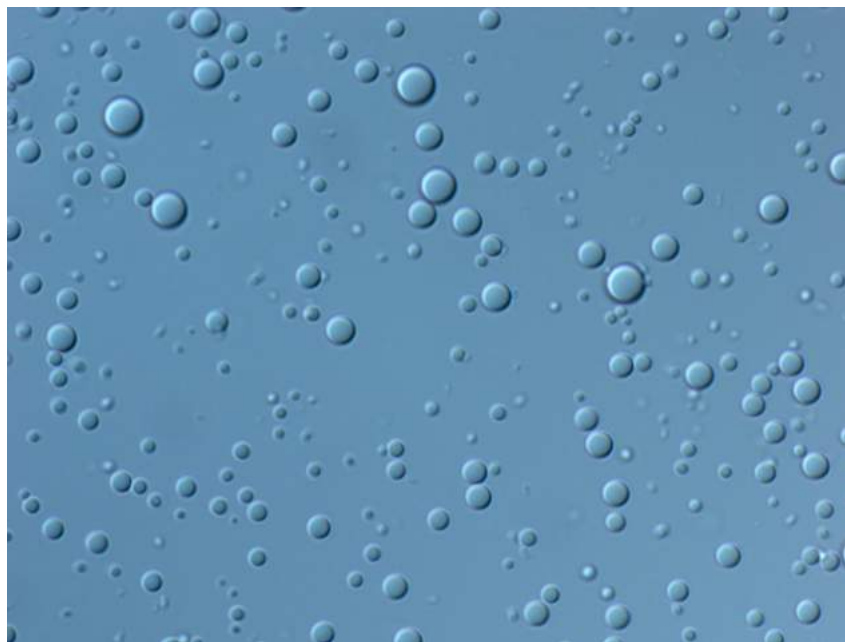




CHALMERS



Stabilisering av mineraloxidbaserade mikrokapslar genom förändrat pH

KANDIDATPROJEKT KBTX10-19-09

Författare:

FRANZÉN Nina,
LARSSON Sara,
LINDBERG Catrin,
UUSITALO Maja,
WIELL Sofia,
ÅNEVALL Jakob,

Handledare:

NORDSTIERNA Lars

Examinator:

MARKOVIC Nikola

Institutionen för Kemi och Kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2019

Förord

Stort tack till vår handledare Lars Nordstierna för det stora engagemanget samt alla tips och råd under projektets gång.

Tack även till Mats Hulander för introduktion och hjälp med mikroskopi samt till examensarbetarna Petrus Jakobsen, Viktor Eriksson och Emil Lukasiewicz för tålamod, stöd och hjälp i labbet.

Slutligen tack till avdelningen Tillämpad Kemi för det varma välkomnandet.

Sammanfattning

I målarfärg används biocider för att skydda den torkade färgfilmen från angrepp av alger och mikroorganismer. Ett problem med biocider är att de snabbt diffunderar ut genom färgfilmen vilket leder till att skyddet försämras. Den effektiva diffusionshastigheten går att minska genom att kapsla in biociderna i kapslar av mineraloxid. Ett problem är dock att kapslarna är ömtåliga och snabbt klumpar ihop sig efter tillverkning.

Tidigare studier har undersökt kapselformulering och stabilitet i olika tillverkningssteg genom att variera kemikalier samt kapslarnas skalandel. Studierna har däremot inte undersökt hur kapslarna ska hållas intakta och separerade över tid.

Den här studien undersöker hur förändrat pH i kapslarnas omgivande miljö påverkar ytladdning och gelbildning med målet att kapslarna ska förbli intakta och separerade. I studien har kapselformuleringen laborativt modifierats under och efter tillverkning för att kunna undersöka kapslarnas stabilitet över tid.

Studiens resultat visar att den optimala omgivningen beror på kapselmaterialets geltid samt dess isoelektriska punkt. Vidare visar resultatet att en omgivning med pH strax under den isoelektriska punkten ger ett stabilare system än en omgivning med pH över den isoelektriska punkten.

Abstract

Stabilizing Oxide Mineral Microcapsules Through Altered pH

Biocides are used in paint to protect the dried paint layer from micro-organic surface growth. A problem that occurs with biocides is their rapid diffusion out of the paint layer, leading to an accelerated loss of protection. The effective diffusion rate can be lowered by encapsulating biocide inside capsules of oxide minerals. However the fragility of the capsules as well as the fact that they quickly clot up after formulation is problematic.

Previous studies have investigated capsule formulation and stability in different steps of the process through variation of used chemicals and shell-thickness. However, no further studies have been performed with the purpose of investigating how to keep the capsules intact and separated over time.

This study considers how variation of pH in the environment surrounding the capsules affect surface charge and gel processing with the aim to keep the capsules intact and separated. The formulation has been experimentally modified during and after formation of the capsules in order to be able to examine their stability over time.

The study shows that the optimal surrounding depend on the capsular shell-material gel time as well the isoelectric point. Furthermore the study shows that a surrounding with a pH just below the isoelectric point generates a more stable system than a surrounding with pH just above the isoelectric point.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Syfte och mål	2
1.2	Avgränsningar	3
2	Teori	3
2.1	Biocid i färg	3
2.2	Ytkemi	4
2.3	Ytaktiva ämnen	4
2.4	Dispersion	4
2.4.1	Kolloidala system	5
2.4.2	Ytladdning och isoelektrisk punkt	5
2.4.3	Dispersioners stabilitet	6
2.5	Emulsion	6
2.6	Suspension	7
2.7	Titandioxid	7
2.8	Kiseldioxid	7
2.9	Formulering av mikrokapslar genom kondensation vid gränsskikt . . .	8
2.10	Gelbildning	8
3	Metod och material	10
3.1	Utrustning	10
3.1.1	Homogenisator - Heidolph SilentCrusher M	10
3.1.2	Ljuskroskop - ZEISS Axio Imager Z2m	11
3.1.3	Digital pH-meter - Metrohm 827	11
3.2	Prekursor och ytaktivt ämne	11
3.3	Framställning av mineraloxidbaserade mikrokapslar	11
3.3.1	Originalrecept	12
3.3.2	Färgning av mikrokapslar med Sudan I	13
3.4	Förändring av pH för ökad stabilitet i suspension av mikrokapslar . .	13
3.4.1	Höjt pH i reaktionslösning	14
3.4.2	Lösningsmedelsbyte i dialysvätska med sänkt pH	14
3.4.3	pH-ändring i suspension efter dialys på kiseldioxidbaserade mikro-kapslar	15
3.4.4	Ökad skalandel på kiseldioxidbaserade mikrokapslar	15
4	Resultat och diskussion	15
4.1	Visuell särskiljning mellan mikrokapslar och oljedroppar	16
4.2	Mikrokapslar enligt originalrecept	16
4.3	Höjt pH i reaktionslösning	17
4.4	Lösningsmedelsbyte i dialysvätska med sänkt pH	18
4.4.1	Titandioxidbaserade mikrokapslar efter lösningsmedelsbyte i dialysvätska med sänkt pH	19

4.4.2	Kiseldioxidbaserade mikrokapslar efter lösningsmedelsbyte i dialysvätska med sänkt pH	20
4.5	pH-ändring i suspension efter dialys på kiseldioxidbaserade mikrokapslar	21
4.6	Ökad skalandel på kiseldioxidbaserade mikrokapslar	26
5	Slutsats och framtidsutsikter	28
Referenser		
A	Bilaga - Bilder	
B	Bilaga - Kemikalielista	
C	Bilaga - Beräkning av teoretisk skalandel hos mikrokapslar	

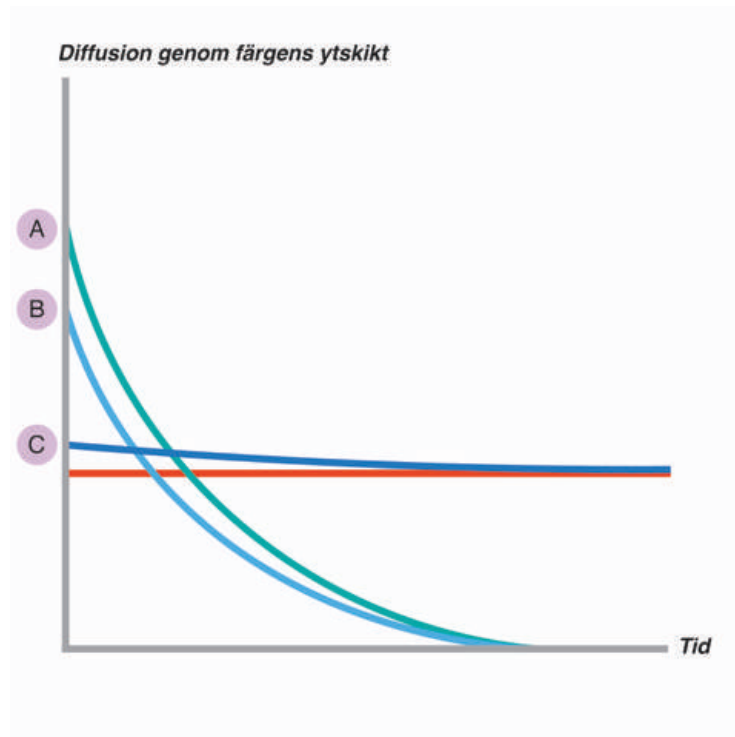
1 Inledning

Målarfärg används för att skydda och bevara husfasader och andra ytor mot slitage från väder och vind. Vissa av färgens komponenter utgör dock en grogrund för mikroorganismer av olika slag och angrepp av mikroorganismer bidrar till att färgfilmen bryts ner och skyddet försämras. För att förhindra påväxt av mikroorganismer används därför biocider i målarfärg [1]. En biocid är en substans som kan oskadliggöra eller döda levande organismer [2]. Efter applicering av färg på en yta diffunderar biocidmolekylerna ut genom färgfilmen till färglagrets yttre skikt. Först när molekylerna når det yttre skiktet verkar de mot skadliga mikroorganismer. Regnvatten kommer efterhand skölja bort biocid från färgytan och koncentrationsgradienten som uppstår leder till att nya biocidmolekyler diffunderar ut till färglagrets yttre skikt, vilket leder till att färgfilmen urlakas på biocid [3].

Mängden biocid som diffunderar ut till färgytan är som störst i början av färgfilmens livstid, då koncentrationsgradienten är som störst. Den resulterande snabba urlakningen benämns okontrollerad frisättning och utgör ett problem då skyddet mot mikroorganismer snabbt försvinner [3]. Okontrollerad frisättning leder således till att färgfilmens livslängd förkortas samt att en stor mängd biocid släpps ut i naturen.

Att öka koncentrationen av biocid i färg är inte en lösning till problemet med förkortad livslängd då det inte anses vara försvarbart ur ett miljömässigt perspektiv eftersom en stor mängd biocid är skadligt för både människa och närmiljö. Biocid verkar också som mjukgörare i färg vilket i sin tur leder till att en ökad mängd biocid innebär problem vid torkning av färgen [4]. En lösning kan vara utveckling av nya biocider som inte har samma skadliga egenskaper som de biocider som används idag. Innan försäljning och användning sker av en ny biocid måste den dock godkännas av Biocidal Products Regulation, BPR, samt kemikalieinspektionen [5], [6], vilket gör processen att ta fram ny, mer effektiv och mindre skadlig biocid komplicerad, dyr och långsam.

En lovande lösning till färgfilmens förkortade livslängden är att minska den effektiva diffusionshastigheten av biocidmolekyler och därmed uppnå en kontrollerad frisättning. En kontrollerad frisättning leder till en jämnare koncentration av biocid över tid på färgfilmens yta vilken kan uppnås genom att innesluta biocid i sfäriska mikrokapslar. Biocidmolekylerna måste då först diffundera genom mikrokapselns skal innan de därefter kan diffundera ut genom färgfilmen, vilket totalt sett ger en lägre effektiv diffusionshastighet [4]. Tre olika sorters färgformuleringar visas schematiskt i Figur 1, där linjerna A och B representerar formuleringar då biocid diffunderar med okontrollerad frisättning. Linje C visar en formulering där biocid har kapslats in vilket ger en kontrollerad frisättning.



Figur 1: Schematisk bild över diffusion av biocid genom färgens ytskikt för tre olika metoder av färgformulering. Den horisontella, röda linjen indikerar lägsta ytkoncentration av biocid nödvändig för fullgott skydd. Linje **B** visar en formulering där fria biocider snabbt diffunderar. Linje **A** visar en formulering där mer biocid har tillsats till färgen och ger ett något längre skydd. Linje **C** visar en formulering där biocid har inkapslats så att frisättningen av biocid sker långsammare och därigenom skyddar färgen längre.

Tidigare kandidatstudier av Bilen et al. [7], Bergström et al. [8] och Jonsson et al. [9] har genomförts inom området med mål att uppnå en kontrollerad frisättning genom att kapsla in biocid. Genom studierna har en metod tagits fram och optimerats för framställning av titandioxid- respektive kiseldioxidbaserade mikrokapslar genom vattenfri emulgering. Bergström et al. [8] och Jonsson et al. [9] har även undersökt hur skalandelen hos mikrokapslar påverkar frisättningen av biocid. I studierna noterades att kiseldioxidbaserade kapslar är mer stabila än kapslar av titandioxid samt att en högre skalandel innebar en längre frisättningstid. Studierna har inte gjort någon djupare undersökning kring förbättring av mikrokapslarnas stabilitet.

1.1 Syfte och mål

Syftet med projektet är att undersöka stabiliteten hos mineraloxidbaserade mikrokapslar för att uppnå en kontrollerad frisättning av biocid. Ur ett långsiktigt perspektiv kan en kontrollerad frisättning innebära ett steg mot framställning av målarfärg

med längre livstid som är mer hållbar och miljövänlig.

Målet med projektet är att utveckla en metod för framställning av en stabil suspension av mineraloxidbaserade mikrokapslar. Stabiliteten ska uppnås genom att ändra pH i formuleringsprocessen av mikrokapslarna och därigenom öka de repulsiva krafterna mellan kapslarna samt motverka gelbildning.

1.2 Avgränsningar

Med de, för projektet, givna begränsningar i form av tid och resurser görs avgränsningar för de delar av det övergripande syftet som inte undersöks.

Studien bygger på tidigare kandidatarbeten, vars optimerade tillverkningsmetod används som utgångspunkt [7], [8], [9]. Därför genomförs ingen vidare undersökning av kemikalier som används i tillverkningsprocessen.

Vidare avgränsning görs genom att den tekniska tillämpningen av mikrokapslarna i målarfärg ej undersöks. Med detta menas att en frisättningsstudie ej kommer genomföras och biocider ej kommer undersökas. Detta eftersom en teknisk tillämpning av metoden i färg ej är aktuell ännu och inte ges utrymme för i projektet.

2 Teori

Teoriavsnittet ämnar ge förståelse för de begrepp och kemiska fenomen som är betydande för projektet. Avsnittet bygger på grundläggande kolloid- och ytkemi och tar bland annat upp olika typer av dispersioner samt deras stabilitet. Vidare hanteras även hur mikrokapslar kan tillverkas genom kondensation vid gränsskikt samt hur gelbildning påverkar stabiliteten hos en suspension av mineraloxidbaserade mikrokapslar.

2.1 Biocid i färg

Biocid är samlingsnamnet på en grupp av små molekyler som oskadliggör eller dödar mikroorganismer. Begreppet biocid täcker en stor grupp ämnen och inkluderar bland annat algicider, fungicider och desinfektionsmedel [1]. Pesticider är ett samlingsnamn för motsvarande ämnen som används vid jordbrukstillämpningar. Vid tillverkning av målarfärg löses först biocid i ett organiskt lösningsmedel, vilket blandas ner i målarfärgen. Vanligtvis adderas en större mängd biocid än inledningsvis nödvändigt för att uppnå effekt. Anledningen är att mängden biocid inuti färgfilmen initialt minskar drastiskt när målarfärgen applicerats på grund av okontrollerad frisättning.

2.2 Ytkemi

Ytkemi beskriver fenomenen vid gränssytorna mellan ämnen i en blandning [10]. Det finns olika typer av gränssytor som byggs upp av olika kombinationer av fast fas, vätska och gas. Gränsskiktssytorna som bildas då två ämnen blandas är ofta ofördelaktiga på grund av gränsskiktsspänningen mellan dem, det vill säga den höga energi som krävs för att skapa ytorna. Gränsskiktsspänning mellan två ämnen uppstår på grund av kemiska olikheter mellan ämnena och verkar för att minimera gränsskiktssytan. Energin i gränsskiktssytorna sänks spontant genom att det ena ämnet adsorberas, det vill säga anrikas, på ytan av det andra ämnet. Ett exempel är i en blandning av olja och vatten där det sker en fassparation när oljan lägger sig ovanpå vattnet. Man kan temporärt förhindra att ämnena fassepareras genom att tillföra energi till systemet i form av omrörning. Då omrörningen upphör kommer systemet av oljedroppar fördelade i vatten till slut fasseparera igen.

2.3 Ytaktiva ämnen

Ytaktiva ämnen används i bland annat målarfärg, disk- och tvättmedel samt livsmedel. Ytaktiva ämnen är amfifila, det vill säga de består av molekyler som har en polär (hydrofil) del och en opolär (hydrofob) del, till exempel tensider och vissa typer av polymerer [11]. Då ytaktiva ämnen tillsätts i en blandning av ett polärt och ett opolärt ämne kommer de hydrofila regionerna ha hög affinitet för det polära ämnet medan de hydrofoba regionerna kommer ha hög affinitet för det opolära ämnet. För att nå ett så lågt energitillstånd som möjligt lägger sig därför de ytaktiva ämnena i gränsskiktet mellan de båda ämnena. Effekten blir ett lager av ytaktiva molekyler i blandningens gränsskikt och därmed sänks gränsskiktsspänningen mellan faserna [11].

2.4 Dispersion

En dispersion är ett system där oblandbara ämnen är fördelade i varandra [12]. Alla dispersioner består av en dispers fas i form av droppar, gasbubblor eller partiklar i en kontinuerlig fas. Den kontinuerliga fasen finns vanligtvis i överflöd. Dispersioner klassificeras utefter vilka tillstånd den dispersa respektive kontinuerliga fasen befinner sig i, vilket visas i Tabell 1.

Tabell 1: Klassificering av dispersioner

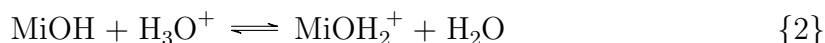
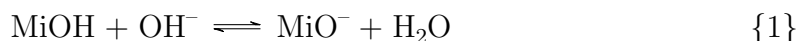
Dispers fas \ Kontinuerlig fas	Fast	Vätska	Gas
Fast	Fast sol	Suspension	Aerosol
Vätska	Gel	Emulsion	Aerosol
Gas	Fast skum	Skum	-

2.4.1 Kolloidala system

Kolloidala system är en typ av dispersion där partiklar i storleksordning 10 nm till 1 μm är finfördelade i ett annat ämne [10]. Egenskaperna hos kolloidala system bestäms till hög grad av de kolloidala partiklarnas ytor. Laddning, laddningstäthet och grad av hydrofobicitet är några av de egenskaper som påverkar de interpartikulära krafterna i systemet [10]. Således styrs alltså det kolloidala systemet av ytkemi.

2.4.2 Ytladdning och isoelektrisk punkt

I många kolloidala system där partiklar är fördelade i polära lösningsmedel är partiklarnas ytor laddade [12]. Några exempel på orsaker till varför partiklar är laddade är adsorption av ytjoner, reaktion med hydroxid- respektive oxoniumjoner samt dissociation av ytgrupper. Dissociation av ytgrupper är vanligt orsak till ytladdning för bland annat mineraloxider [12]. Ytladdningens tecken och storlek beror normalt på pH och/eller saltkoncentrationen i lösningen [12]. För mineraloxiders ytgrupper, betecknat MiOH , erhålls en negativ ytladdning enligt Reaktion 1 eller en positiv ytladdning enligt Reaktion 2 [13], [14].



För partiklar med ytgrupper som kan protoneras eller deprotoneras finns ett pH-värde vid vilket ytladdningen neutraliseras. Det pH-värdet är ämnesspecifikt och benämns den isoelektriska punkten, IEP [12]. IEP varierar beroende på saltkoncentrationen i lösningen. Generellt gäller att när pH är högre än IEP kommer ytladdningen vara negativ och när pH är lägre än IEP kommer den vara positiv. Både negativ och positiv ytladdning ger därför upphov till repellerande krafter mellan partiklarna. Partiklar som befinner sig i en lösning med pH-värde nära IEP tenderar att aggregera då den elektrostatiska repulsionen mellan partiklarna är svag [12].

2.4.3 Dispersioners stabilitet

Dispersioner är termodynamiskt instabila system på grund av deras stora gränsskiktssyta som ger upphov till hög gränsskiktsspänning [12]. Stabiliteten hos en dispersion beskrivs av attraktiva och repulsiva krafter mellan molekyler. De attraktiva krafterna domineras av van der Waals-krafter, medan de repulsiva krafterna domineras av elektrostatiske krafter [12]. Lika ytladdning hos droppar eller partiklar i en dispersion kommer få dropparna eller partiklarna att repellera varandra och därmed ge upphov till en elektrostatisk stabilisering. Större ytladdning ger starkare stabilisering. Utöver den elektrostatiske stabiliseringen kan även steriska krafter öka en dispersions stabilitet [12]. Sterisk stabilitet uppnås med hjälp av till exempel polymerer som kan verka som ytaktiva ämnen. Polymerer absorberar på ytan av partiklar och när partiklar närmar sig varandra kommer polymerlagret interagera och således förhindrar interaktionen mellan partiklar.

I en instabil dispersion kommer den dispersa fasen flockulera och aggregera [10]. Flockulering innebär att droppar eller partiklar av den dispersa fasen kommer i kontakt med varandra och fastnar, men bibehåller sin integritet. Om flockulering skett kan dispersionen ofta återställas genom omrörning, det vill säga flockulering är en reversibel process. När en dispersion aggregerat kan den inte återställas då dropparna eller partiklarna förlorat sin integritet, processen är irreversibel. I en dispersion med vätska som dispers fas övergår flockulering till koalescering med tiden. Koalescering innebär att droppar slås samman och successivt bildar större droppar, vilket slutligen leder till att hela blandningen fasseparerar [10].

2.5 Emulsion

En emulsion är en dispersion av två oblandbara vätskor. Vanligtvis är en av vätskorna vatten och den andra ett organiskt ämne, ofta benämnt som olja. Emulsioner klassificeras utifrån vilket ämne som utgör den dispersa respektive den kontinuerliga fasen. En emulsion av oljedroppar i vatten benämns O/W, oil-in-water, och en emulsion av vattendroppar i olja W/O, water-in-oil [15]. En emulsion skapas genom mekaniskt arbete som sönderdelar den dispersa fasen i den kontinuerliga. Droppstorleken i en emulsion beror på storleken av det mekaniska arbetet, mer mekanisk energi ger mindre droppar. Normalt innehåller även en emulsion en emulgator som stabiliserar droppar mot flockulering och koalescering [10]. En emulgator består vanligtvis av ett eller en blandning av ytaktiva ämnen.

Det förekommer även vattenfria emulsioner där den polära fasen inte utgörs av vatten. Vattenfria emulsioner är användbara vid tillfällen då närvaro av vatten är olämpligt, exempelvis i sol-gel-processer med hydrolyserbara mineraloxider [16]. För att skapa stabila vattenfria emulsioner krävs ett lämpligt polärt lösningsmedel som är oblandbart med den aktuella oljan. Blocksampolymerer (eng. block copolymer)

kan användas för att stabilisera emulsionen [16]. Blocksampolymerer är ytaktiva ämnen som består av sammanlänkade delar vilka är selektivt lösliga i varsin av de oblandbara faserna.

2.6 Suspension

En suspension är en dispersion där den dispersa fasen utgörs av ett fast ämne och den kontinuerliga fasen av en vätska [17]. Partiklar i en suspension kan bildas genom sönderdelning av större partiklar till mindre. En annan metod är genom kärnbildning då partiklar antingen fälls ut från en lösning eller då en gas kondenseras för att bilda fasta partiklar [17].

Suspensioner är instabila system och stabiliteten är generellt sämre desto större partiklarna är i dispersa fasen [17]. Sedimentering eller Brownsk rörelse orsakar att partiklar stöter ihop, vilket kan leda till att de fastnar i varandra. När partiklar i en suspension fastnar i varandra pratar man om flockulering och aggregering. I flockulering bildas lösa nätverk av partiklar medan aggregering är bildande av kompakta aggregat.

2.7 Titandioxid

Titandioxid, TiO_2 , är en mineraloxid med tillämpningar inom bland annat solceller, livsmedel och som vitt pigment i målarfärg [18]. Målarfärg är ett av de största användningsområdena på grund av titandioxids goda förmåga att reflektera ljus, vilket grundar sig i ämnets höga brytningsindex [18]. På grund av ämnets fördelaktiga egenskaper är titandioxid av särskilt intresse som skalmaterial för mikrokapslar i färg.

Titandioxids isoelektriska punkt ligger vid $\text{pH } 5,6 \pm 0,2$ [19]. Ämnets ytrgrupper kommer således existera som oladdade TiOH vid $\text{pH } 5,6$, som TiOH_2^+ vid pH mindre än $5,6$ samt TiO^- vid pH större än $5,6$. För mekanismerna bakom ytladdningen se Reaktion 1 respektive Reaktion 2.

2.8 Kiseldioxid

Kiseldioxid, SiO_2 , är en mineraloxid som ofta benämns silika. Kiseldioxid förekommer i flertalet olika strukturformer där de vanligaste är kvarts, tridymit och kristobalit [20]. Kiseldioxid används bland annat för att tillverka glas och keramik.

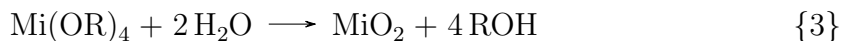
För silikater, som kiseldioxid, ligger den isoelektriska punkten runt $\text{pH } 2,5$ [21]. När pH är lägre än $2,5$ kommer kiseldioxids ytrgrupper existera som SiOH_2^+ och när pH

är högre än 2,5 kommer de existera som SiO^- . Mekanismerna för negativ och positiv ytladdning redovisas i Reaktion 1 respektive Reaktion 2.

2.9 Formulering av mikrokapslar genom kondensation vid gränsskikt

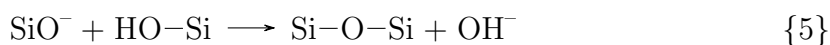
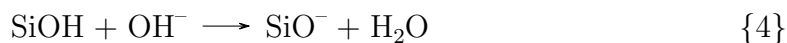
Mikroinkapsling är en teknik där en aktiv substans, exempelvis en biocid, innesluts i ett annat material i syfte att avgränsa substansen från omgivande miljö [22]. Det yttre materialet som utgör kapselskalet kan exempelvis vara olika slags polymerer eller mineraloxider.

En metod för att bilda mikrokapslar är genom gränsskiktspolykondensation. Metoden innebär att två olika ämnen i ett två-fassystem reagerar vid gränssytan och bildar skalmaterialet. I fallet med de mineraloxidbaserade kapslarna som framställs i den här studien emulgeras den dispersa fasen innehållande den aktuella prekursor, $\text{Mi}(\text{OR})_4$, innan vatten adderas och själva reaktionen initieras. Emulgering sker innan tillsats av vatten i syfte att få den dispersa fasen i sfäriska droppar innan reaktion sker. När vatten adderas till emulsionen reagerar det med prekursorerna genom en nukleofil substitution. Reaktionen genererar en mineralhydroxid och en protonerad alkoxigrupp. Vidare reagerar mineralhydroxiden med prekursorerna i en kondensationsreaktion för att bilda en mineraldioxid, som utgör kapselskalet, och en alkohol. Från emulsionen bildas således en suspension av mikrokapslar i lösning. Reaktionen för bildning av mineraldioxid redovisas i Reaktion 3 där Mi står för godtycklig mineral med oxidationstal IV.



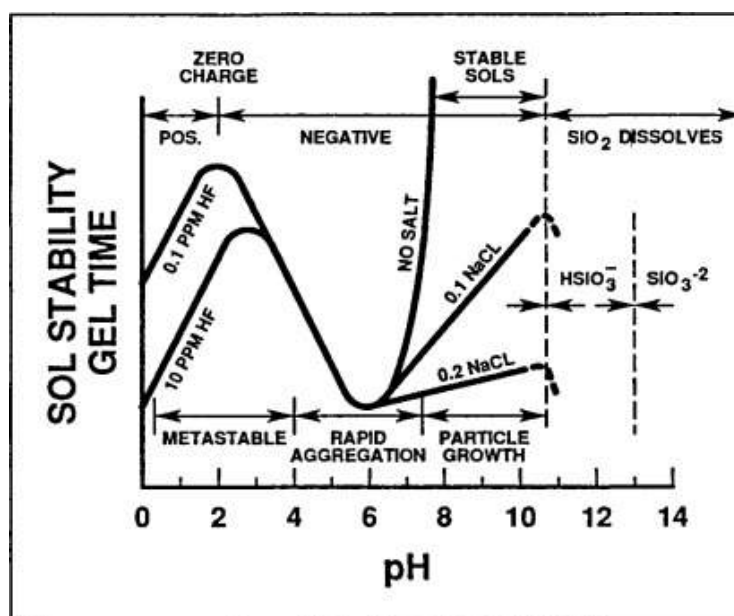
2.10 Gelbildning

En gel är en dispersion av vätska dispergerad i fast fas. Gelbildning i suspensioner uppstår på grund av aggregering av partiklar samt Ostwaldmogning [21]. Ostwaldmogning innebär att partiklar växer i storlek och samtidigt minskar i antal. Ostwaldmogning sker genom att ytgrupper dissocierar från partiklarna via hydrolys samt kondensation och polymeriseras till stora kluster. För exemplet kiseldioxidbaserade mikrokapslar beskrivs hydrolys och kondensation i Reaktion 4 respektive Reaktion 5 [21].



Kinetiken för hydrolys och kondensation styrs av ett ämnes mottaglighet för nukleofil attack, vilket vidare styrs av faktorer som elektropositivitet, koordinationstal och oxidationstal [21]. Elektropositivitet är ett grundämnes förmåga att donera elektroner och koordinationstalet anger hur många bindningar grundämnet kan bilda. Kisel har både lägre elektropositivitet och koordinationstal än titan och är därför mindre mottaglig för nukleofil attack [21]. Det innebär även att kinetiken för hydrolys och kondensation för kisel hämmas, det vill säga att det tar längre tid att bilda gelnätverk för kisel gentemot för titan. Tiden det tar för att bilda gelnätverk, geltiden, är därmed ett mått på stabiliteten hos en suspension och således är suspensioner med kiseldioxidbaserade kapslar stabilare än suspensioner med titandioxidbaserade kapslar. Geltiden kan reduceras genom användandet av katalysatorer såsom exempelvis vissa baser och syror [21].

Ytterligare en faktor som påverkar hydrolys och kondensation är pH. För silikater uppnås ett pseudostabilt stadiet då pH är lägre än 2, det vill säga att ingen betydande gelbildning sker [21]. I pH-intervallet 2 till 7 dominerar partikeltillväxt av snabb aggregering, medan den för pH högre än 7 domineras av Ostwaldmogning [21]. För pH högre än 2 sker hydrolys och kondensation enligt Reaktion 4 respektive Reaktion 5 och mikrokapslarna bryts ner till ytgrupper. Utöver nedbrytning av kapslar kommer även intakta kapslar flockulera samt aggregera. Eftersom silikaters isoelektriska punkt ligger runt pH 2,5 har kiselpartiklar en laddad yta vid både pH lägre än 2 och pH högre än 7. För pH högre än 7 kommer därför nedbrytning av kapslar och Ostwaldmogning vara orsaken till att mikrokapslarna förlorar stabilitet snarare än aggregering [21]. Sambandet mellan geltid och pH visas i Figur 2.



Figur 2: Samband mellan pH och geltid för silika-vatten-system. Från bok av C. J. Brinker och G. W. Scherer [21], tillstånd sökt hos förlag.

Reaktionerna för hydrolys och kondensation påverkas inte av silikaternas ytladdning. Pseudostabiliteten vid pH lägre än 2 uppnås genom att reaktionerna för hydrolys och kondensation hämmas eller har väldigt låg hastighet [21]. Mikrokapslarna kommer därför i liten utsträckning brytas ner till fria ytgrupper och geltiden är lång. Stabilisering av kapslarna i det pseudostabila stadiet grundar sig därmed i kapslarnas ytladdning genom att aggregering förhindras.

3 Metod och material

Metoden som använts under projektet är baserad på tidigare studier inom området av Bilen et al. [7], Jonsson et al. [9] och Bergström et al. [8] där ett recept för framställning av mineraloxidbaserade mikrokapslar i suspension har framtagits. Vidare har studierna optimerat receptet med avseende på val av prekursor och lösningsmedel, samt metod för byte av kontinuerlig fas. Receptet i Avsnitt 4.2.1 från rapport av Jonsson et al. [9] som där benämns slutgiltigt recept används som utgångspunkt i den här studien. Receptet kommer härmed att benämnas originalrecept. I avsnittet presenteras först den utrustning som har använts i de laborativa försöken. Därefter beskrivs originalreceptet i detalj tillsammans med de metoder som har använts för att ändra pH i suspensioner av mikrokapslar. Slutligen beskrivs metoden för att ändra skalandelen hos kiseldioxidbaserade mikrokapslar. Kemikalier som använts redovisas i Bilaga B.

3.1 Utrustning

Den särskilda utrustning som användes i studien var en homogenisator, ett ljusmikroskop och en pH-meter. Övrig utrustning såsom rundkolvar och pipetter förklaras inte närmare då denna typ av utrustning får anses utgöra standardutrustning i en laborativ miljö.

3.1.1 Homogenisator - Heidolph SilentCrusher M

Vid emulgeringssteget av formuleringsprocessen användes homogenisatorn SilentCrusher M för att finfördela den dispersa fasen i den kontinuerliga. Homogenisatorn har en dispersionsstav som består av två delar. Den ena är rotorn som består av knivar som finfördelar fludier och den andra är statorn som sitter som ett skyddande hölje utanför rotorn [23]. I studien användes två olika storlekar på dispersionsstavar. Tool 22F/M vars stator har diametern 22,0 mm och vars rotor har diametern 16,5 mm. Den andra staven, tool 12F, har diametern 12,0 mm respektive 9,0 mm.

3.1.2 Ljasmikroskop - ZEISS Axio Imager Z2m

För att analysera prov i studien användes ett ljasmikroskop av modellen Axio Imager Z2m från ZEISS. Linser som användes för analys hade förstoring x10, x40 och x100. Som inställning av ljusväg användes brightfield och DIC (Differential Interference Contrast) [24]. Mikroskopibilder presenterade i rapporten är tagna med hjälp av Axio Imager Z2m och datorprogrammet ZEISS Zen.

3.1.3 Digital pH-meter - Metrohm 827

Vid mätning av pH användes en pH-meter från Metrohm av modellen 827 pH lab.

3.2 Prekursor och ytaktivt ämne

Enligt tidigare studie av Jonsson et al. [9] är titanetoxid, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, en prekursor som uppfyller både god stabilitet och möjlighet till hög skalandel vid tillverkning av titandioxidbaserade mikrokapslar. Titandioxidbaserade mikrokapslar erhålls även med prekursorerna titanetylhexyloxid, $\text{Ti}(2\text{-EtHexO})_4$. Titanetylhexyloxid är mindre reaktiv än titanetoxid och är därmed lättare att arbeta med laborativt. Dock erhålls inte lika hög skalandel med $\text{Ti}(2\text{-EtHexO})_4$ eftersom 2-etylhexanol, alkoholen som bildas vid kondensationsreaktionen, löser sig i oljefasen innanför kapselskalet. För tillverkning av titandioxidbaserade mikrokapslar i den här studien har både titanetoxid och titanetylhexyloxid använts. För tillverkning av kiseldioxidbaserade mikrokapslar användes prekursorerna tetraetylortosilikat, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, som i enlighet med studien av Jonsson et al. [9] visade sig möjliggöra hög skalandel och god stabilitet.

Enligt tidigare studie av Bergström et al. [8] uppvisar blocksampolymeren Poly(etylglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(etylglykol) (förkortat PEG-PPG-PEG) goda stabiliserande egenskaper för suspensioner av mikrokapslar. Därför användes PEG-PPG-PEG samt den likartade blocksampolymeren Poly(etylglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(etylglykol) (Poloxamer 407) i denna studie.

3.3 Framställning av mineraloxidbaserade mikrokapslar

De laborativa metoder som användes för framställning av mineraloxidbaserade mikrokapslar enligt originalrecept samt färgning med Sudan I beskrivs i avsnittet nedan.

3.3.1 Originalrecept

Vid framställning av mineraloxidbaserade mikrokapslar bildas först en emulsion genom att dispers fas och kontinuerlig fas blandas. Vid tillredning av kontinuerlig fas vägs 0,625 g PEG-PPG-PEG upp i en flaska varefter 22,12 ml formamid adderas. Blandningen rörs om med magnetloppa under lock till dess att en homogen lösning har bildats. Under tiden tillreds dispers fas i en vial vilket för titandioxidbaserade kapslar består av 1,11 ml hexadekan och 1,89 ml $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ och motsvarar 63 vol% $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. För kiseldioxidbaserade kapslar används 0,69 ml hexadekan och 2,31 ml $\text{Si}(\text{OEt})_4$, vilket motsvarar 77 vol% $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Den dispersa fasen rörs om genom vickning av vial. Med angivna andelar av hexadekan och prekursor för titandioxid- och kiseldioxidbaserade kapslar ska kapseln skal teoretiskt utgöra 6,03 % respektive 9,00 % av hela kapseln. Metod för beräkningar av teoretisk skalandel redovisas i Bilaga C.

Den kontinuerliga fasen överförs till en 100 ml rundkolv med tre pipor som är placerad i ett vattenbad. Efter att homogenisatorn, med dispersionsstav tool 22F/M, förts ned i rundkolven täcks öppningen med parafilm för att förhindra kontakt med vatten i omgivande luft. Homogenisatorn startas och ställs på hastigheten 5500 rpm. Genom en av piporna i rundkolven tillsätts den dispersa fasen droppvis ned i den kontinuerliga fasen med en engångspipett. För god emulgering sker omrörning med homogenisator i 45 minuter med rundkolvens öppningar väl tillslutna.

Medan emulsionen homogeniseras blötläggs dialysmembran (6-8 kD), ca 5 cm långa, i milliQ-vatten under en timme. Vattnet byts ut mot nytt milliQ-vatten efter 30 minuter. Två uppsättningar dialysvätska tillreds med 12,5 g PEG-PPG-PEG löst i 500 ml milliQ-vatten vardera. Dialysvätskorna omrörs med magnetloppa tills all PEG-PPG-PEG har löst sig.

Reaktionslösning tillreds i en vial med 0,47 g PEG-PPG-PEG till vilken 11,06 ml formamid och 6,26 ml destillerat vatten tillsätts. Blandningen rörs om med magnetloppa till dess att en homogen blandning erhålls.

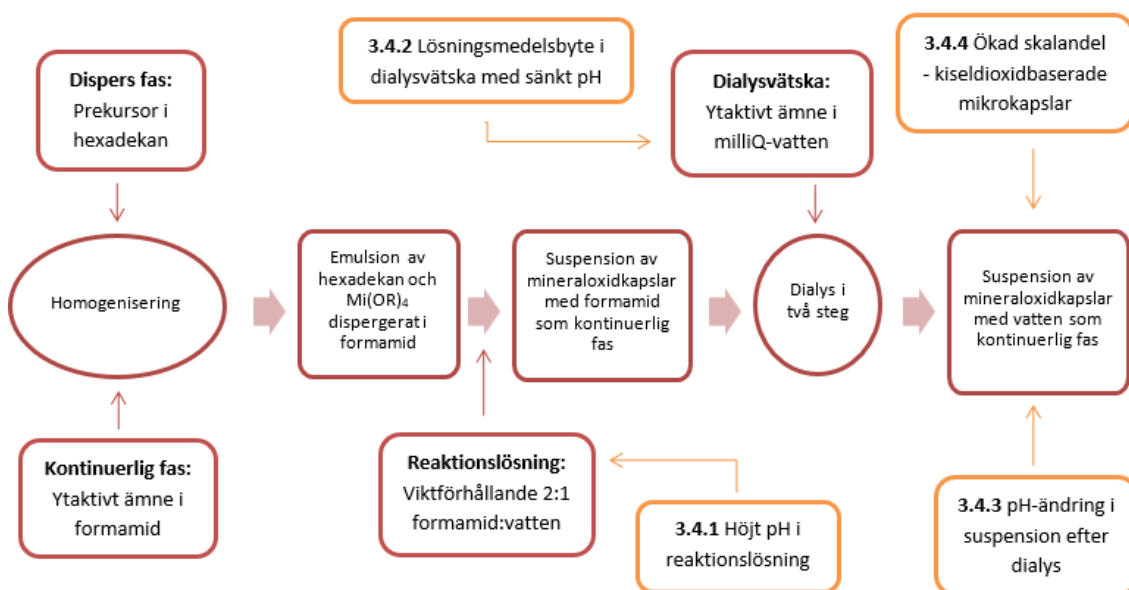
Efter homogenisering förs emulsionen över från rundkolven till en flaska som ställs på omrörning med magnetloppa. För att erhålla en suspension tillsätts reaktionslösning med engångspipett långsamt droppvis ned i emulsionen och blandningen ställs på omrörning ett par minuter. Suspensionen pipetteras ned i dialysmembran och en magnetloppa läggs i membranen innan de försluts med plastklämmor. Membranen placeras i en 500 ml bägare med dialysvätska som ställs på skakning. Efter 30 minuter flyttas membranen över till den andra 500 ml bägaren med dialysvätska och ställs återigen på skakning under 30 minuter. Efter dialys studeras suspensionen i ljusmikroskop.

3.3.2 Färgning av mikrokapslar med Sudan I

För att identifiera bildade mikrokapslar och särskilja dem från oljedroppar i mikroskopibilder används färgämnet Sudan I. Färgämnet är opolärt och tillsätts därför i den dispersa fasen under framställning, vilket ger fasen en gul kulört. För att erhålla 0,16 vikt% Sudan I, enligt Jonsson et al. [9], i den dispersa fasen vägdes 8,3 mg Sudan I upp för tillverkning av titandioxidbaserade kapslar, respektive 8,6 mg för kiseldioxidbaserade kapslar i en vial. Sedan tillsattes hexadekan och prekursor. Utöver tillsatsen av Sudan I i dispersa fasen följdes originalrecept (3.3.1) genom resten av framställningsprocessen.

3.4 Förändring av pH för ökad stabilitet i suspension av mikrokapslar

I detta avsnitt beskrivs metoderna som användes för att ändra pH i olika steg av originalreceptet i syfte att undersöka och optimera stabiliteten hos mineraloxidbaserade mikrokapslar. Avsnittet innehåller även en beskrivning av metoden som har använts för att undersöka skalandelen på kiseldioxidbaserade mikrokapslar. Överskådligt flödesschema av tillverkningsprocessen och i vilka steg pH-förändringar genomförts presenteras i Figur 3.



Figur 3: Flödesschema över formuleringprocessen av mineraloxidbaserade mikrokapslar där röd process syftar på originalreceptet och orange syftar på förändringar av pH

För att motverka flockulering av mikrokapslar så tidigt som möjligt i tillverkningsprocessen undersöktes effekten av att förändra pH i reaktionslösningen respektive i

dialysvätskan. Vid höjt pH i reaktionslösningen visades ingen tydlig förbättring av stabilitet gentemot originalreceptet. Dessutom gav reaktionslösningen med förändrat pH litet genomslag på pH i suspensionen efter dialys, varför inga vidare försök med pH-förändring i reaktionslösning motiverades. Även försök med pH-förändring i dialysvätska resulterade i ett för litet genomslag av pH till suspensionen efter dialys för att ge effekt på stabiliteten. Därför var ej vidare försök med pH-förändring i dialysvätska motiverat. I syfte att undersöka pH-värdets påverkan på stabiliteten hos suspension efter dialys gjordes försök med förändring av pH på suspension efter dialys. Förändring av pH i suspension efter dialys genomfördes även för mikrokapslar med ökad skalandel då stabila kapslar med ökad skalandel är av intresse för att erhålla längre frisättningsstid.

3.4.1 Höjt pH i reaktionslösning

För att erhålla ett högre pH-värde i suspensionen med mikrokapslar efter dialys gentemot originalreceptet, samt motverka flockulering så tidigt i formuleringsprocessen som möjligt, varierades pH-värdet på reaktionslösningen. En emulsion tillreddes enligt 1,5 gånger originalreceptet (3.3.1) och tre olika varianter av reaktionslösning tillreddes. Den första enligt 0,5 gånger originalreceptet, det vill säga 3,13 ml destillerat vatten, 0,235 g PEG-PPG-PEG och 5,53 ml formamid. Den andra reaktionslösningen enligt 3,13 ml destillerat vatten, 0,235 g PEG-PPG-PEG samt 60 μ l 2,5 vol% ammoniak, NH_3 , och den tredje enligt 3,13 ml destillerat vatten, 0,235 g PEG-PPG-PEG samt 5440 μ l 2,5 vol% ammoniak. Samtliga reaktionslösningars pH-värde uppmättes. Efter homogenisering delades emulsionen upp i tre flaskor och de olika reaktionslösningarna droppades i varsin flaska under omrörning. Dialys genomfördes enligt originalreceptet för samtliga suspensioner. Efter dialys mättes pH-värdet på samtliga suspensioner.

3.4.2 Lösningsmedelsbyte i dialysvätska med sänkt pH

För att erhålla ett lägre pH-värde på suspensionen efter dialys gentemot originalreceptet sänktes pH i dialysvätskan som användes vid lösningsmedelsbyte. Processen utfördes enligt originalreceptet (3.3.1) för samtliga steg utom tillredning av dialysvätska. För att ha god jämförelse mellan originalreceptet med neutral dialysvätska och sur dialysvätska, tillreddes en av vardera. Den sura dialysvätska tillreddes av 12,5 g Poloxamer 407 uppvägt i 500 ml-flaska, vartill 500 ml milliQ-vatten tillsattes och flaskan ställdes på omrörning till dess att all Poloxamer lösts upp. pH mättes på dialysvätskan och därefter tillsattes 1 M saltsyra, HCl , tills dess att pH-värdet sänkts till mellan 2-2,5. När suspensionen färdigställdes enligt originalrecept delades den upp i fyra dialysmembran, varav två placerades i sur dialysvätska och två i neutral dialysvätska. Dialysvätskornas och suspensionernas pH-värde noterades efter dialys.

3.4.3 pH-ändring i suspension efter dialys på kiseldioxidbaserade mikrokapslar

I syfte att vidare undersöka pH-värdets påverkan på suspensionens stabilitet undersöktes även pH-förändring i suspension efter dialys. Hela formuleringen genomfördes enligt originalreceptet (3.3.1). Efter dialys fördes suspensionen över från dialysmembranen till olika vialer och sattes på omrörning med magnetloppa. Till de suspensioner vars pH skulle sänkas adderades 0,2 M HCl och pH noterades för vardera prov. Till de suspensioner vars pH skulle ökas adderades 5 vol% ammoniak i vatten och pH noterades för vardera prov. En vial med oförändrat prov utan tillsatt syra eller bas sparades som referens. Samtliga vialer ställdes på omrörning med magnetloppa. Proverna studerades i mikroskop över tid.

3.4.4 Ökad skalandel på kiseldioxidbaserade mikrokapslar

Studien undersökte även hur pH-förändring i suspension efter dialys påverkar stabiliteten hos kiseldioxidbaserade mikrokapslar med ökad skalandel, till 19,5 % jämfört med 9,0 % i originalreceptet. Beräkningsgång av skalandel redovisas i Bilaga C. Metoden motsvarade den beskriven i Avsnitt 3.4.3 med skillnaden att dispers fas tillreddes av 0,3 ml hexadekan och 2,7 ml Si(OEt)₄.

4 Resultat och diskussion

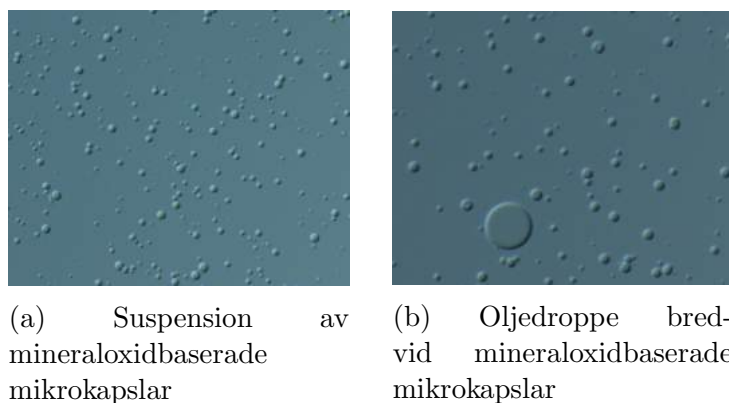
För att undersöka hur stabiliteten hos mineraloxidbaserade mikrokapslar kan förbättras jämfört med originalreceptet genomfördes pH-ändringar i olika steg av formuleringsprocessen. I avsnittet presenteras och diskuteras resultat av hur pH-värdet i suspensionen av mineraldioxidbaserade kapslar påverkade stabiliteten. Det utreds även vid vilket steg i formuleringsprocessen som pH-förändringen var mest effektiv.

Värt att notera är att det varierande utseendet och kvalitén på mikroskopibilderna beror på olika inställningar av mikroskopet samt med vilken teknik proven applicerats. Då flera bilder tagits av varje prov i försöken har ett urval genomförts. I rapporten visas de mest representativa bilderna och samtliga togs med inställning DIC.

Under studiens gång påvisades att den tillgängliga formamiden kontaminerats av vatten. Därför utfördes inte pH-förändringar i suspensionen efter dialys på suspensioner med titandioxidbaserade mikrokapslar.

4.1 Visuell särskiljning mellan mikrokapslar och oljedroppar

I syfte att särskilja mikrokapslar från oljedroppar undersöktes mikroskopibilder. Olja finns inne i kapslarna i form av hexadekan. Oljedroppar uppstår då kapselns skal går sönder och oljan läcker ut i den kontinuerliga fasen. Att kunna urskilja vad som är kapsel och vad som är oljedroppe blir således relevant för att avgöra kapslarna stabilitet över tid. Typiska mikrokapslar visas i Figur 4a och i Figur 4b syns en stor droppe bredvid mikrokapslar, vilket är en oljedroppe.

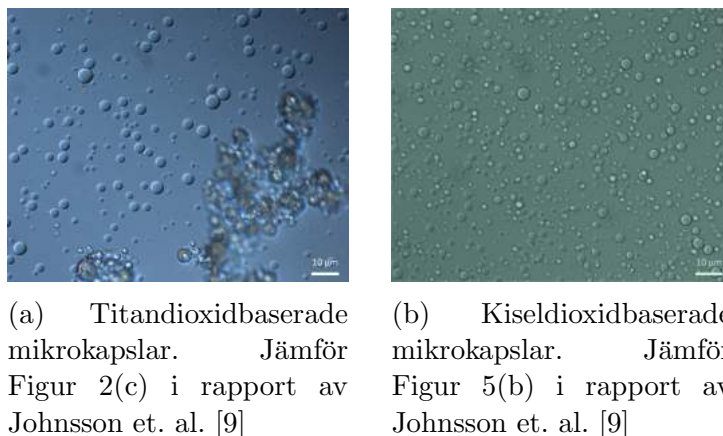


Figur 4: Visuell representation av mikrokapslar respektive oljedroppe

I Figur 4 ses att mikroskopibilder tagna med inställningen DIC ger mikrokapslar ett sfäriskt och tredimensionellt utseende, medan oljedroppen ser platt ut, i det aktuella fokusplanet. Oljedroppar är även normalt större än mikrokapslar då oljedroppar koalescerar över tid. Mikrokapslar koalescerar inte utan flockulerar och bildar kluster där kapslarnas integritet bibehålls.

4.2 Mikrokapslar enligt originalrecept

Titan- respektive kiseldioxidaserade mikrokapslar tillverkades enligt originalreceptet (3.3.1). Resultatet från försöken användes som utgångspunkt i projektet för att se vad förändringar av originalreceptet gav för effekt på suspensionens stabilitet. Emulsionen för kiselkapslar enligt originalreceptet ses i Figur 18 som återfinns i Bilaga A. De slutgiltiga kapslarna efter dialys av titan- och kiseldioxid ses i Figur 5a respektive Figur 5b.



Figur 5: Mineraldioxidbaserade mikrokapslar enligt originalreceptet (3.3.1)

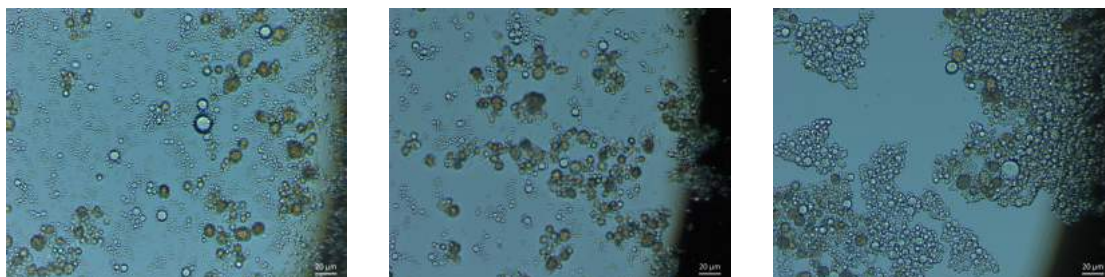
De resulterande titan- och kiseldioxidbaserade mikrokapslarna var relativt likvärdigt storleksfördelade, men antalet fria kiseldioxidbaserade kapslar var större än titandioxidbaserade. För de titandioxidbaserade kapslarna syntes tydliga kluster av aggregerat fast titandioxid till skillnad från de kiseldioxidbaserade kapslarna som var väldispergerade och utan fast silika.

Skillnaden i antalet kapslar mellan de två proverna beror sannolikt på den tydliga aggregeringen som skett för de titandioxidbaserade kapslarna. Originalreceptet utvecklades av Jonsson et al. [9] där motsvarande resultat för titandioxid- respektive kiseldioxidbaserade redovisas i Figur 2 respektive Figur 3 [9]. Den största skillnaden för titandioxidbaserade kapslar återskapade enligt originalreceptet jämfört med de från Jonsson et al. [9] är de tydliga klustren av aggregerat fast titandioxid. Orsaken till aggregaten kan vara att vatten introducerats för tidigt i formuleringsprocessen, genom till exempel kontaminerad formamid, och därmed startades kondensation redan under emulgeringen. Vad gäller kiseldioxidbaserade kapslar återskapades resultatet från Jonsson et al. [9] utan större avvikelser. Resultatet för kiseldioxidbaserade kapslar, se Figur 5b, gav således en bra grund för fortsatta försök.

4.3 Höjt pH i reaktionslösning

I försöket varierades pH i reaktionslösningen enligt metoden beskriven i Avsnitt 3.4.1 för att undersöka effekten på titandioxidbaserade kapslar. Tre olika reaktionslösningar tillreddes vars pH uppmättes till 6,2, 10,3 och 11,3. Efter lösningsmedelsbyte genom dialys uppmättes suspensionernas pH-värden till 4,8, 5,2 respektive 8,7. Dialysvätskans neutrala pH bidrog således till ett lägre pH-värde suspensionerna efter dialys jämfört med respektive reaktionslösning. Mikroskopibilder på de tre suspensionerna visas i Figur 6. I figuren syns att suspensionerna med pH-värden 4,8 och 5,2 var mindre aggregerade än suspensionen med pH-värde 8,7 som hade aggregerat

kraftigt. I Figur 6a och Figur 6c noterades oljedroppar och i samtliga prov syntes fasta partiklar. Värt att påpeka är att emulsionen från vilken suspensionerna tillverkades innehöll en stor andel fasta partiklar, vilket som följd ger en stor andel fasta partiklar i suspensionen. Resultatet från försöket är därför svårt att tolka, men vissa trender kan observeras och analyseras.



(a) Suspension med pH 4,8 (b) Suspension med pH 5,2 (c) Suspension med pH 8,7

Figur 6: Titandioxidbaserade mikrokapslar tillverkade med (a) reaktionslösning enligt originalrecept med pH 6,2, (b) reaktionslösning med pH 10,3 och (c) reaktionslösning med pH 11,3

Oljedropparna i Figur 6 beror på att kapslar vid dessa pH har aggregerat och gått sönder. Den kraftiga aggregeringen vid pH 8,7 bestrider teorin om att pH-värden längre från IEP, 5,6 för titandioxid, ger starkare ytladdningar och därigenom starka repellerande krafter mellan kapslarna. Anledningen till aggregaten kan istället förklaras med gelbildning enligt Avsnitt 2.10. Vissa baser kan agera som katalysatorer för gelbildning och det kan förklara varför det bildats stora aggregat när en reaktionslösning med pH 11,3 användes.

Värt att poängtera är att det från Figur 6 framgår att ingen av suspensionerna med basisk reaktionslösning var mer stabil än suspension tillverkad med originalreceptet.

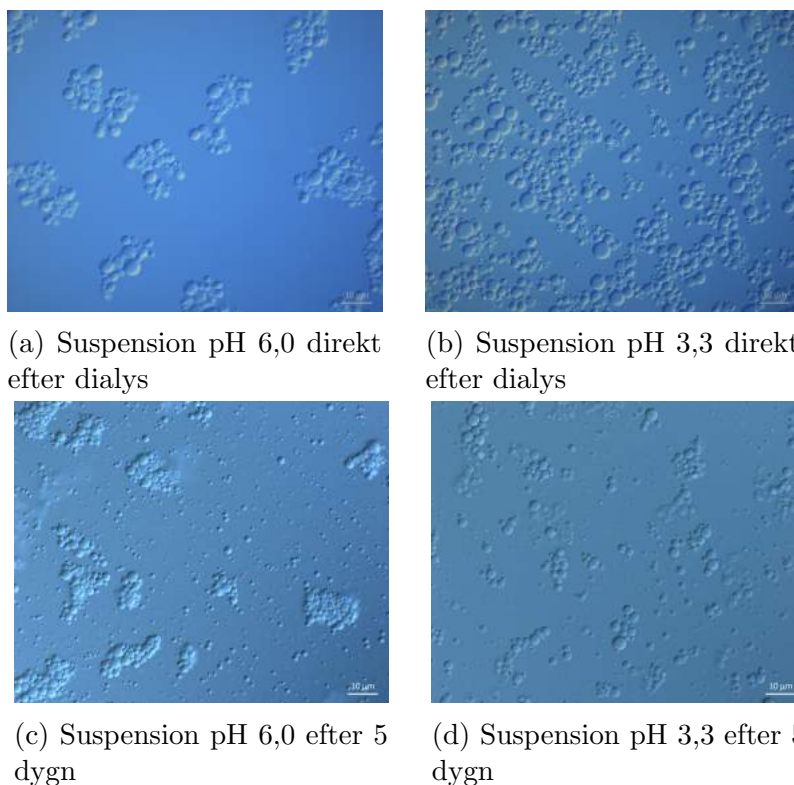
Eftersom det bildades fasta partiklar av titandioxid i emulsionen tyder det på att provet kontaminerats av vatten, på samma sätt som originalreceptet, se Avsnitt 4.2. Den tillgängliga formamiden undersöktes och vatten påvisades.

4.4 Lösningsmedelsbyte i dialysvätska med sänkt pH

I försöket undersöktes variation av pH i suspensionen efter dialys genom lösningsmedelsbyte i dialysvätska vid två olika pH-värden. En neutral dialysvätska enligt originalreceptet (3.3.1) samt en dialysvätska med sänkt pH användes. Försöket genomfördes för både titan- och kiseldioxidbaserade kapslar enligt metoden beskriven i Avsnitt 3.4.2.

4.4.1 Titandioxidbaserade mikrokapslar efter lösningsmedelsbyte i dialysvätska med sänkt pH

Enligt originalrecept tillverkades en dialysvätska med uppmätt pH 7,0 och en dialysvätska tillverkades med sänkt pH uppmätt till pH 2,0. Suspensionen efter dialys med dialysvätska enligt originalrecept uppmätte pH 6,0, medan suspensionen efter dialys i dialysvätska med sänkt pH uppmätte pH 3,3. Bilder av de två suspensionerna direkt efter dialys respektive efter 5 dygn visas i Figur 7. Från Figur 7a och 7b framgår det att suspensionen av titandioxidbaserade kapslar som genomgått lösningsmedelsbyte i dialysvätska med sänkt pH är betydligt mindre flockulerad än motsvarande suspension som genomgått neutral dialys. I Figur 7c och 7d noteras att det även stämmer efter 5 dygn. I övrigt hade proverna approximativt lika stora kapslar.



Figur 7: Titandioxidbaserade mikrokapslar efter lösningsmedelsbyte i (a) och (c) dialysvätska enligt originalrecept och i (b) och (d) dialysvätska med pH 2,0

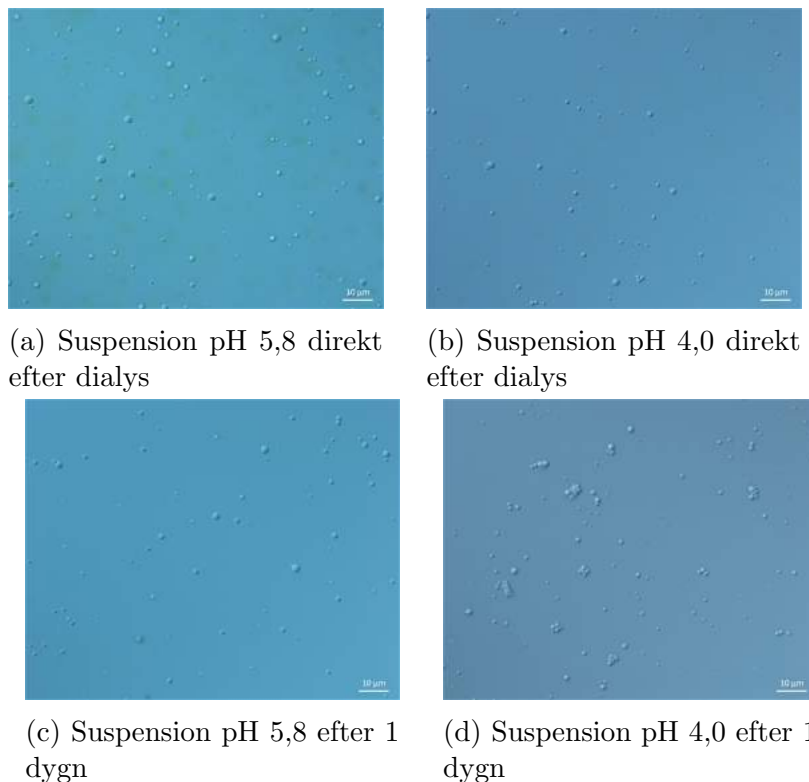
En suspension med pH-värde 3,3 verkar således vara stabilare än en suspension med pH 6,0 och ger ett mer väldispergerat system även efter 5 dygn. En möjlig orsak till den förbättrade stabiliteten är att pH 3,3 ligger längre ifrån titandioxids IEP på 5,6, medan pH 6,0 ligger relativt nära. Alltså bör titandioxidkapslarna ytladdning vid pH 3,3 motverka flockulering bättre än vid pH 6,0. Resultaten från försöket tyder ändå

på att dialysvätska med sänkt pH är en otillräcklig metod för att nå ett pH-värde nära IEP i suspensionen efter dialys.

4.4.2 Kiseldioxidbaserade mikrokapslar efter lösningsmedelsbyte i dialysvätska med sänkt pH

Enligt originalrecept tillverkades en dialysvätska med uppmätt pH 7,0 och en dialysvätska tillverkades med sänkt pH uppmätt till pH 2,5. Suspensionen efter dialys med dialysvätska enligt originalrecept uppmätte pH 5,8, medan suspensionen efter dialys i dialysvätska med sänkt pH uppmätte pH 4,0. Mikroskopibilder av suspensionerna presenteras i Figur 4.4.2 direkt efter dialys och efter 1 dygn. Resultat från 5 dygn saknas.

I Figur 8a och 8b framgår det att lösningsmedelsbyte med dialysvätska med olika pH inte gav någon märkbar effekt på de slutgiltiga suspensionerna direkt efter dialys. I Figur 8c och 8d ses att kapslarna i suspensionen med pH 4,0 är mer flockulerade än kapslarna med pH 5,8 efter 1 dygn.



Figur 8: Kiseldioxidbaserade mikrokapslar efter lösningsmedelsbyte i (a) och (c) dialysvätska enligt originalrecept och i (b) och (d) dialysvätska med pH 2,5

I Figur 8 noteras att efter 1 dygn gynnas suspensionens stabilitet mer av ett pH-

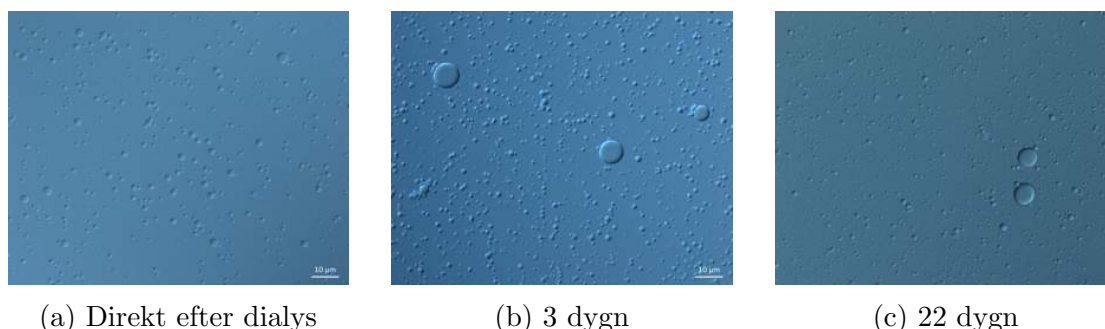
värde på 5,8 än pH 4,0. Skillnaden i stabilitet kan bero på att kiseldioxid har ett IEP-värde på 2,5 vilket ligger närmare pH 4,0 än 5,8. Mikrokapslarna i pH 5,8 har därför en starkare ytladdning och starkare elektrostatisk stabilisering. Studien av hur stabiliteten påverkas av pH-ändring genom att använda dialysvätska med sänkt pH ansågs efter detta försök otillräckligt för att nå ett pH-värde nära IEP i suspensionen efter dialys.

4.5 pH-ändring i suspension efter dialys på kiseldioxidbaserade mikrokapslar

I avsnittet presenteras resultat av hur stabiliteten hos en suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar påverkas av att pH-värdet förändras i suspensionen efter dialys. Till kapslar tillverkade enligt originalreceptet i Avsnitt 3.3.1 tillsattes syra eller bas efter dialys enligt metod i Avsnitt 3.4.3. I syfte att studera stabilitet undersöktes suspensionerna över tid. Som referens vid analys användes ett prov utan tillsatt syra eller bas. Resultaten för respektive pH-värde beskrivs i detta avsnitt samt redovisas i mikroskopibilder i Figur 9 - Figur 14. Fullständig tidsserie från försöken redovisas i Bilaga A, Figur A1 till Figur A6

För att styrka resultaten från försöken med pH-ändring i suspension efter dialys replikerades försöken med tillsats av färgämnet Sudan I i den dispersa fasen enligt metod i Avsnitt 3.3.2. Resultaten redovisas i Bilaga A, Figur A7 och Figur A8. Vid analys visade resultaten god reproducerbarhet. Det tillsatta färgämnet verifierade observationerna kring vad som var oljedroppar respektive kapslar genom att kapslarnas skal syntes runt den gulfärgade oljan.

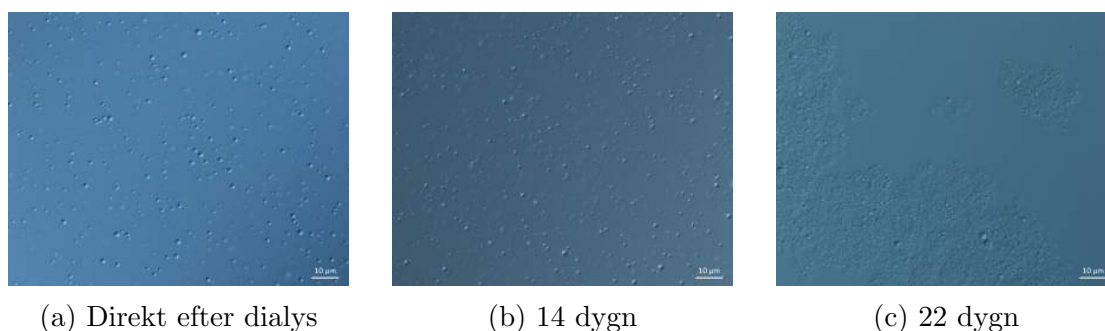
Referensprovet utan tillsats av bas eller syra uppmätte ett pH-värde på 7,0. I övriga fem prov mättes pH till 1,9, 3,7, 5,3, 8,4 samt 9,3 efter tillsats av bas respektive syra. För referensprovet redovisas mikroskopibilder tagna vid olika utvalda tidpunkter i Figur 9. Resultatet visar att kapslarna i suspensionen inledningsvis var jämnstora samt väldispergerade. Fullständig tidsserie återfinns i Bilaga A, Figur A1.



Figur 9: Tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar tillverkade enligt originalrecept (3.3.1) med pH 7,0

I Figur 9b noteras att det i suspensionen efter 3 dygn syntes ett antal stora oljedroppar tillsammans med kapslar i varierande storlek. Kapslarna var efter 3 dygn i huvudsak väldispergerade, med ett fåtal flockulerade kapslar. Efter 22 dygn var storleken på kapslarna mer varierande och färre till antal. Andelen flockulerade kapslar såg ut att vara konstant mellan 3 och 22 dygn. Oljedropparna som uppkom efter 3 dygn tillsammans med minskningen av antal kapslar tyder på att kapslar hade gått sönder. Trasiga kapslar efter 3 dygn tyder på att suspensionen vid pH 7,0 inte var stabil.

Mikroskopibilder tagna av provet med pH 1,9 direkt efter dialys, efter 14 samt 22 dygn visas i Figur 10. Fullständig tidsserie finns i Bilaga A, Figur A2. I Figur 10 syns att storleksfördelningen på kapslarna var relativt jämn fram till 14 dygn efter dialys. Även antalet kapslar var oförändrat efter 14 dygn. I Figur 10a-b syns att kapslarna i stort sett var lika väldispergerade initialt, med endast ett fåtal flockulerade kapslar. Efter 22 dygn hade samtliga kapslar aggregerat och gått sönder.

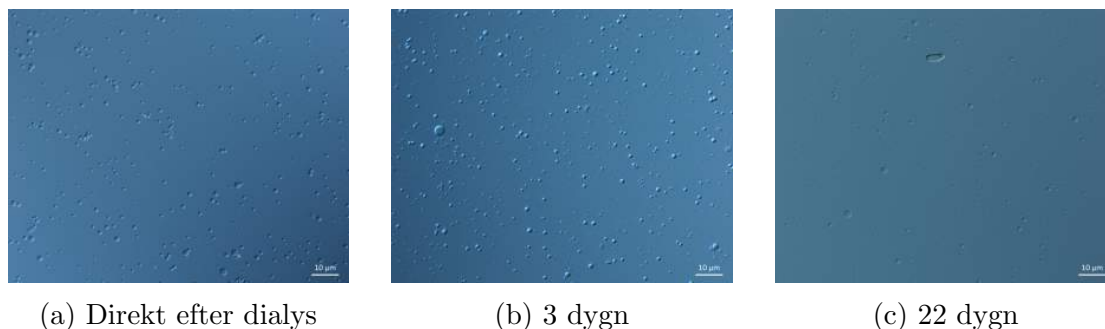


Figur 10: Tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH sänkt till 1,9 efter dialys

Ingen större förändring hade skett hos kapslarna efter 14 dygn, vilket tyder på ett stabilt system. I tidsintervallet 14-22 dygn hade däremot stabiliteten försämrats till den grad att samtliga kapslar hade gått sönder. En förklaring till den försämrade stabiliteten är att förhållandena i provet förändrades över tid. Efter drygt en månad uppmättes suspensionens pH till ca 3,5, vilket kan ha påverkat suspensionens stabilitet. Enligt teorin, se Avsnitt 2.10, når silikater ett pseudostailt stadium vid pH mindre än 2. När pH blir större än 2 försämras stabiliteten då geltiden förkortas och det kan förklara resultatet i Figur 10. Jämfört med referensprovet var kapslarna något mindre flockulerade och inga oljedroppar hade genererats, vilket tyder på att stabiliteten är bättre för kapslar i pH 1,9 än pH 7,0.

Mikroskopibilder tagna av provet med pH 3,7 direkt efter dialys, efter 3 samt 22 dygn visas i Figur 11. Fram till efter 3 dygn var storleksfördelningen mellan kapslarna jämn och antalet kapslar konstant. Efter 22 dygn hade antalet kapslar minskat drastiskt jämfört med efter 14 dygn, vilket visas i Figur A3 i Bilaga A där fullständig

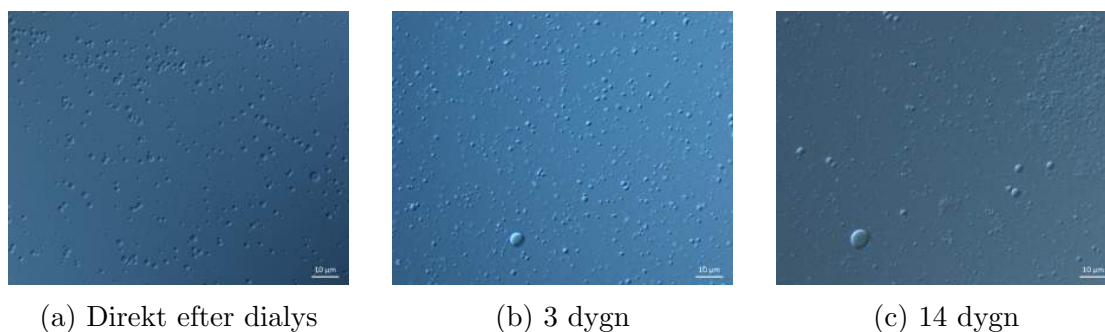
tidsserie redovisas. I Figur A3 visas även att det efter 1 dygn syntes oljedroppar i suspensionen.



Figur 11: Tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH sänkt till 3,7 efter dialys

Oljedroppar som uppkommit efter 1 dygn tyder på att en suspension med pH 3,7 är instabil. I jämförelse med referensprovet (Figur 9) noteras oljedroppar tidigare, vilket indikerar att gelbildning genom hydrolys och kondensation har skett i enlighet med teori i Avsnitt 2.10. Figur 2 visar att geltiden är kortare i intervallet pH 3 till 7,0 än i pH 7,0 och uppåt, vilket förklarar varför oljedroppar uppkommer tidigare för pH 3,7 jämfört med pH 7,0. Den kortare geltiden förklarar således att stabiliteten av suspensionen med pH 3,7 är sämre än stabiliteten i referensprovet.

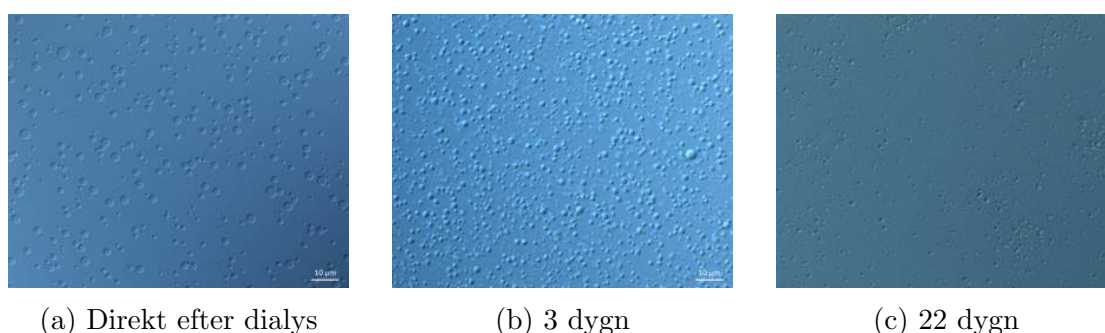
Tidsserien för suspension som uppmätte pH 5,3 visas i Figur 12 med mikroskopibilder direkt efter dialys, efter 3 dygn och efter 14 dygn. Figur 12a indikerar att storleksfördelningen av kapslar var relativt jämn direkt efter dialys. Efter 1 dygn syntes ett fåtal större oljedroppar samt att ett stort antal av kapslarna hade tappat sin sfäriska form och utvecklats en skrovlig yta. Storleksfördelningen efter 14 dygn var ojämn med några betydligt större oljedroppar. Antalet partiklar minskade tydligt mellan 3 och 14 dygn. Direkt efter dialys syntes vissa grupper av flockulerade kapslar och efter 8 dygn fanns även ett stort antal oljedroppar vilket visas i Figur A4d i Bilaga A där fullständig tidsserie för pH 5,3 visas. Efter 14 dygn syntes stora områden av aggregerad, fast silika.



Figur 12: Tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH sänkt till 5,3 efter dialys

Det stora antalet oljedroppar samt att antalet kapslar minskar mellan 3 och 8 dygn tyder på att kapslar gått sönder. Vid jämförelse med referensprovet bildades aggregerade kluster av fast material, det vill säga gelnätverk, tidigare för pH 5,3 vilket indikerar en kortare geltid. En kortare geltid innebär att suspensioner med pH 5,3 är mindre stabila än suspensioner med pH 7,0.

En tidsserie av bilder tagna på provet med pH 8,4 vid utvalda tillfällen visas i Figur 13. En fullständig tidsserie redovisas i Bilaga A, Figur A5. Storleksfördelningen hos suspensionen av kapslarna med pH 8,4 var direkt efter dialys relativt ojämn. Efter 3 dygn, se Figur 13b, var kapslarna mindre än direkt efter dialys, men storleksfördelningen var däremot jämnare. Antalet kapslar var konstant fram till efter 3 dygn för att sedan kraftigt minska mellan 3 och 22 dygn. Kapslarna var fram till dygn 3 generellt väldispergerade, dock förekom ett relativt högt antal kapslar som flockulerat i grupper om 2 till 3. I Figur A5d i Bilaga A syns att det efter 8 dygn hade bildats oljedroppar med ett platt och icke-sfäriskt utseende. Efter 22 dygn syntes ett fåtal kapslar men majoriteten av provet var fasta, mindre partiklar. På väggen av vialen som innehöll provet observerades med blotta ögat en fast gelliknande substans.

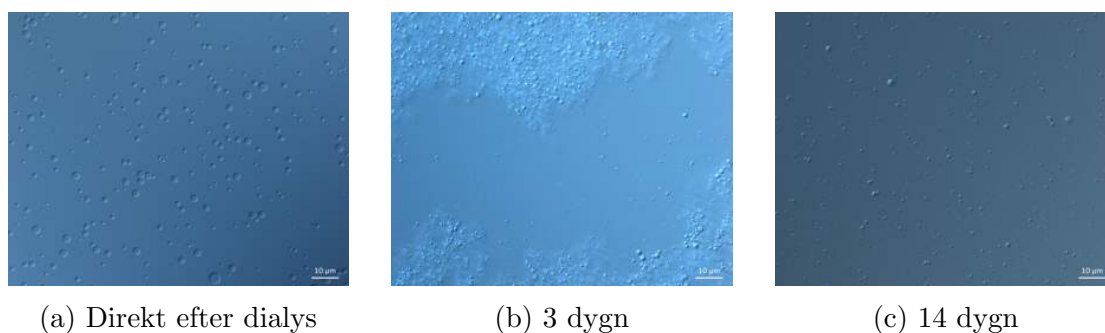


Figur 13: Tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH höjt till 8,4 efter dialys

I Figur 13a har samtliga partiklar ett platt utseende. Det som syns är dock mikrokaps-

lar och inte oljedroppar då det efter 1 dygn, se Bilaga A, Figur A5b, tydligt syns att suspensionen innehåller kapslar. Det platta utseendet direkt efter dialys antas därför bero på mikroskopteknik. Efter 22 dygn syntes kapselrester i vissa områden av provet vilket tyder på att kapslar gått sönder. I och med att kiseldioxids IEP är ca 2,5 innebär det att ytgrupperna på kapslarna är negativt laddade vid pH 8,3. Ytladdningen leder till att kapslarna repellerar varandra och därmed ej flockulerar i stor utsträckning. Att kapslar, trots liten grad av flockulering, ändå har gått sönder antas i huvudsak bero på gelbildning. Efter 8 dygn syntes enbart läckt olja. Att det inte syntes kapslar efter 8 dygn men efter 14 dygn, se Bilaga A, Figur A5e, kan bero på var i vialen provet togs. Efter 22 dygn syntes inte oljedroppar vilket antagligen beror på att oljedropparna hade aggregerat och fassetterat från suspensionen. Jämfört med referensprovet var stabiliteten likvärdig fram till 22 dygn då det för pH 8,4 fanns färre intakta kapslar och större gelnätverk.

Mikroskopibilder tagna av provet med pH 9,3 direkt efter dialys, efter 3 dygn samt efter 14 dygn visas i Figur 14. I Bilaga A visar Figur A6 en fullständig tidsserie. I Figur 14a syns det att kapslarna till en början hade en något ojämn storleksfördelning och i jämförelse med Figur 14b syns att antalet kapslar hade minskat kraftigt efter 3 dygn. Efter 1 dygn syntes ett tydligt kluster av fast silika, se Bilaga A, Figur A6b. Efter 3 dygn syntes i huvudsak stora kluster av fast silika samt ett fåtal intakta kapslar. Efter 14 dygn syntes ett mindre antal väldispergerade kapslar. På väggen av vialen som innehöll provet observerades en fast gelliknande substans.



Figur 14: Tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH höjt till 9,3 efter dialys

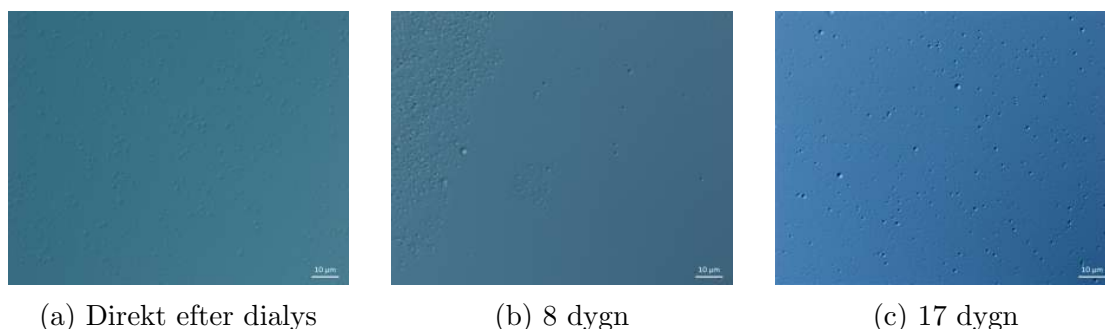
Från Figur 14 kan utläsas att stora kluster av fast silika syntes efter 1 dygn, vilket tyder på att kapslar hade gått sönder. Att kapslar hade gått sönder beror troligen på gelbildning och innebär att suspensionen förlorade stabiliteten redan efter 1 dygn. Den snabba gelbildningen beror sannolikt på att baser kan verka som katalysatorer för gelbildning vilket beskrivs i Avsnitt 2.10. En suspension med ett pH-värde på 9,3 kommer därmed enligt teorin underlätta snabb gelbildning. Det höga pH-värdet innebär även en starkt negativ ytladdning. Den negativa ytladdningen förhindrar att kluster bildas av intakta, flockulerade kapslar, men förhindrar inte att gelbildning

sker. De kapslar som fanns kvar efter 14 dygn var därför troligen väldispergerade på grund sin ytladdning. Den snabba gelbildningen innebär att stabiliteten i suspensionen med pH 9,3 var sämre än i referensprovet.

4.6 Ökad skalandel på kiseldioxidbaserade mikrokapslar

I avseendet att kunna öka frisättningstiden för biocider inneslutna i mikrokapslar är det fördelaktigt att ha en hög skalandel. Därför undersöktes stabiliteten av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med en skalandel på 19,5 %, tillverkade enligt metod i Avsnitt 3.4.4, genom att ändra pH i suspensionen efter dialys och studera suspensionen över tid. Jämförelsevis så har mikrokapslar tillverkade enligt originalrecept (3.3.1) en skalandel på 9,0 %.

Som referens användes ett prov där suspensionens pH var oförändrat. Referensprovets pH-värde uppmättes till 5,6 och de övriga provernas pH-värden uppmättes till 2,0, 7,8, 8,5 samt 9,5. I avsnittet presenteras resultaten från referensprovet, pH 2,0 samt pH 9,5. Övriga resultat redovisas i Bilaga A. Mikroskopibilder tagna av referensprovet vid utvalda tidpunkter redovisas i Figur 15. Den fullständiga tidsserien för referensprovet redovisas i Bilaga A, Figur A9.



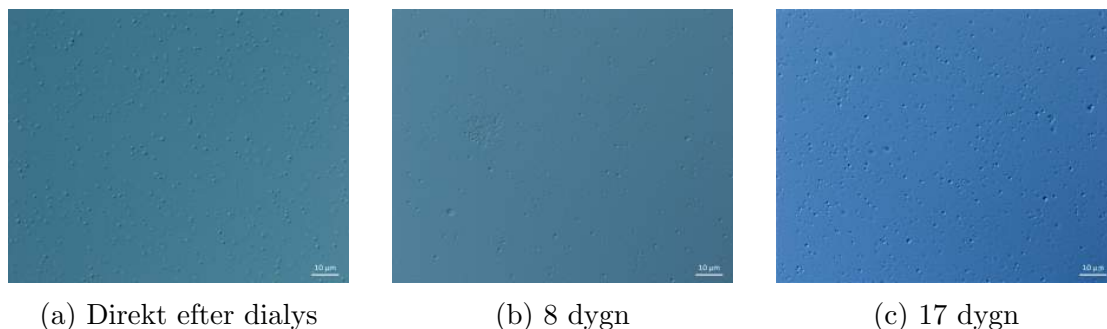
Figur 15: Tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel och oförändrat pH, uppmätt till 5,6

I Figur 15 visas suspensionen med pH 5,6 direkt efter dialys samt efter 8 och 17 dygn. Inledningsvis var kapslarna jämnstora och väldispergerade medan det i Figur 15b syns att kapslarna efter 8 dygn hade aggregerat i stora kluster. På väggen av vialen observerades en gelliknande substans efter 8 dygn och efter 17 dygn hade mängden gel ökat. I Figur 15c syns enbart fria kapslar, vilka var färre till antalet än direkt efter dialys.

Den aggregering som noterades efter 8 dygn beror på gelbildning, vilket även syntes i vialen. Att det efter 17 dygn inte syntes några gelkluster i mikroskopibilden kan bero på att enbart suspension överfördes vid applicering av prov till mikroskopiglas,

då all gel samlats på vialens vägg. Det som syns i Figur 15c är således de fria kapslar som inte ingick i gelnätverket.

Mikroskopibilder tagna av provet med pH 2,0 vid utvalda tidpunkter redovisas i Figur 16. Resultatet visar överlag väldispergerade kapslar med liten andel aggregering. Den fullständiga tidsserien visas i Bilaga A, Figur A10.

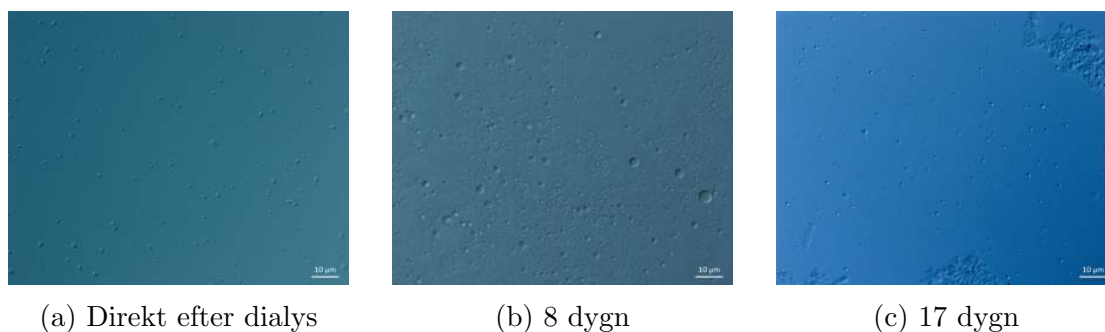


Figur 16: Tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel och pH sänkt till 2,0 efter dialys

Suspensionen med pH 2,0 visas i Figur 16 direkt efter dialys, efter 8 dygn och 17 dygn. Direkt efter dialys var suspensionen lik den med pH 5,6 med jämnstora och väldispergerade kapslar. En liten andel kapslar hade aggregerat efter 8 dygn, men både storlek och antal kapslar såg oförändrat ut mellan 8 dygn och 17 dygn. I vialen var suspensionen flytande efter 17 dygn och ingen gel syntes med blotta ögat i vialen.

Förändringen över tid för pH 2,0 var således liten och suspensionen såg ut att stabiliseras i det tillstånd som hade uppstått efter 8 dygn. Jämfört med referensprovet, som uppvisade tydlig gelbildning efter 8 dygn, var suspensionen med pH 2,0 således mer stabil. Det kan, på samma sätt som för mikrokapslar med skalandel 9,0 %, bero på att silikater når ett pseudostabilt stadiet vid pH strax under 2,0.

Resultaten av provet med pH 9,5 direkt efter dialys, efter 8 samt 17 dygn redovisas i Figur 17. Fullständig tidsserie visas i Bilaga A, Figur A13. De kapslar som syntes direkt efter dialys var jämnstora och väldispergerade, men de icke-sfäriska former som syns i Figur 17a var fasta partiklar.



Figur 17: Tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel och pH höjt till 9,5 efter dialys

Storleken på kapslarna var varierande efter 8 dygn, då det även noterades färre väldispergerade kapslar. I Figur 17b syns en stor andel aggregerade kapslar och majoriteten av provet i vialen hade bildat gel efter 8 dygn. Efter 17 dygn var provet i stort sett uteslutande gel, vilket syns i Figur 17c, där antalet fria kapslar hade minskat och fler kapslar aggregerat.

Jämfört med referensprovet uppvisade suspensionen vid pH 9,5 sämre stabilitet eftersom det skedde kraftigare gelbildning efter 8 dygn. Samtliga undersökta pH-värden förutom pH 2,0 hade efter 8 dygn bildat gel och det var enbart kvar en liten mängd flytande suspension i botten av vialerna. Fotografi av vialerna efter 10 dygn där gelbildningen syns redovisas i Figur A14 i Bilaga A. Provet med pH 2,0 var däremot flytande under hela den undersökta tidsperioden. I jämförelse med resultatet för kiseldioxidbaserade mikrokapslar med skalandel 9,0 %, se Avsnitt 4.4.2, har kapslar med 19,5 % skalandel mycket snabbare och mer omfattande gelbildning. Resonemanget i Avsnitt 2.10 styrker det noterade resultatet. En skalandel på 19,5 % innebär en ökad mängd silika som kan genomgå hydrolys och kondensation och därmed bilda gelnätverk.

Sammanfattningsvis noterades att kiseldioxidbaserade kapslar med 19,5 % skalandel var mindre stabila än kapslar med 9 % skalandel. Suspensionerna av kapslar med 19,5 % skalandel uppvisade däremot motsvarande trend vad gäller stabilitet vid olika pH-värden, som suspensioner av kapslar med en skalandel på 9,0 %.

5 Slutsats och framtidsutsikter

Målet med studien var att utveckla en metod för framställning av en stabil suspension av mineraloxidbaserade mikrokapslar. Utifrån resultaten kan slutsatsen dras att för kiseldioxidbaserade mikrokapslar är pH vid approximativt 2,0 i suspension den mest lovande formuleringen. Det beror på att suspensioner av kiseldioxidbaserade mikrokapslar då befinner sig i ett pseudostabilt stadium [21]. Runt pH 2,0 uppnås

ett lokalt maximum i geltid, se Figur 2, vilket är orsaken till varför lägre pH ej undersöktes. I det pseudostabila stadiet uppvisar suspensionen bättre stabilitet än vid formulering enligt originalrecept utan pH-förändring, det vill säga mikrokapslarna förblir i högre grad intakta och väldispergerade under en längre tidsperiod. Kiseldioxids isoelektriska punkt vid pH 2,5 medför att mikrokapslarna har en positiv ytladdning vid pH 2,0. Ytladdningen i kombination med att hydrolys och kondensation inte sker i enlighet med reaktionerna som beskrivs i Avsnitt 2.10 bidrar till pseudostabiliteten. Därmed krävs vidare förståelse och försök kring pseudostabiliteten och dess mekanismer för att kunna bibehålla stabilitet under en längre period och i större utsträckning.

Kiseldioxids låga IEP medför att vidare pH-sänkning för att uppnå starkare ytladdning begränsas då det inte är önskvärt att gå för lågt i pH eftersom det förkortar geltiden. Titandioxid har IEP vid ca 5,6 och större möjligheter att uppnå starkare ytladdning via pH-sänkning, förutsatt att ett lägre pH inte gynnar gelbildning. Således kan det vara av intresse att fortsätta arbetet med en kvalitativ formulering av titandioxidbaserade mikrokapslar. För att uppnå en kvalitativ formulering av titandioxidbaserade mikrokapslar krävs att det använda lösningsmedlet har en hög renhetsgrad då kontaminering med vatten startar kondensation under homogenisering, och fasta partiklar lätt erhålls i emulsionen. En annan möjlig vidareutveckling av formuleringen är modifiering av ytgrupper hos de mineraloxidbaserade mikrokapslarna. Modifiering av ytgrupper kan potentiellt motverka att kondensationsreaktion fortgår efter bildning av kapselskal, vilket hämmar gelbildning och stabilare suspensioner kan erhållas.

Både resultaten från formulering med pH-ändring i reaktionslösning samt i suspension efter dialys visar på att högt pH i suspensionen av mineraloxidbaserade mikrokapslar missgynnar stabiliteten i jämförelse med originalrecept. Den försämrade stabiliteten beror huvudsakligen på att gelbildning sker i större utsträckning vid pH över 7,0. En möjlig bidragande anledning är att vissa baser kan katalysera gelbildning [21]. Vid högt pH har mineraloxidbaserade mikrokapslar negativ ytladdning, men ytladdning motverkar dock inte gelbildning. Det bör noteras att de kiseldioxidbaserade kapslar, i högt pH, som inte genomgår kondensation och således inte påverkas av gelbildningen förblir i huvudsak intakta och väldispergerade, se Figur A8d. Att kapslarna förblir väldispergerade beror förmodligen på stark ytladdning i kombination med stora avstånd mellan kapslarna. Ett ökat avstånd mellan kapslarna gör att de ej stöter ihop lika ofta och därför hämmas kinetiken för gelbildning. Utifrån observationerna kan det därför vara av intresse att antingen späda suspensioner som har högt pH, eller använda en större volym kontinuerlig fas vid tillverkning för att uppnå större avstånd mellan mikrokapslarna i suspension.

Ytterligare en potentiell förbättring av formuleringen är att använda en annan kontinuerlig fas som ger en längre geltid för prekursor som används. Exempelvis är geltiden för tetrametyl ortosilikat (TMOS) i formamid 6 timmar, medan geltiden

för TMOS i dioxan är 41 timmar [21]. Andra alternativ som kan vara av intresse är dimetylformamid eller acetonitril som båda har längre geltid med TMOS än formamid [21]. En kontinuerlig fas med längre geltid möjliggör att suspensionen kan stå längre innan dialys vilket innebär att den skalbildande reaktionen kan fortgå under längre tid, vilket antas bilda starkare kapselskal. Att den skalbildande reaktionen kan fortgå under längre tid skulle framför allt gynna kiseldioxidbaserade kapslar då kisel reagerar långsammare än titan, enligt orsakerna beskrivna i Avsnitt 2.10.

Formuleringarna för kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel uppvisar motsvarande trender som är beskrivna ovan för kapslar med 9 % skalandel. En skillnad för kapslar med 19,5 % skalandel är att gelbildning sker i större utsträckning. Slutsatsen som dras från observationerna är att en större mängd silika orsakar kraftigare gelbildning. Trots att stabiliteten är sämre vid 19,5 % skalandel är det av intresse att vidareutveckla och förbättra formulering då frisättningstiden blir längre med en högre skalandel [9]. Längre frisättningstid skulle innebära bättre tillämpningsmöjligheter i målarfärg.

Slutsatserna som dragits för kiseldioxidbaserade mikrokapslar kan sannolikt även appliceras på titandioxidbaserade kapslar. Trenderna skulle dock gälla för andra pH-värden då kisel och titan skiljer sig åt gällande isoelektrisk punkt. Dessutom är titan mer reaktiv än kisel och antas därför generellt ge kortare geltid [21].

Stabiliteten hos mineraloxidbaserade mikrokapslar grundar sig både i gelbildning och ytladdning. Sammantaget måste därför faktorerna tillsammans övervägas vid optimering av stabiliteten hos en suspension av mikrokapslar.

Referenser

- [1] G. Sørensen, A. L. Nielsen, Morten Møller Pedersen m.fl. "Controlled release of biocide from silica microparticles in wood paint". I: *Progress in Organic Coatings* 68.4 (2010), s. 299–306. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944010000871>.
- [2] C. J. Cleveland och C. Morris. *Dictionary of Energy (Expanded Edition)*. Elsevier, 2009, s. 46. URL: http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpDEEE0001/viewerType:toc//root_slug:dictionary-energy-expanded/url_slug:introduction-use-dictionary?b-q=biocides&issue_id=kpDEEE0001.
- [3] L. Nordstierna, A. A. Abdalla, M. Masuda m.fl. "Molecular release from painted surfaces: Free and encapsulated biocides". I: *Progress in Organic Coatings* 69.1 (2010), s. 45–48. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.05.002.
- [4] M. Andersson Trojer, L. Nordstierna, J. Bergek m.fl. "Use of microcapsules as controlled release devices for coatings". I: *Advances in Colloid and Interface Science* 222 (aug. 2015), s. 18–43. DOI: 10.1016/j.cis.2014.06.003. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001985>.
- [5] Kemikalieinspektionen. *Biocidprodukter*. URL: <https://www.kemi.se/bekampningsmedel/biocidprodukter>.
- [6] European Chemicals Agency. *Understanding BPR*. URL: <https://echa.europa.eu/regulations/biocidal-products-regulation/understanding-bpr>.
- [7] F. Bilen, S. Darabi, J. Eriksson m.fl. *Metodoptimering f or syntetisering av titandioxidmikrokapslar genom en l osningsmedelsburen emulsion*. Göteborg, Sverige, 2016.
- [8] Y. Bergström, M. Boberg, A. Edgren m.fl. *Syntesoptimering av titandioxidbaserade mikrokapslar genom vattenfri emulgering*. Göteborg, Sverige, 2017.
- [9] A. Jonsson, J. Karlsson, S. Lindholm m.fl. *Optimering av skaltjocklek hos mineralalkoxidbaserade mikrokapslar för kontrollerad frisättning av aktiva substanser*. Göteborg, Sverige, 2018.
- [10] K. Holmberg. *Yt- och kolloidkemi*. Göteborg: Chalmers tekniska högskola, 2007, s. 2–24.
- [11] L. L. Schramm. "Surfactant". I: *AccessScience* (2017). DOI: <https://doi.org/10.1036/1097-8542.671350>. URL: <https://www.accessscience.com/content/surfactant/671350>.
- [12] G. M. Kontogeorgis och S. Kiil. *Introduction to Applied Colloid and Surface Chemistry*. John Wiley Sons, 2016. DOI: 10.1002/9781118881194.

REFERENSER

- [13] H. S. Lee, T. Hur, S. Kim m.fl. "Effects of pH and surface modification of TiO₂ with SiO_x on the photocatalytic degradation of a pyrimidine derivative". I: *Catalysis Today* 84.3-4 (sept. 2003), s. 176–177. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00271-2.
- [14] H. G. Ozcelik och M. Barisik. "Electric Charge of Nano Patterned Silica Surfaces". I: *Physical Chemistry Chemical Physics* 21.14 (mars 2019), s. 7578. DOI: 10.1039/c9cp00706g.
- [15] L. L. Schramm. "Emulsion". I: *AccessScience* (2018). DOI: <https://doi.org/10.1036/1097-8542.231100>. URL: <https://www.accessscience.com/content/emulsion/231100>.
- [16] T. Sakthivel, V. Jaitely, N. V. Patel m.fl. "Non-aqueous emulsions: hydrocarbon-formamide systems". I: *International Journal of Pharmaceutics* 214.1-2 (febr. 2001), s. 43–48. DOI: 10.1016/S0378-5173(00)00629-3. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517300006293?fbclid=IwAR2qWED6IpN_DDviH7B-bIBsj49WXwJRiDu9Lfts3YjeQYx0oX5XXYLt1A.
- [17] L. L. Schramm. "Suspension". I: *AccessScience* (2014). DOI: <https://doi.org/10.1036/1097-8542.803060>. URL: <https://www.accessscience.com/content/suspension/803060>.
- [18] U. Diebold. "The surface science of titanium dioxide". I: *Surface Science Reports* 48.5-8 (2003), s. 53–229. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0. URL: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572902001000>.
- [19] I. Larson, C. J. Drummond, D. Y. C. Chan m.fl. "Direct Force Measurements between Silica and Alumina §". I: *Langmuir* 13.7 (juli 2002), s. 2109–2112. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/la960684h.
- [20] J. C. Drake. "Silica minerals". I: *AccessScience* (2016). DOI: <https://doi.org/10.1036/1097-8542.622400>. URL: <https://www.accessscience.com/content/silica-minerals/622400>.
- [21] C. J. Brinker och G. W. Scherer. *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. 1st edition. Kalifornien: Academic press, 1990, s. 908.
- [22] R. Dubey, T. C. Shami och K. U. Bhasker Rao. "Microencapsulation Technology and Applications". I: *Defence Science Journal* 59.1 (2009). URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.849.9194&rep=rep1&type=pdf>.
- [23] Heidolph Instruments GmbH & Co. KG. *SilentCrusher M Instruction Manual*. Schwabach, Germany, 2001.
- [24] Carl Zeiss Microscopy GmbH. *ZEISS Axio Imager 2: Your Open Microscope System for Automated Material Analysis, Product Information Version 1.1*. Jena, Germany.

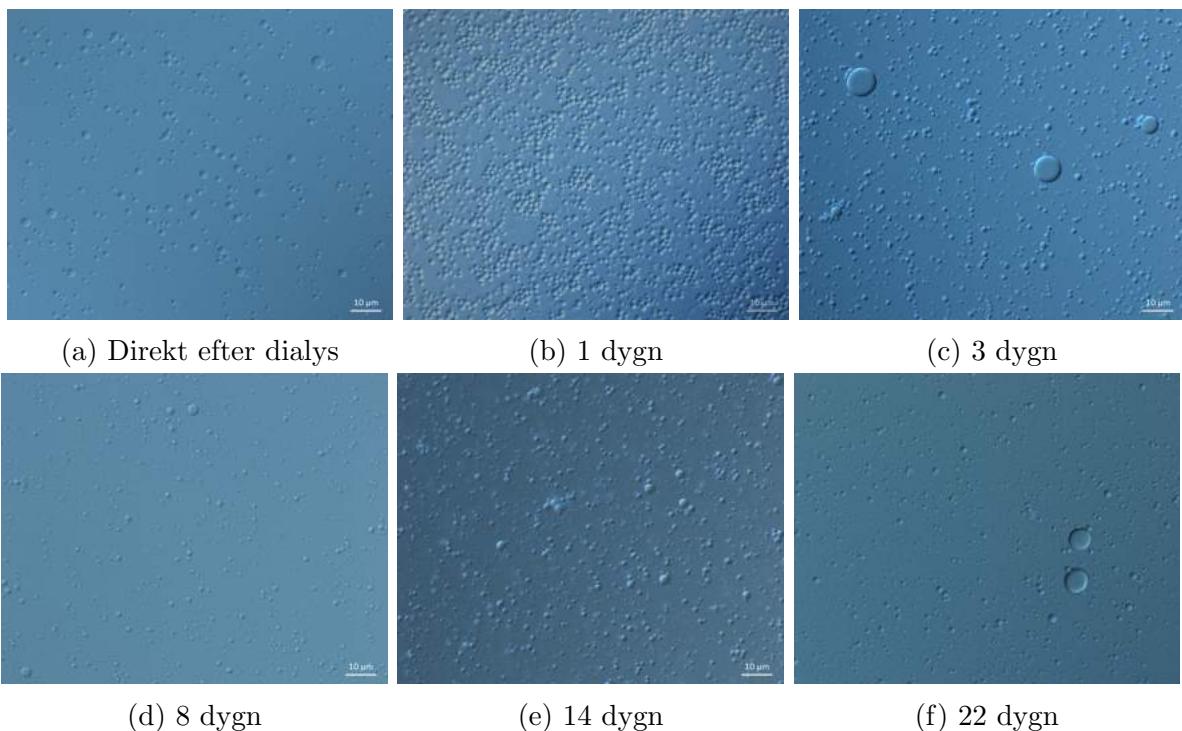
A Bilaga - Bilder

Emulsion för kiseldioxidbaserade mikrokapslar enligt originalreceptet (3.3.1)

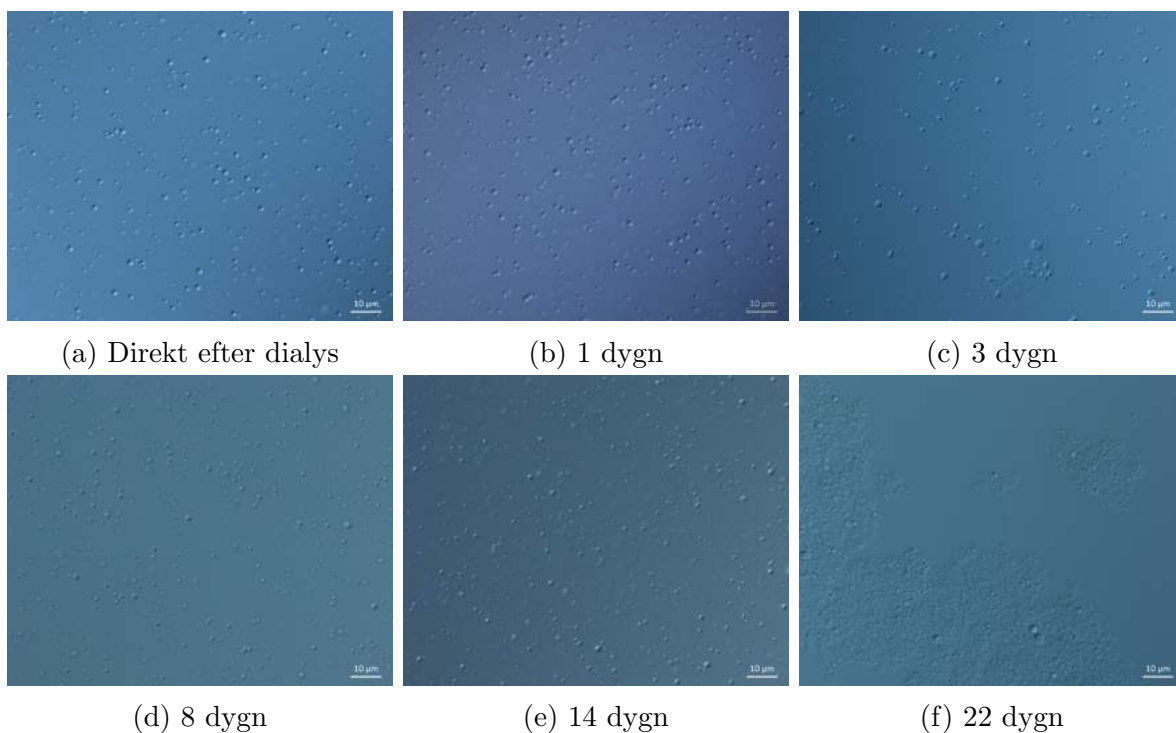


Figur 18: Kiselemulsion enligt originalrecept (3.3.1)

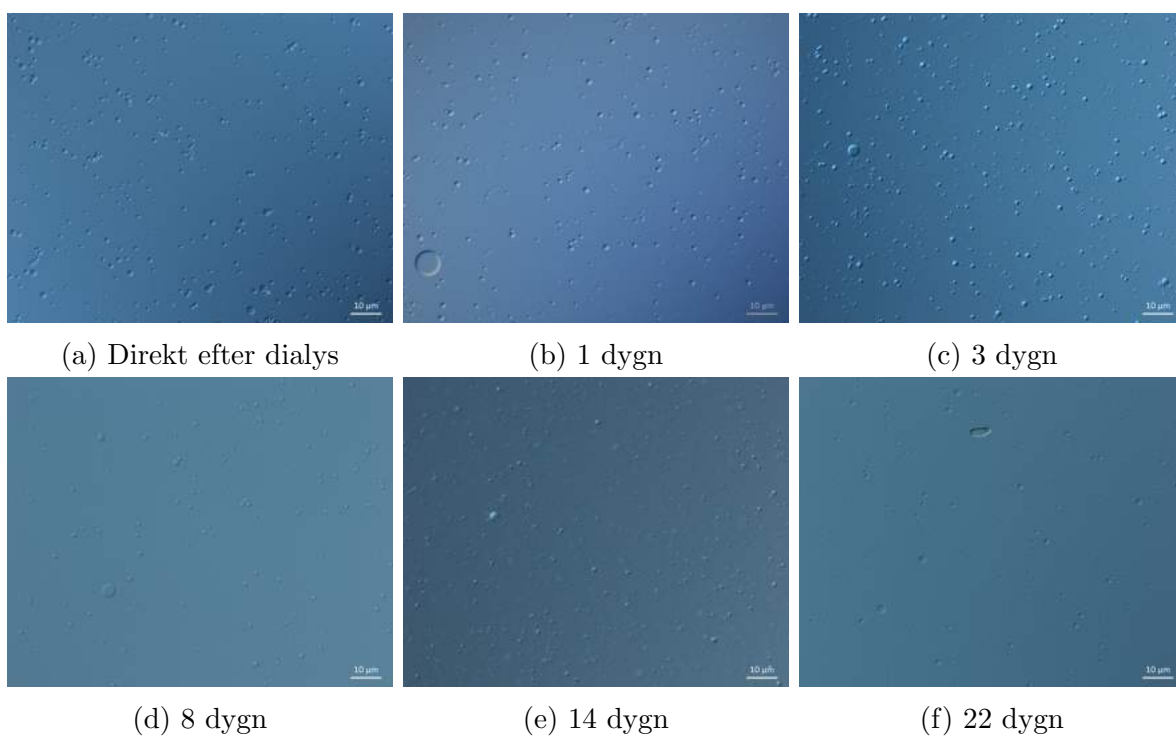
Fullständiga tidsserier KB8



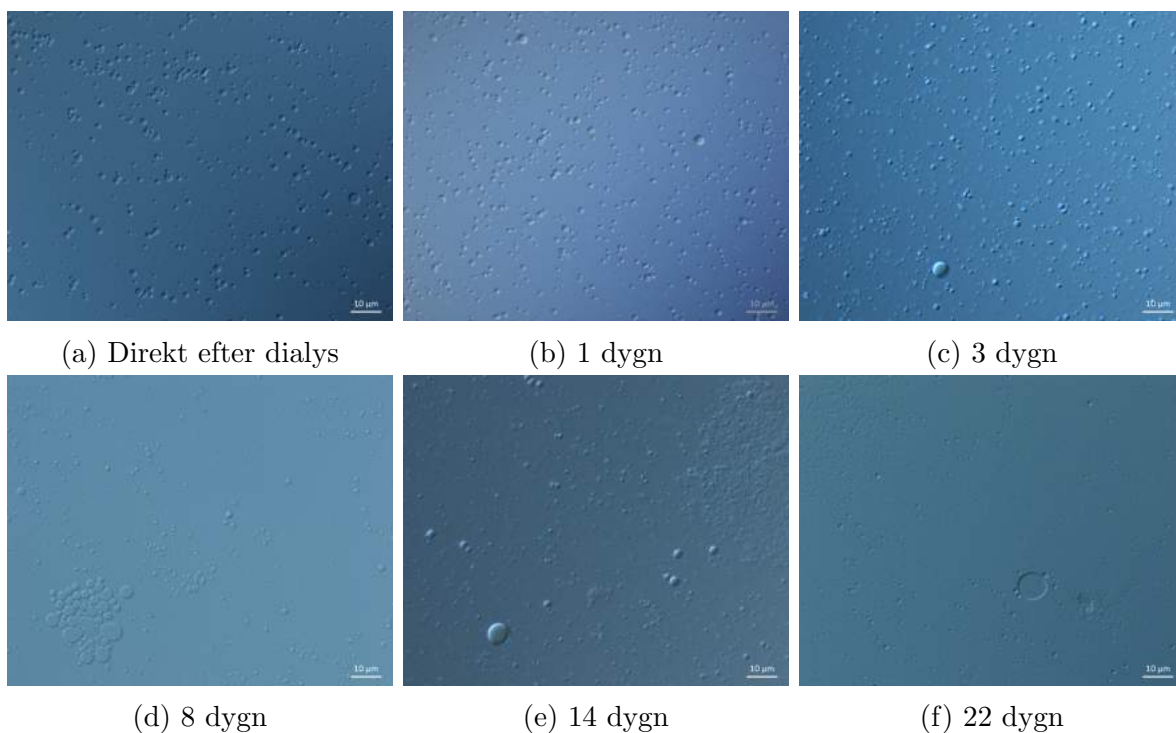
Figur A1: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar enligt originalrecept (3.3.1) med pH 7,0



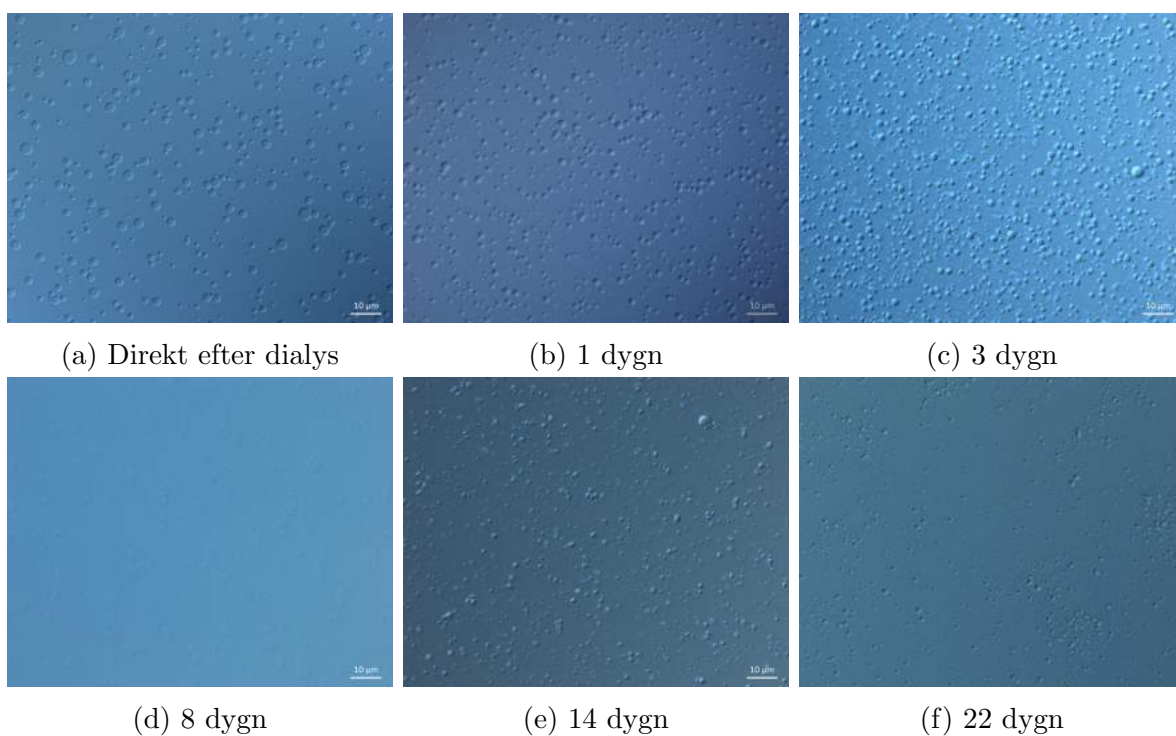
Figur A2: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH sänkt till 1,9 efter dialys



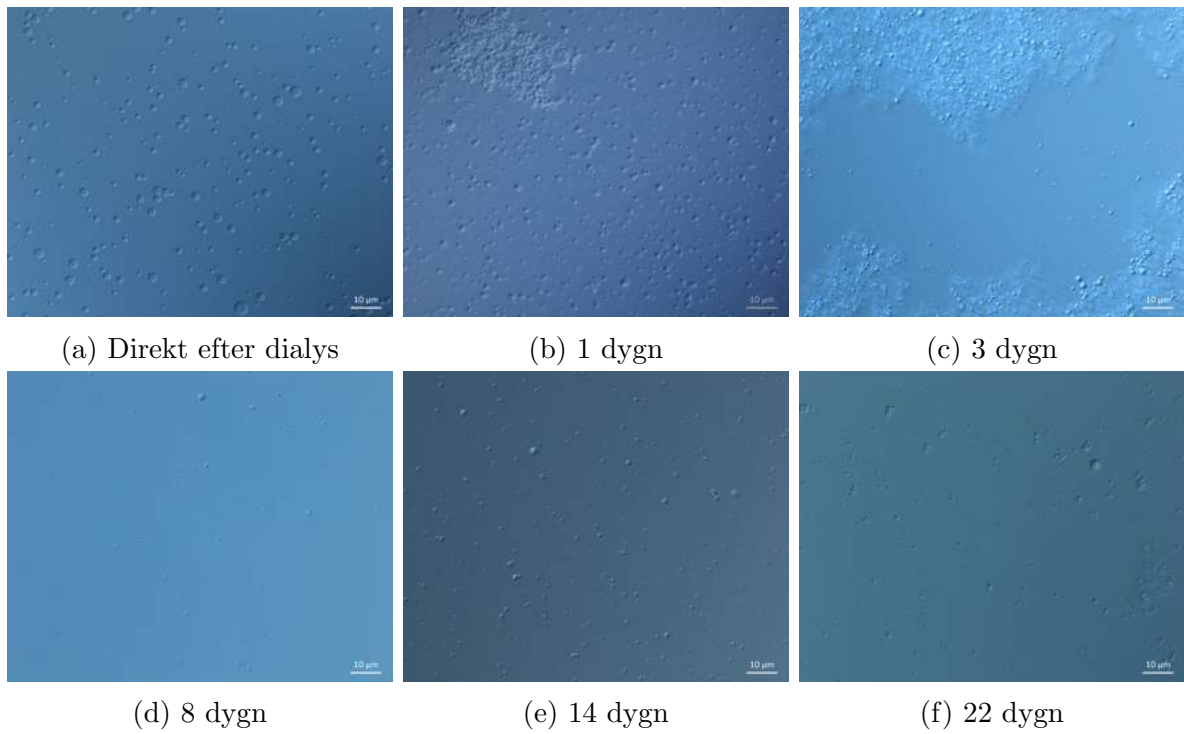
Figur A3: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH sänkt till 3,7 efter dialys



Figur A4: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH sänkt till 5,3 efter dialys

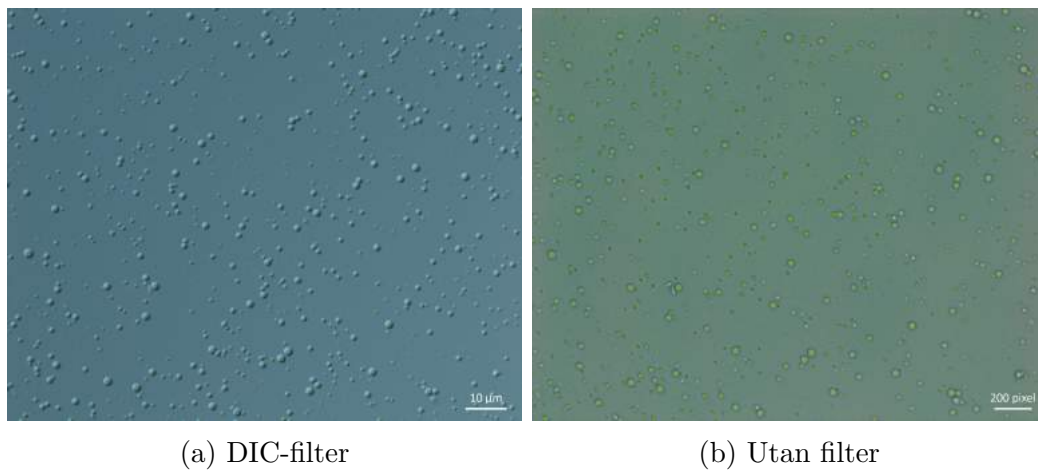


Figur A5: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH höjt till 8,4 efter dialys

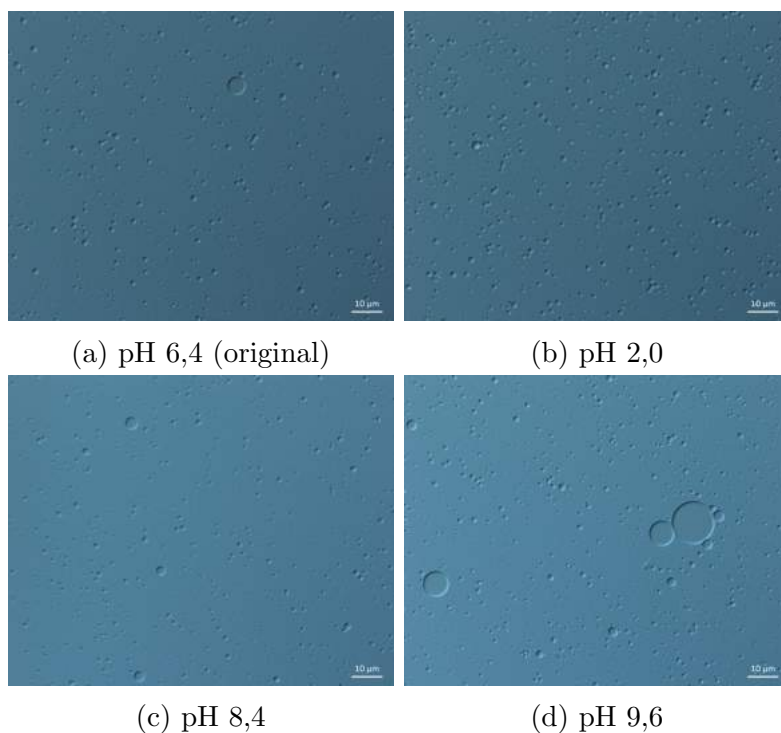


Figur A6: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH höjt till 9,3 efter dialys

pH-förändring i suspension med Sudan I, KB9

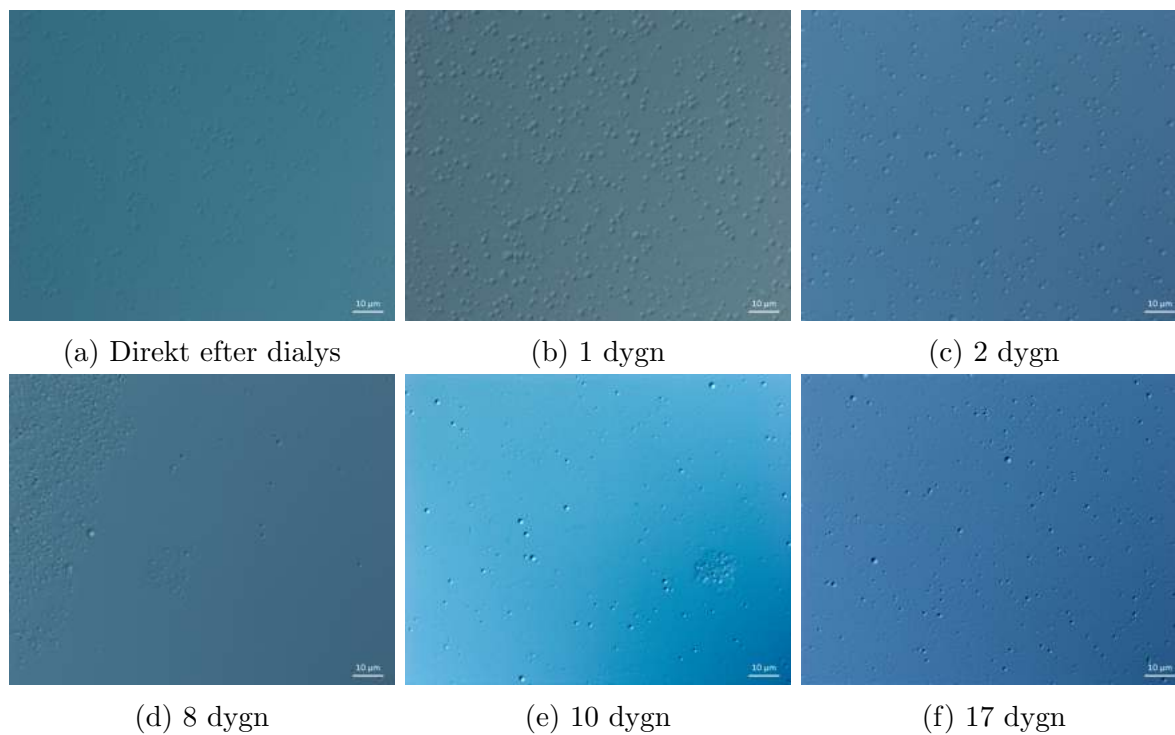


Figur A7: Suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar tillverkade enligt Avsnitt 3.3.2 med pH 2,0 efter 1 dygn

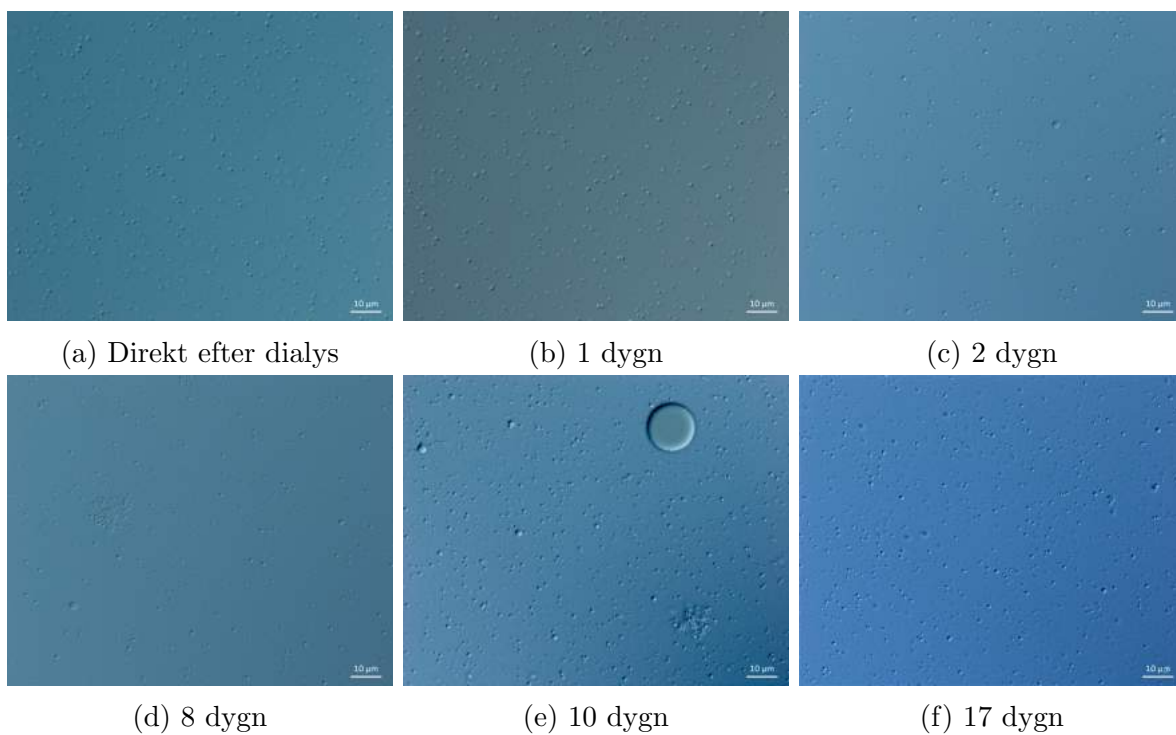


Figur A8: Suspensioner av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med pH-ändring i suspension efter dialys enligt Avsnitt 3.4.3 efter 8 dygn

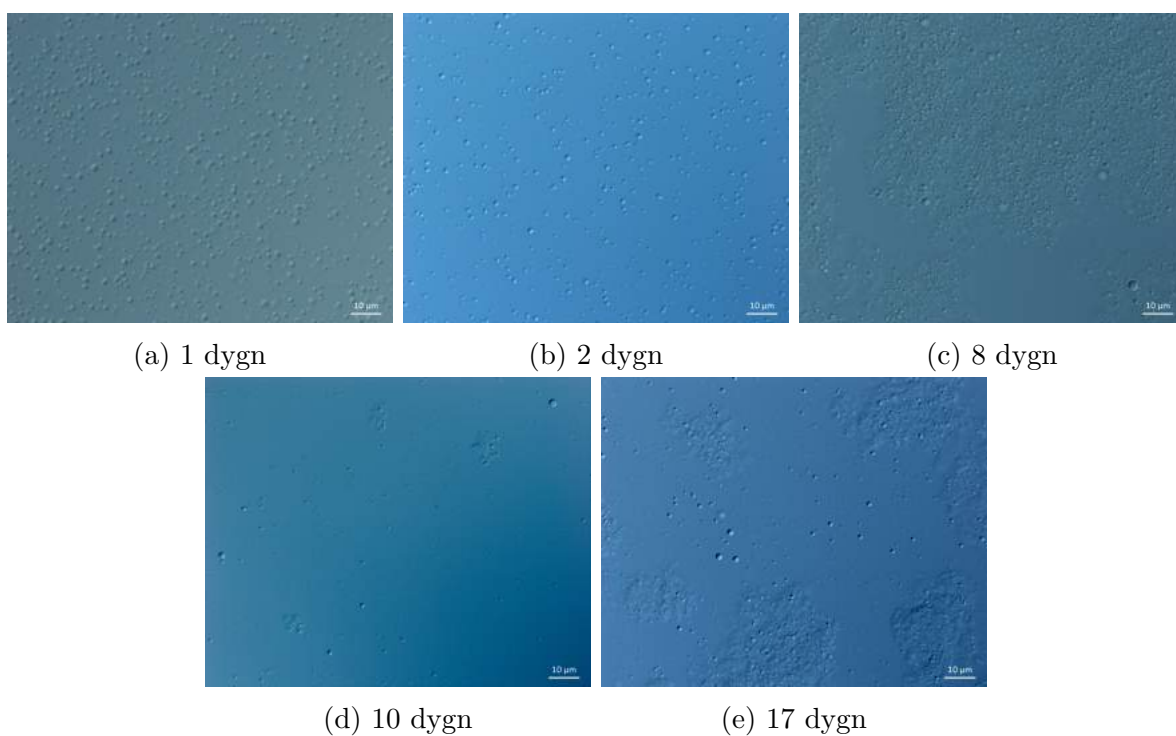
Fullständiga tidsserier KB10



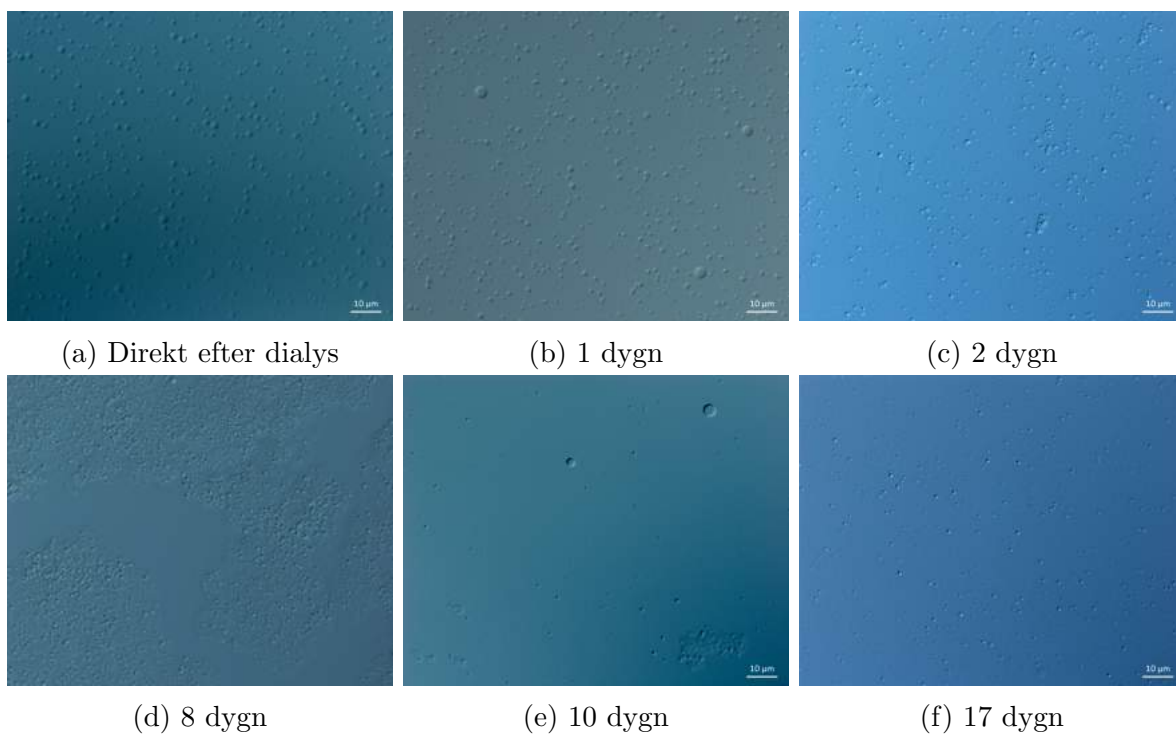
Figur A9: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel och oförändrat pH, uppmätt till 5,6



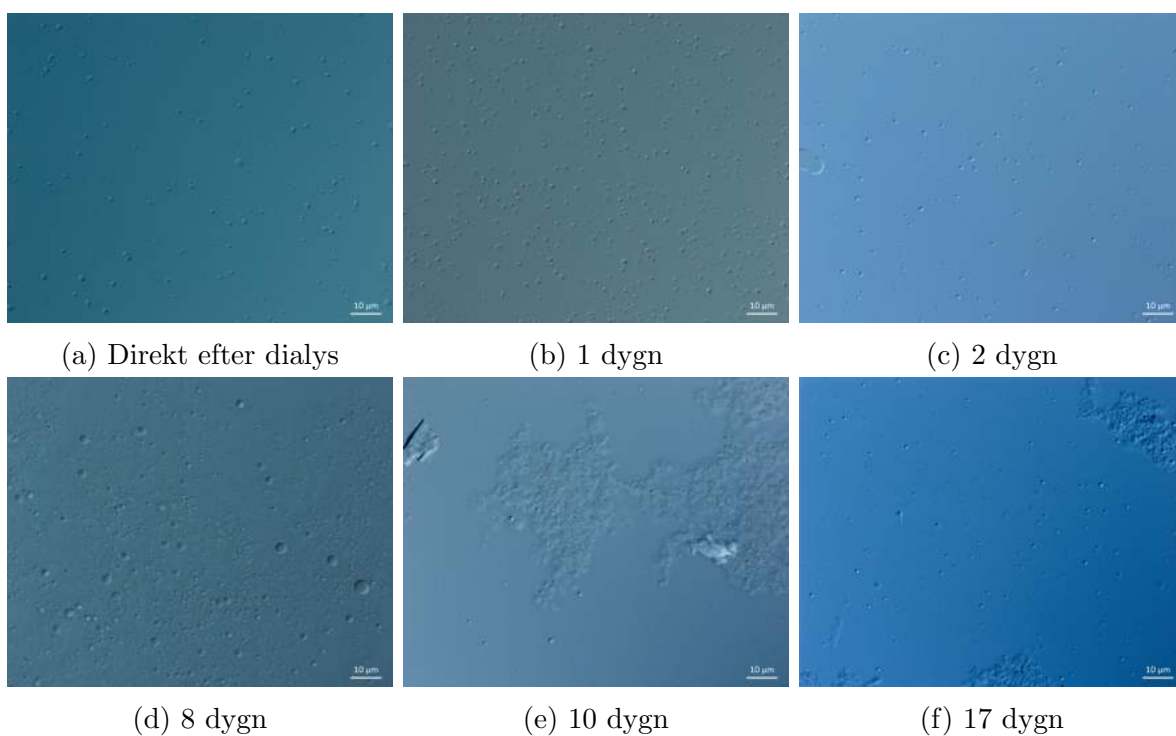
Figur A10: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel och pH sänkt till 2,0 efter dialys



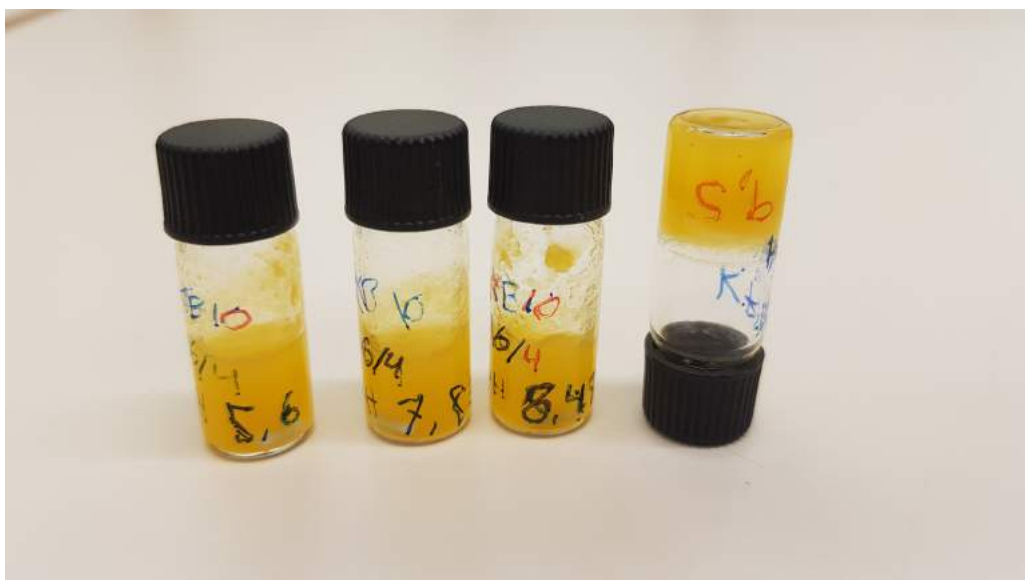
Figur A11: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel och pH höjt till 7,8 efter dialys. Bild direkt efter dialys saknas.



Figur A12: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel och pH höjt till 8,5 efter dialys



Figur A13: Fullständig tidsserie för suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel och pH höjt till 9,5 efter dialys



Figur A14: Vialer innehållande suspension av kiseldioxidbaserade mikrokapslar med 19,5 % skalandel efter 10 dagar presenterade i ordningen pH 5,6, 7,8, 8,4 och 9,5. Notera att vialen med suspension med pH 9,5 står med botten upp för att illustrera den kraftiga gelbildningen som har skett.

B Bilaga - Kemikalielista

Fysikalisk data hämtad från PubChem och distributörerna. För ej funna data har rutorna lämnats tomma.

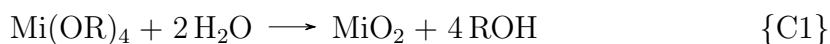
Tabell B1: Lista över använda kemikalier

Förkortning	Namn	Kemisk beteckning	Molvikt [g/mol]	Densitet [g/cm ³]	Distributör
PEG-PPG-PEG	Poly(etylenglykol)- block- poly(propylenglykol)- block- poly(etylenglykol)	-	≈ 14 600	-	Sigma-Aldrich
Poloxamer 407	Poly(etylenglykol)- block- poly(propylenglykol)- block- poly(etylenglykol)	-	≈ 12 600	-	BASF
-	Formamid	CH ₃ NO	45,04	1,13	Sigma-Aldrich
-	Hexadekan	C ₁₆ H ₃₄	226,44	0,77	Sigma-Aldrich
Ti(OEt) ₄	Titan(IV)etoxid	C ₈ H ₂₀ O ₄ Ti	228,11	1,088	Sigma-Aldrich
Ti(2-EtHexO) ₄	Titan(IV)2- etylhexyloxid	TiC ₃ 2H ₇ 2O ₄	568,79	0,927	Sigma-Aldrich
MilliQ-vatten	-	H ₂ O	18,02	0,997	Sigma-Aldrich
EtOH	Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07	0,79	Kemetyl
Si(OEt) ₄	Tetraetylorto- silikat	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208,33	0,933	Sigma-Aldrich
Sudan 1	1-fenylazo-2- naftol	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O	248,285	-	Sigma-Aldrich

C Bilaga - Beräkning av teoretisk skalandel hos mikrokapslar

Avsnittet beskriver hur beräkningarna av teoretisk skalandel hos tillverkade mikrokapslar utförs utifrån känd volym prekursor och volym hexadekan.

I tillverkningsprocessen av mikrokapslar skapas alltid titan- eller kiseldioxid samt en alkohol som beror på vilken prekursor som används. Molförhållandena i reaktionen är 1 mol prekursor : 1 mol titan- eller kiseldioxid : 4 mol alkohol enligt Reaktion C1, där Mi står för godtycklig mineral med oxidationstal IV.



Uppmätt data som krävs för beräkningarna är hur stor volym prekursor och hexadekan som utgör den dispersa fasen. Fysikalisk data för de olika föreningarna som används redovisas i Tabell B1 i Bilaga A.

Det första steget är att omvandla volym prekursor till substansmängd enligt

$$n_{\text{prekursor}} = \frac{V_{\text{prekursor}} * \rho_{\text{prekursor}}}{M_{\text{prekursor}}} \quad (\text{C1})$$

där n är substansmängden, V volymen, ρ densiteten och M molmassan av prekursorerna. Då produkterna, titan- respektive kiseldioxid, bildas i ekvimolära mängder i förhållande till prekursor gäller

$$n_{\text{produkt}} = n_{\text{prekursor}} \quad (\text{C2})$$

Volymen produkt erhålls från

$$V_{\text{produkt}} = \frac{n_{\text{produkt}} * M_{\text{produkt}}}{\rho_{\text{produkt}}} \quad (\text{C3})$$

Eftersom den bildad alkoholen har molförhållande 4:1 gentemot prekursorerna erhålls substansmängden alkohol enligt

$$n_{\text{alkohol}} = n_{\text{prekursor}} * 4 \quad (\text{C4})$$

Volymen alkohol beräknas slutligen enligt

$$V_{\text{alkohol}} = \frac{n_{\text{alkohol}} * M_{\text{alkohol}}}{\rho_{\text{alkohol}}} \quad (\text{C5})$$

Alkoholen löser sig antingen i den dispersa eller den kontinuerliga fasen beroende på dess kolkedjas längd och beror således på vilken prekursor som används. Om alkoholen löser sig i den kontinuerliga fasen kan dess volym försummas i beräkning av skaltjocklek då den inte utgör en del av mikrokapseln. Den totala kapselvolymen beräknas ur

$$V_{kapsel} = V_{produkt} + V_{alkohol} + V_{hexadekan} \quad (C6)$$

På samma sätt kan kärnvolumen av kapseln beräknas enligt

$$V_{kärna} = V_{alkohol} + V_{hexadekan} \quad (C7)$$

där $V_{alkohol}$ återigen försummas om alkoholen löser sig i den kontinuerliga fasen. Radien för kärnan respektive hela kapseln kan med dess volym beräknas enligt

$$r_i = \left(\frac{V_i * 3}{4 * \pi} \right)^{1/3} \quad (C8)$$

där i antingen är kapselkärnan eller hela kapseln.

Kapselskalets radie erhålls slutligen enligt

$$r_{skal} = r_{kapsel} - r_{kärna} \quad (C9)$$

Kapselns skalandel beräknas genom att jämföra kapselskalets radie med kapselns totala radie enligt

$$skalandel = \frac{r_{skal}}{r_{kapsel}} \quad (C10)$$