserade mikrokapslar med en skalandel på 5,1% (Test 2f) ger en jämn frisättning som börjar plana ut efter ungefär 1 timme.*



Figur 7: Frisättningen för kiselaserade mikrokapslar med en skalandel på 9,0% (*Test 3b*) observeras vara något varierande i frisättningsstudien.

Genom att dividera den uppmätta absorbansen för de olika provtagningarna mot den maximala absorbansen, fås fraktionen frisatt andel Sudan I. För frisättningsstudier av kiselbaserade mikrokapslar (*Test 3b*) har en provtagning över 24 timmar gjorts där resultaten kan ses i Bilaga 2. Motsvarande provtagning för titanbaserade mikrokapslar (*Test 2f*) gjordes över 2 timmar, se Bilaga 2.

För att undersöka hur stor andel färgämnet Sudan I som funnits i varje prov så har ett ugnspröv av suspensionen efter dialys använts. 1 ml av provet har torkats ut i en ugn och sedan har den kontinuerliga fasen bytts ut mot metanol som lätt löser upp det uttorkade färgämnet i provet. Efter upplösning av provet så har absorbans uppmätts i en UV/Vis-spektrofotometer och utifrån detta resultatet kan den verkliga mängden av Sudan I i provet beräknas. Detta har gjorts för att mäta utbytet av Sudan I i mikrokapslarna eftersom inte allt färgämne som vägts upp kommer att hamna i kapslarna.

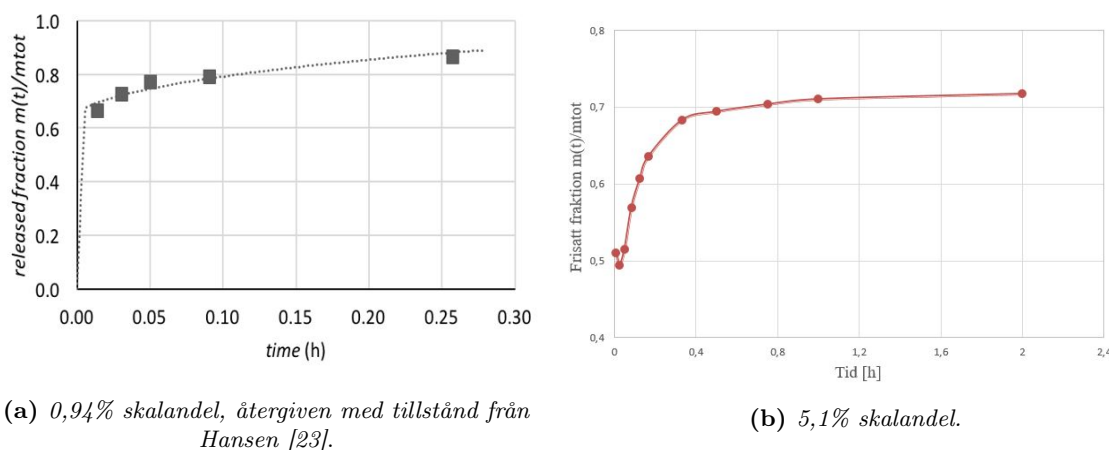
Från detta kan slutsatsen att frisättningen av Sudan I är långsammare för kiseldioxid än för titandioxid hurvida detta beror på skillnad i kemiska egenskaper eller skillnaden i skaltjocklek hos kapslarna kan dock inte fastställas. Vid jämförelse av proverna kan även ses att titandioxidbaserade kapslar har en mer direkt frisättning, en så kallad *burst* än hos motsvarande kapslar av kiseldioxid. Anledningen till detta är att Sudan I är löst i trasiga kapslar som inte frigörs till den kontinuerliga fasen om denna endast består av vatten och PEG-PPG-PEG. Det är därför viktigt att i framtida studier tillverka kapslar med homogena skal, för att förhindra en burst. När lösningen hålls över till vatten med ett icke joniskt ytaktivt ämne så som Brij så ökar lösligheten i vattnet för oljefasen och därmed frigörs den mest tillgängliga Sudan I direkt till den kontinuerliga fasen. Slutsatsen att dra från detta är att det är svårare att göra stabila kapslar från titandioxid.

4.3.2 Förhållande mellan frisättningsstid och skalandel

I föregående avsnitt observerades att kiselbaserade kapslar med högre skaltjocklek än titanbaserade mikrokapslar gav långsammare frisättning. Det var dock oklart huruvida detta berodde på kemiska skillnader i egenskaper mellan titandioxid och kiseldioxid, eller på

kiseldioxids större skal. På grund av begränsad tid och utrustningsproblem hann inga pålitliga värden för frisättning av mikrokapslar med samma prekursor men olika skaltjocklek erhållas i denna studien. Dock utfördes en frisättningsstudie av Hansen (2017) på titanbaserade mikrokapslar som med Hansens tillåtelse använts för att jämföra påverkan av skaltjocklek på frisättningstid [23].

Frisättningsresultaten för titanbaserade mikrokapslar med 0,94% respektive 5,1% skalandel redovisas i Figur 8a respektive 8b. Här observeras att mikrokapslarna med högre skalandel har en långsammare frisättning. Dels har de tjockare kapslarna en mindre burst på 50% jämfört med 65%. De börjar även plana av vid 70-75% medan de tunnare kapslarna redan nått 85% frisättning innan den börjar plana av. Tiden det tar för jämvikt att infalla verkar vara ungefär lika mellan de olika kapslarna men som tidigare observerats infaller jämvikten då mindre färgämne frisatts för tjockare kapslar.



Figur 8: Bild (a) visar andel Sudan I från titanbaserade mikrokapslar med en skalandel på 0,94%. Bild (b) visar frigjord andel Sudan I från titanbaserade mikrokapslar med en skalandel på 5,1% (test 2f).

Metoden med vilken frisättningen utförs är samma för de båda kapslarna, denna metod är tagen från Hansens rapport (2017) och återskapad i denna studie [23]. Dock bör nämnas att att det är okänt i vilken grad åtgärder för kompensation för felkällor mellan de olika studierna har tagits. Dock tyder likheten i progressionen av kurvorna samt det låga antalet avvikande mätvärden på att båda studierna utfördes på ett korrekt och därför jämförbart sätt. Det slutleds därför att högre skaltjocklek med högsta sannolikhet ger långsammare frisättning men att vidare studier krävs för att styrka denna slutsats.

4.4 Optimering av frisättningsstudie

Under frisättningsstudiens gång har flera metoder förändrats och optimerats för att komma fram till de slitgiltiga resultaten som presenterades i avsnitt 4.3. Främst har laborativa metoder optimerats men även felkällor vid andra undersökningar har säkerställts och därefter undvikits. Dessa beskrivs i avsnittet nedan.

4.4.1 Hantering av felkällor

I ett tidigt skede av frisättningsstudien observerades det att absorban svärden under frisättningsstudien uppvisade stor variation. Det upptäcktes även att små partiklar fanns i frisättningsproverna tagna från titankapselsuspensionen. Teorin som antogs förklara dessa avvikelser var att kapslar satte igen filtret vid frisättningsstudien, då ytterligare frisättningsvätska pressades igenom filtret gick kapslarna sönder och deras innehåll tillsammans med kapselrester gick igenom filtret och ner i frisättningsprovet. För att motverka detta späddes framtida lösningar till en femtedels koncentration med MilliQ-vatten och extraktion av frisättningslösning avslutades så fort motståndet i filtersprutan började öka.

Vid ett tidigt stadi e av frisättningsarbetet visade absorban svärdena som uppmättes från frisättningsproverna vid olika tidpunkter varierande och opålitliga resultat. För att undersöka huruvida det var kyvetterna som påverkade absorban sen undersöktes ett prov med flera olika kyvetter där den renaste kyvetten användes för blankprovet. I det experimentet upptäcktes att olika kyvetter gav olika absorban och därför bestämdes att för framtida experiment skulle enbart en kyvett användas för analys vid frisättningsstudier. Detta med förhoppningen att även om det finns defekter i kyvetten så kommer samma defekt närvara vid varje absorbanmätning under en frisättningsstudie. Genom användandet av en och samma kyvett vid alla undersökningar gavs betydligt jämnare och mer pålitliga resultat.

Eftersom det var en stor variation av absorban svärden trots att alla borde ligga omkring noll drogs slutsatsen att kyvetterna var smutsiga på insidan från tidigare tester trots rengöring med vatten och etanol. För att rengöra kyvetterna tillreddes därför en lösning med 3 delar koncentrerad svavelsyra samt 1 del koncentrerad väteperoxid, en så kallad *pirayalösning*. Kyvetterna läts reagera i lösningen i cirka 20 minuter innan de togs ut och sedan tvättades tre gånger i MilliQ-vatten för att se till att all syra neutraliserats i kyvetterna. Efter denna rengöring gjordes ytterligare ett test med samma lösning, för både blanklösning och provkyvetter varierade då absorban sen endast marginellt mellan kyvetterna.

4.4.2 Slutgiltig metod för frisättningsstudie

140 ml Brijlösning av 9% hålls i en stor bägare som sätts i omrörning med hjälp av en magnetloppa. 12 ml suspensionslösning blandas sedan med 48 ml MilliQ-vatten. Den utspädda suspensionslösningen blandas sedan till Brijlösningen varpå en Brijkoncentration på 6% uppnås, frisättningen börjar och ett tidtagarur startas. 30 sekunder efter suspensionen har tillsats tas det första frisättningsprovet. Med hjälp av en spruta tas ungefär 5 ml upp och ett sprutfilter appliceras med syfte att mikrokapslarna skall fastna i det. Den första droppen som trycks ut kasseras för att få ut eventuell luft och resten av provet trycks ut i en vial tills ett större motstånd uppstår. Det som är kvar i sprutan efter motståndet uppstått kasseras.

Nästa frisättningsprov tas enligt samma procedur vid bestämda tidsintervall med fler prov i början av frisättningen och färre när tiden ökar. De numrerade proverna analyseras sedan i en UV/Vis-spektrofotometer där blanklösningen som används är den tillreda Brijlösningen. Samma kvartskyvett används för samtliga prover för att minska effekten av felkällor.

Samtidigt som frisättningsstudien sker bestäms utbytet av färgämnet sudan genom att torka 1 ml av suspensionen i en ugn för att sedan späda den med den mängd metanol som teoretiskt

ger provet ett absorptionsvärde på 1, se beräkningar i avsnitt 3.5.2. Absorbansen på provet mäts sedan för att ta reda på den faktiska absorbansen. Således kan den korrekta massan av Sudan I som fanns i provet beräknas.

4.5 Framtidsutsikter

Förhoppningen var att studien i framtiden skulle kunna leda till en utveckling inom formulering av mikrokapslar samt en utveckling i hur tekniken kan användas för att kapsla in den aktiva substansen biocid i målarfärg. Grundtanken var att tillverka kapseln av vatten och titandioxid, då titandioxid är ett vanligt förekommande pigment i färg. På grund tidsbegränsningar för projektet har användningen av mikrokapslar i färg inte undersökts och inte heller förmågan hos kapseln att kontrollera en biocids frisättning. Den möjliga frisättningen av biocid har istället undersökts genom en frisättningsstudie med färgämnet Sudan I.

Det finns även en möjlighet att undersöka och utveckla formulering av mikrokapslar baserade på andra material än titandioxid. Ett alternativt ämne till titandioxid som visat sig ge goda resultat i studien är kiseldioxid. Experiment under projektets gång har visat på att $\text{Si}(\text{OEt})_4$ är en smidig prekursor att använda. Frisättningsstudien har även visat goda resultat för kiseldioxid men mer undersökning bör göras för att fastställa om kiseldioxidbaserade kapslar har en bättre frisättning vid samma skaltjocklek som titandioxidbaserade.

Vidare kan även fortsatta studier undersöka huruvida det är skillnaden i kemiska egenskaper eller skillnaden i skaltjocklek mellan exempelvis titan- eller kiseldioxidbaserade mikrokapslar som påverkar frisättningen av färgämne. Detta genom att jämföra de två minderaloxiderna vid samma procentuella skaltjocklek och därefter dra vidare slutsatser. Det är även viktigt att fortsatt utveckla mikrokapslar med homogena skal för att undvika plötslig frisättning av inkapslad substans.

Frisättningsstudien är viktig att utvärdera, då pålitliga resultat varit svåra att erhålla. Studien har i några fall visat på direkt frisättning, men också på ojämns frisättning i lösningen. Det har även förekommit små partiklar i den filtrerade lösningen vilket kan tyda på att mikrokapslar går sönder då de pressas för hårt genom filtret. Då trasiga kapslar tar sig genom filtret påverkar de den absorbans som mäts och det blir omöjligt att avgöra om koncentrationen av Sudan I är mängd som frisätts ifrån mikrokapslarna eller ej. Därför behövs alternativa metoder för frisättningsstudier undersökas där påfrestningen på mikrokapslarna är mindre. Ett alternativ är även att använda ett färgämne som visar på högre absorbans, exempelvis det aromatiska och UV-aktiva kolvätet pyren. Då kan lösningen spädas mer och ackumulation av kapslar i filtret förhindras.

5 Slutsats

Resultat från studien visar att mikrokapslar baserade på titandioxid kan tillverkas med en högre skalandel än vad som tidigare åstadkommits. Titandioxidbaserade kapslar med en skalandel på 5,1% togs fram i studien. Dessa resultat erhöles då endast en prekursor användes i formuleringen. Det har alltså visats att en mix av olika prekursorer inte är optimalt för att tillverka mikrokapslar med hög skalandel.

Försök att tillverka mikrokapslar baserade på kiseldioxid istället för titandioxid visade sig vara lovande. Kiselprekursorn var mer lätthanterlig samtidigt som suspensionen blev mer stabil med mindre flockulerade mikrokapslar. Vidare var storleken på kapslarna jämnare. Skillnaden mellan titandioxid och kiseldioxid blev tydligare då mikrokapslar med högre skalandel tillverkades. Försöken med kiseldioxidbaserade mikrokapslar resulterade i kapslar med en skalandel på 6% och 9%. Slutsatsen från dessa försök är att kiselbaserade mikrokapslar är ett bra alternativ till titanbaserade mikrokapslar.

De resultat som erhöles från frisättningsstudien jämfördes med resultat på titandioxidbaserade mikrokapslar tagna ifrån Hansen (2017). Jämförelsen tyder på att högre skalandel ger mindre direkt frisättning samt en lägre mängd frisatt färgämne då absorbanskurvan planat av. Dock börjar absorbanskurvan plana av vid samma ungefärliga tidpunkt oberoende av skalandel. Resultaten indikerar en koppling mellan ökad skalandel och långsammare frisättning. Vidare studier krävs dock för att en tydlig slutsats ska vara möjlig att dra.

Mycket fokus har i studien lagts på att identifiera och eliminera felkällor. Det har visats att hantering av utrustning har spelat en avgörande roll i hurvida tillförlitliga resultat kan erhållas eller ej. Detta syntes tydligt i frisättningsstudien, där framtagna resultat påverkats mycket av vilka kyvetter som har använts vid UV/Vis-mätningen samt hur väl filtreringen genomförts.

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: 23 jan. 2018.
- [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/understanding-bpr>. Hämtad 23 jan. 2018.
- [5] J. Bergek. "Evaluation of Biocide Release from Modified Microcapsules," Doktorsavhandling, Institutionen för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2017.
- [6] Y. Bergström, M. Boberg, A. Flodin, M. Karlsmo, C. Sjöberg, "Syntesoptimering av titandioxidbaserade mikrokapslar genom vattenfri emulgering" , examensarbete för kandidatexamen, Institutionen för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, 2017.
- [7] M. O'Sullivan, Z. Zhang och B. Vincent, "Silica-Shell/Oil-Core Microcapsules with Controlled Shell Thickness and Their Breakage Stress," *Langmuir*, vol. 14, nr. 25, ss.7962-7966, mar.2009. doi:10.1021/la9006229, [Online]. Tillgänglig: <https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/la9006229?src=recsys>. Hämtad: 17 apr. 2018.
- [8] Ebrary, " Osseointegration of Titanium," 2014. [Online]. Tillgänglig: https://ebrary.net/26898/health/osseointegration_titanium. Hämtad: 8 maj 2018.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] M.A. Ashraf, A.M. Khan, M. Ahmad och M. Sarfraz, "Effectiveness of silica based sol-gel microencapsulation method for odorants and flavors leading to sustainable environment," *Front Chem*, vol. 3, nr. 42, aug. 2015. doi:10.3389/fchem.2015.00042, [Online]. Tillgänglig: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4531295/>. Hämtad: 17 apr. 2018.

- [12] L.L. Schramm. "Surfactant", i *AccessScience*. [Online]. Tillgänglig:
<https://www.accessscience.com:443//content/surfactant/671350>. Hämtad: 20 feb. 2018.
- [13] K. Holmberg, "Emulsion," i *Nationalencyklopedin*. [Online]. Tillgänglig:
<http://www.ne.se>. Hämtad: 20 feb. 2018.
- [14] L.L. Schramm. "Emulsion", i *AccessScience*. [Online]. Tillgänglig:
<https://www.accessscience.com:443//content/emulsion/231100>. Hämtad: 20 feb. 2018.
- [15] G. Wypych, "Handbook of Fillers: A Definitive User's Guide and Databook," uppl. 2, Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2000.
- [16] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surface Science Reports*, vol. 48, nr. 5-8, ss. 52-229, jan. 2013.doi: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0, [Online]. Tillgänglig:
<http://adsabs.harvard.edu/abs/2003SurSR..48...53D>. Hämtad: 13 mars 2018.
- [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] Livsmedelsverket,"E 511 - Kiseldioxid." [Online]. Tillgänglig:
<https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/tillsatser-e-nummer/sok-e-nummer/e-551-kiseldioxid>. Hämtad: 3 apr. 2018.
- [19] Sveriges geologiska undersökning(SGU),"Kisel". [Online]. Tillgänglig:
<https://www.sgu.se/mineralnaring/kritiska-material/kisel/?acceptCookies=true16>. Hämtad: 3 apr. 2018.
- [20] B. Hallström, B. Nordén, "Diffusion," i *Nationalencyklopedin*. [Online]. Tillgänglig:
<http://www.ne.se>. Hämtad: 37 mars 2018.
- [21] *Sudan I: Dye content 95*, Saint Louis, USA: Sigma-Aldrich. [Online]. Tillgänglig:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/103624?lang=enregion=SE>. Hämtad: 10 apr. 2018.
- [22] 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. okt. 2002. doi: 10.1039/B208259D, [Online]. Tillgänglig:
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2002/CP/B208259D>. Hämtad: 13 mars 2018.
- [23] L. Hansen, "Release of Active Substances from Metal Alkoxide Microcapsules: A study of release properties from titania core-shell particles, ", examensarbete, Institutionen för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2017.
- [24] *SilentCrusher M: Instruction Manual* Schwabach, Tyskland: Heidolph Instruments, 2012. Tillgänglig:
http://www.heidolph-instruments.com/fileadmin/media/3._Support/Betriebsanleitung/SilentCrusher/BAL_SilentCrusher-M_01-005-004-46-1_09Feb2012.pdf. Hämtad: 16 mars 2018.

- [25] Zeiss, "Axio Imager 2," [Online]. Tillgänglig:
<https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/light-microscopes/axio-imager-2-for-biology.html>.
Hämtad: 16 mars 2018.
- [26] Agilent Technologies, "HP 8453 UV-Vis Spectrophotometre" [Online]. Tillgänglig:
<https://conquerscientific.com/product/agilent-8453-uv-visible-spectrophotometer-with-multi-cell-transport/> Hämtad: 10 apr. 2018.

A Bilaga 1 - Kemikalielista

Tabell 4: Data över samtliga kemikalier. Tomma rutor för ej funnen data.

Förkortning	Namn	Kemisk beteckning	Molvikt [g/mol]	Densitet [g/cm ³]	Distributör
PEG-PPG-PEG	Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)		14 600		Sigma-Aldrich
Formamid	Methanamide	CH ₃ NO	45,04	1,13	Sigma-Aldrich
Dodekan		C ₁₂ H ₂₆	170,33	0,75	Sigma-Aldrich
Ti(OEt) ₄	Titanium(IV)ethoxide	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	228,11	1,088	Sigma-Aldrich
Ti(OEtHex) ₄	Titanium(IV) 2-ethylhexyloxide	Ti(OC ₈ H ₁₇) ₄	564,75	0,927	Sigma-Aldrich
MilliQ-vatten		H ₂ O	18,02	0,997	Chalmers
Etanol	Ethyl alcohol	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,789	Kemetyl
2EtHex	2-Ethylhexan-1-ol	C ₈ H ₁₇ OH	130,23	0,833	Sigma-Aldrich
Sudan I	1-(Phenyldiazenyl) naphthalen-2-ol	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	248,28		Sigma-Aldrich
Si(OEt) ₄	Tetraethyl orthosilicate	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208,33	0,933	Sigma-Aldrich
Brij L23	Polyoxyethylene (23) lauryl ether	C ₁₂ H ₂₆ O(OC ₂ H ₄) _n	1198		Sigma-Aldrich

B Bilaga 2 - Resultat från frisättningsstudie

Tabell 5: *Frisättningsandel av Sudan I för titanbaserade mikrokapslar med 5,1% skalandel (Test 2f) samt kiselbaserade mikrokapslar med 9% skalandel (Test 3b). Bindestreck i rutor då värden saknas.*

	Titanbaserade mikrokapslar	Kiselbaserade mikrokapslar
Tid [min]	Frisättningsandel Sudan I	Frisättningsandel Sudan I
0,5	0,5101	0,4184
1,5	0,4949	0,4720
3	0,5155	0,4564
5	0,5697	0,5130
7,5	0,6073	0,5049
10	0,6361	0,4976
20	0,6839	0,5527
30	0,6946	0,5251
45	0,7040	0,5095
60	0,710	0,5102
120	0,7177	0,5248
1440	-	0,6706