

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Institutionen för kemi och kemiteknik

Kandidatarbete KBTX10-16-08

Metodoptimering för syntetisering av titandioxidmikrokapslar genom en lösningsmedelsburen emulsion

Frida BILÉN
Sozan DARABI
Johanna ERIKSSON
Sandra HULTMARK
Rikard NIKLASSON
Tobias PERSSON

Handledare:
Lars NORDSTIERNA
Jonatan BERGEC

Examinator:
Anna MARTINELLI

17 maj 2016

Sammanfattning

Angrepp av mikroorganismer på målade ytor är ett betydande problem, då det gör ytan mindre estetiskt tilltalande samt bryter ner den skyddande färgfilmen. För att skydda färgfilmen mot dessa angrepp används biocider, men fri biocid i färg diffunderar för snabbt ut från färgfilmen och ger inte det långvariga skydd som efterfrågas. En möjlighet är att innesluta biocider i mikrokapslar för att ge en långsammare frisättning och på så sätt kontrollera diffusionen. Mikrokapslar kan skapas av många material, och ett av de materialen som skulle kunna vara lämpligt för målarfärg är titandioxid, då ämnet passar väl in i färgmatrisen. I detta projekt optimerades en befintlig metod för tillverkning av titandioxidkapslar i mikrometerstorlek. Mikrokapslarna tillverkades genom en lösningsmedelsburen emulsion innehållandes titantertetroxid som vid reaktion med vatten bildar titandioxid. Det som optimerades var substanser och mängder nödvändiga för att tillverka kapslarna. Jämfört med den ursprungliga metoden var den erhållna metoden från detta projekt en förbättring. Det ytaktiva ämnet ändrades till PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) för att stabilisera emulsionen ytterligare. Även mängden vatten i förhållande till formamid, som tillsätts till emulsionen, modifierades till ett viktsförhållande på 2:1. Ett stort antal mikrokapslar erhöles direkt vid tillverkningen, men de föreföll ha ett problem gällande stabilitet då de flockulerade och deformerades efter hand. Att suspendera mikrokapslarna i en blandning av vatten och den ytaktiva polymeren PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) har visat sig vara en eventuell lösning på stabilitetsproblemet. Tillverkning av titandioxidmikrokapslar var alltså möjlig, men metoden behöver utvecklas och undersökas ytterligare för att kunna tillämpas i det tilltänkta användningsområdet.

Abstract

Method Optimization for Synthesis of Titanium Dioxide Microcapsules by a Nonaqueous Emulsions

Biofouling of painted surfaces is a considerable problem, due to the degradation of the protective coating that occurs and the poor esthetic impression. In order to protect the coating from microorganisms the paint contains a mixture of biocides. However, the diffusion of biocide molecules from the paint matrix is rapid, hence the persistent protection is limited. A possibility is to enclose the biocides in microcapsules to slow the release rate and control the diffusion. Different materials can be used to construct microcapsules. Titanium dioxide is such a material, which is also compatible with the paint matrix. In this project an existing method for synthesis of titanium dioxide microcapsules was optimized. The microcapsules were synthesized from a non-aqueous emulsion containing titanium ethoxide which reacted with water to form titanium dioxide. Substances and concentrations were evaluated in order to optimize the formulation. Compared to the original method the resulting one from this project was an improvement. The surfactant was changed to PEG-PPG-PEG ($M = 14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in order to stabilize the emulsion further. The amount of water relative to formamide, that was added to the emulsion, was modified to a weight ratio of 2:1. A large amount of intact titanium dioxide microcapsules was obtained, but the lack of stability caused flocculation and breaking over time. However, the stability differed depending on the fluid surroundings. Suspending the microcapsules in PEG-PPG-PEG ($M = 14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) and water has proven to be a possible solution to the stability problem. Consequently, synthesis of titanium dioxide microcapsules was possible, but further evaluation and development is required in order to apply the method in the intended area of use.

Innehåll

1	Inledning	1
2	Syfte och mål	3
3	Teori	3
3.1	Gränsskiktspänning	3
3.2	Dispersion	3
3.2.1	Emulsion	4
3.2.2	Suspension	4
3.3	Ytaktiva ämnen	4
3.4	Stabilisering av dispersioner	5
3.5	Titandioxid	6
3.6	Biocid	7
4	Avgränsningar	7
5	Metod och genomförande	7
5.1	Tekniska hjälpmedel	8
5.1.1	<i>SilentCrusherM</i>	8
5.1.2	<i>Axio Imager M2</i>	9
5.1.3	<i>ImageJ</i>	9
5.2	Bestämmande av polärt lösningsmedel	9
5.3	Bestämmande av prekursor	10
5.4	Bestämmande av ytaktivt ämne	10
5.5	Mängdvariation av utvalda ingående substanser i kapseltillverkningen	10
5.5.1	Variation av mängd tillsatt vatten till emulsionen	11
5.5.2	Variation av mängd ytaktivt ämne i emulsionen	11
5.6	Kapslarnas stabilitet i olika kontinuerliga faser	12
5.7	Bestämning av kapslarnas storleksfördelning	12
6	Resultat	12
6.1	Bestämmande av polärt lösningsmedel	13
6.2	Bestämmande av prekursor	13
6.3	Bestämmande av ytaktivt ämne	14
6.4	Mängdvariation av utvalda ingående substanser i kapseltillverkningen	15
6.4.1	Variation av mängd tillsatt vatten till emulsionen	15
6.4.2	Variation av mängd ytaktivt ämne i emulsionen	17
6.5	Kapslarnas stabilitet i olika kontinuerliga faser	17
6.5.1	Formamid som kontinuerlig fas i suspensionen	18
6.5.2	Vatten som kontinuerlig fas i suspensionen	19
6.5.3	Vatten och PEG-PPG-PEG som kontinuerlig fas i suspensionen	20

6.6	Bestämning av kapslarnas storleksfördelning	20
7	Diskussion	21
7.1	Diskussion av resultat	21
7.2	Framtidsutsikter	26
8	Slutsats	27
A	Bilaga 1 - Ursprungsmetod	i
B	Bilaga 2 - Emulsioner för undersökning av prekursorer	ii
C	Bilaga 3 - Stabilitetsundersökning av emulsioner.	iii
D	Bilaga 4 - Variation av mängd vatten vid kapseloptimering.	v
E	Bilaga 5 - Variation av mängd PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) vid kapseloptimering.	vii
F	Bilaga 6 - Undersökning av stabilitet i olika kontinuerliga faser.	viii
G	Bilaga 7 - Bestämning av storleksfördelning	xv

1 Inledning

Målarfärg har många funktioner, bland annat för att ge ytor ett mer tilltalande utseende men även som ett skyddslager mot angrepp. Båda dessa funktioner kan förstöras av påväxt av mikroorganismer, såsom alger och mögel, vilket sker i vissa miljöer där temperatur, näringsämnen och fuktighetsgrad är gynnsamma för mikroorganismerna. Den mikrobiella påväxten sker genom att det bildas ett cellnätverk som täcker den torkade färgen vilket kan öka smutsupptagningen och även göra lacken matt. Några beståndsdelar som mikroorganismer i målarfärg kan förstöra är förtjockningsmedel, bindemedel och koalescerande ämnen. Den mikrobiella påväxten kan även ge missfärgning, abnormitet på färgfilmen, leda till ökning av porositeten av filmen, en förlust av filmintegritet och inträngande av vatten till substratet. I de fall då substratet är trä kan inträngande av vatten även leda till nedbrytning [1].

För att skydda färgfilmen mot angrepp från mikroorganismer och ge ett långvarigt skydd har tungmetaller tidigare använts, vilka även fungerade som pigment i färgen. Tungmetallers naturliga toxicitet förhindrade mikroorganismer att leva på ytan, men de var även toxiska för människor och miljön [2]. När förbud infördes mot dessa ämnen uppkom ett behov av alternativa ämnen med samma funktion, utan samma risk för skada på naturen.

Biocider har tillkommit som denna ersättning till tungmetaller då de har en lägre toxicitet och hög selektivitet, vilket innebär att endast specifika mikroorganismer angrips [1]. Dock har reglerna för miljöpåverkan ständigt skärpts vilket lett till att den maximala tillåtna mängden biocid i färg succesivt har minskat. Ett flertal typer av biocider är dessutom alltför toxiska enligt Biocidal Products Regulation (BPR) och har därför förbjudits [3]. Regleringen innebär även att nya biocider måste registreras före användning. För registrering krävs omfattande toxikologiska undersökningar, vilket gör utvecklingen av nya biocider dyr. Detta innebär att få nya biocider kommer ut på marknaden [1].

Förutom den dyra utvecklingen av biocider finns ytterligare betydande nackdelar. Den höga selektiviteten gör att det krävs en blandning av olika biocider för att ge det bästa möjliga skyddet i färgen [4]. Ytterligare problematik med biocider är att de diffunderar snabbt till ytan och försvinner bort med regnvattnet, vilket inte ger det långvariga skyddet som tidigare produkter innehållande tungmetaller gett [2]. Biocider kan enbart skydda färgfilmer under en period av två till tre år [1], eftersom frisättningen beror av biocidens koncentration. Detta ger därmed en onödigt hög frisättning av biocider i början av färgens livslängd när koncentrationen av biocid är hög, och redan efter ett par år sjunker nivån under vad som krävs för ett komplett skydd. Att öka mängden biocid i färgen är inte ett alternativ, då det utöver dess negativa miljöpåverkan både är dyrt och ger problem i färgfilmen med makroskopisk fassetparation [5] och den mjukgörande effekt som lågmolekylära ämnen ger.

Ett alternativ till fria biocider i målarfärgen är att kapsla in biociden i mikrokapslar

och kunna styra diffusionen ut till ytan genom en kontrollerad frisättning som blir mer konstant [5]. Med mikrokapsel avses i denna rapport en partikel i storleken 1-100 mikrometer i diameter med ett fast skal som omgärdar en kärna av en annan substans. En sådan inkapsling av biocid skulle eventuellt förlänga varaktigheten av biocidens effekt och följaktligen öka färgfilmens livslängd. Denna effektivisering medför att det krävs en mindre produktion av biocid då ommålning inte krävs lika ofta. Det leder i sin tur till en lägre mängd biocider i miljön. Mikrokapslarna bör vara av en storlek på några mikrometer för att inte själva diffundera ut till ytan men samtidigt inte störa färgfilmen, varken ur en mekanisk eller visuell aspekt [2]. En metod för tillverkning av denna typ av kapslar bör ge ett högt utbyte för att kunna tillämpas i industriellt syfte.

Inkapsling av biocider har tidigare gjorts i polymerskal, vilka tillverkas från en emulsion med olja i lösningsmedel [2]. Det är den dispergerade fasen i emulsionen som bildar kapslar och då i princip alla droppar blir kapslar ger denna metod ett högt utbyte. Problematiken med metoden är dock att biociden inte hamnar i kärnan av kapseln utan placerar sig i skalet. Detta är inte optimalt eftersom utsöndringen ut ur mikrokapslarna inte kan kontrolleras, vilket leder till en för snabb frisättning [2]. Därför krävs en annan typ av formulering som ger kapslar vilka helt och hållet innesluter biociderna tillsammans med en oljefas. Detta kan troligtvis uppnås genom att ge kapslarna ett hydrofilt skal vilket skulle positionera den hydrofoba biociden innanför skalet. Ett alternativ till polymerskalen är då ett skal av titandioxid. Det är ett fast material som ofta används som pigment och passar därför bra in i färgmatrisen [6].

Eftersom titandioxid har en solid struktur går det inte att använda direkt i sin fasta form för att omsluta biociden och skapa kapslar. För att komma runt denna problematik finns möjligheten att använda en *prekursor*¹ som håller sig som vätska under emulsionen, men som vid reaktion med vatten bildar titandioxid. Vid bildandet av emulsionen kan därför inte vatten användas som lösningsmedel [7]. Det leder till att en stor del av de fasta kapslarna som bildats slås sönder under den kraftiga omrörningen, och utbytet blir lågt [6]. En lösningsmedelsburen emulsion behöver därför användas, där vatten tillsätts till den färdiga emulsionen.

I en artikel från Collins, Spickermann och Mann [8] redogörs för tillverkning av titandioxidkapslar genom en lösningmedelsburen emulsion. Lösningmedlet som användes i artikeln var formamid och som prekursor användes titantertetroxid, $Ti(OEt)_4$. Artikeln användes som bakgrund till detta projekt men optimerades i avseende på vilka substanser som användes och vilka mängder som tillsattes av de olika substanserna. En optimering var intressant då artikeln antyder att den nämnda metoden ger lovande resultat [8] och därför skulle kunna användas i det tilltänkta området. Vidare undersökningar genomförs dock inte i artikeln, vilket ger möjlighet till förbättring. Därmed blev uppgiften att optimera tillverkningsprocessen för att skapa kapslar med titandioxidskal genom en lösningmedelsburen emulsion.

¹Engelska "precursor", som innebär startmaterial för reaktion.

2 Syfte och mål

Syftet med projektet är att förlänga hållbarheten av målarfärg genom design av mikrokapslar som styr frisättningen av biocid och därmed ger ett effektivt skydd mot påväxt av mikroorganismer. Målet i sin tur är att optimera en befintlig metod [8] med avseende på ingående substanser och mängder för att formulera mikrokapslar med ett titandioxidskal. Metoden ska ge en hög andel hela kapslar vilka ska vara stabila över tid. Kapslarna ska ha en smal storleksfördelning med en storlek på några mikrometer.

3 Teori

Projektet bygger på kunskapen om dispersioner; hur de formuleras, vilka substanser som ingår samt vilka mekanismer som leder till destabilisering. Denna kunskap tillämpas framförallt på dispersionsformerna emulsion och suspension då dessa är av vikt i projektet. Dess vetenskapliga bakgrund presenteras i avsnitten nedan.

3.1 Gränsskiktspänning

Gränsskiktspänning, eller mer exakt fri energi per area av ett gränsskikt, motsvarar den energi som krävs för att expandera gränsskiktet mellan två icke blandbara faser [9]. Gränsskiktsspänningen uppkommer genom att molekyler vid en gränssyta inte påverkas av samma attraherande krafter i alla riktningar. In mot bulken kommer molekylerna att påverkas av de starkt attraherande krafterna från molekyler av samma ämne, medan den mot gränssytan istället påverkas av krafterna från andra sorters molekyler. Ju större skillnaden i dessa attraherande krafter är desto högre blir gränsskiktsspänningen [9]. Detta ger upphov till att faserna separeras från varandra, vilket kan undvikas genom att tillsätta ytaktiva ämnen som söker sig till gränssytor och sänker gränsskiktsspänningen [10]. Det kommer emellertid alltid finnas viss attraktiv växelverkan mellan de icke blandbara faserna genom van der Waalskrafter. Dock är dessa såpass svaga jämfört med växelverkan mellan samma sorts molekyler att fasset separationen förblir oförändrad [10]. Gränsskiktsspänningen strävar efter att minimera arean för gränssytor, och eftersom sfärer är den geometriska form med minst gränssyta per area får vätskedroppar en sfärisk form [11].

3.2 Dispersion

Dispersion är ett samlingsnamn för termodynamiskt instabila system där två olika faser tillfälligt skapar en blandning. Dispersioner utgörs av en kontinuerlig fas och en dispergerad fas. Den kontinuerliga fasen är den fas som omsluter den dispersa fasen. Beroende på vilket aggregationstillstånd som de olika faserna befinner sig i benämns systemet olika. Namnen för de specifika systemen följer i Tabell 1 [10], [12], [13].

Tabell 1: Tabell över Dispersionsvarianter

Dispers fas ↓ \ Kontinuerlig →	Gas	Vätska	Fast
Gas	-	Skum	Fast Skum
Vätska	Aerosol	Emulsion	Gel
Fast	Aerosol	Suspension	Fast Sol

En dispersion är alltid termodynamiskt instabil [10]. Ju instabilare dispersionen är desto fortare kommer den utsättas för destabiliserande mekanismer som försämrar dispersionen [14].

3.2.1 Emulsion

En emulsion är en dispersion där både den kontinuerliga fasen och den dispergerade fasen är vätskor [10]. De flesta emulsioner som skapas består av vatten och en organisk vätska, oftast benämnd olja [14]. För att en emulsion skall ha möjlighet att bildas krävs ofta tillsats av mekanisk energi och något ytaktivt ämne som sänker gränsskiktspänningen [14].

En speciell variant av emulsioner är lösningsmedelsburna emulsioner. En lösningsmedelsburna emulsion är en emulsion där ingen av faserna är vatten. Lösningsmedelsburna emulsioner är ovanliga och endast enstaka forskningsartiklar inom ämnet publiceras årligen. Den viktigaste faktorn vid sådana emulsioner är lösningsmedlets förmåga att bilda vätebindningar med sig själv [15]. Lösningsmedelsburna emulsioner är generellt mindre stabila och är känsligare än motsvarande emulsioner med vatten. Detta visar sig genom att Ostwaldmogning spelar en större roll i lösningsmedelsburna emulsioner. För att stabilisera den lösningsmedelsburna emulsionen kan man precis som för vanliga emulsioner tillsätta ytaktivt ämne. En annan stabiliserande metod som används är tillsats till den dispergerade fasen. En liten mängd av ett ämne som är mycket olösligt i den kontinuerliga fasen adderas till den dispergerade fasen vilket förhindrar Ostwaldmogning [15].

3.2.2 Suspension

En suspension är en dispersion av ett fast ämne i vätska, och är alltså ett termodynamiskt instabilt system. Det beror på att densitetskillnaden mellan den dispersa och kontinuerliga fasen ofta är större än för emulsioner vilket leder till att destabiliserande mekanismer får större effekt [10]. Stabiliteten blir generellt sämre med ökad partikelstorlek [16].

3.3 Ytaktiva ämnen

För att sänka gränsskiktspänningen mellan två icke blandbara system och därmed få systemet att dispergera kan ytaktiva ämnen användas. Två typer av ytaktiva ämnen är tensider och ytaktiva polymerer [10].

Ett ytaktivt ämne, vilket kan användas som emulgator, är essentiellt vid bildandet av

en emulsion då det sänker gränsskiktsspänningen mellan hydrofila och hydrofoba ämnen och möjliggör dispergeringen. Emulgatorn söker sig till gränsskiktet mellan de två ämnena och förhindrar att dessa koalescerar. Emulgatorn hjälper till att stabilisera systemet men det kommer aldrig att bli termodynamiskt stabilt utan faserna separerar med tiden [10].

Ytaktiva polymerers förmåga att söka sig till varandra i lösningar utnyttjas vid stabilisering av emulsioner och suspensioner. De ytaktiva polymerernas hydrofoba delar strävar efter att vara i en hydrofob miljö. Då den ytaktiva polymeren ofta är nonjonisk fås en så kallad sterisk stabilisering mellan emulsionsdropparna. En sterisk stabilisering uppstår då den ytaktiva polymeren fäster sig på droppen med sin ena ände och den andra änden söker sig ut i lösningen. Då två droppar kommer nära varandra medför det en hög koncentration av polymerkedjor och den kontinuerliga fasen strömmar in för att spä ut denna koncentration. Då glider dropparna isär och emulsionen hålls stabil. En sorts polymer som kan vara ytaktiv och fungera som stabilisator för dispersioner är block-kopolymerer, vilka har flera sorters monomerer som är ordnade i block [17].

Lågmolekylära tensider är vanligtvis mindre effektiva vid stabilisering av emulsioner än vad ytaktiva polymerer är. Anledningen till detta är att den ytaktiva polymeren gärna tenderar att stanna i gränsskiktet mellan de två faserna, vilket är idealt för att stabilisera dispersioner. Till skillnad från den ytaktiva polymeren kan inte den lågmolekylära tensiden hållas på ett och samma ställe på grund av sin höga dynamik. Tensiderna ligger därför sällan i ett tätpackat skikt vid gränssytan då de rör sig mellan de olika faserna [10], [18].

3.4 Stabilisering av dispersioner

För att stabilisera en dispersion används vanligtvis två metoder. Den första metoden för stabilisering sker genom att skapa elektronisk laddning vid ytan av dispersionspartiklarna. Metoden kallas för elektrostatisk stabilisering och utförs genom tillsats av joniska ytaktiva ämnen. När de laddade molekylerna lägger sig på ytan av partiklarna repellerar de varandra, då de har samma laddning, och hindrar destabilisering. Den andra metoden sker genom tillsats av nonjoniska ytaktiva ämnen och kallas för sterisk stabilisering. De ytaktiva ämnena lägger sig i ytskiktet på partiklarna med delar av molekylerna ut i den kontinuerliga fasen. De delar som sticker ut hindrar partiklar från att närma sig varandra och förhindrar därför destabilisering [16]. Både elektrostatisk och sterisk stabilisering kan ske samtidigt med hjälp av ett ytaktivt ämne.

Det finns ett antal mekanismer som påverkar dispersionerna negativt och leder till destabilisering av systemen. En sådan mekanism är flockulering, vilken uppkommer då de dispergerade dropparna har börjat komma i kontakt med varandra. Det kan leda till bildandet av nätverk eller större kluster av droppar. Flockulering är ett reversibelt steg, vilket betyder att effekten går att återställa med hjälp av mekanisk energi. En annan destabiliserande mekanism är koalescering, vilket är en fortsättning på flockulering. Dropparna har då börjat gå ihop och bilda större droppar. Effekten är irreversibel och kräver en

helt ny emulsionsprocess för att återbilda emulsionen [10]. Vidare, om dispersionsdropparnas densitet skiljer sig kraftigt från den kontinuerliga fasens, kan gräddbildning eller sedimentation ske. Gräddbildningsmekanismen är i sig inte destabiliserande, men ökar kraftigt sannolikheten för flockulering och koalescering [9]. En yttligare destabiliserande mekanism är Ostwaldmogning. Mekanismen gör att stora droppar växer på bekostnad av mindre droppar, då de små dropparna är mer lösliga i den kontinuerliga fasen än de stora. Molekylerna i de små dropparna diffunderar därför i högre grad ut i bulken [19]. Systemet strävar alltså efter större jämnstora droppar, vilket ger en dålig fördelning av den dispergerade fasen [9].

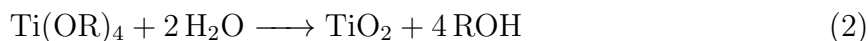
3.5 Titandioxid

Sedan upptäckten av titandioxid, TiO_2 , har användningen främst varit som pigment i färg [20]. Ämnet ger ett vitt utseende, har ett högt refraktionsindex och det är motståndskraftigt mot missfärgningar vilket har gjort att det blivit populärt [21]. Omkring 70 % av all tillverkad TiO_2 används som pigment i målarfärg, men materialet återfinns även i många andra produkter som eftersträvar en vit kulör. Det är inte ovanligt att hitta TiO_2 i livsmedel, hygienartiklar, kosmetika, papper och läkemedel just för kulörens skull [20]. Titandioxid har dock fler användningsområden. Ämnet har bland annat visat sig kunna användas som fotokatalysator [22], och har även på senare tid använts mer och mer som nanomaterial [23].

På strukturnivå bildar TiO_2 stora nätverk. Det finns ett antal positioneringar med låg energi som titandioxid kan strukturera sig på, där de mest vanliga är Rutil eller Anatas. Båda dessa kan beskrivas som kedjor av en TiO_6 , där varje Ti^{4+} jon är omgiven av en oktaeder av sex O^{2-} joner. Trots att enhetcellen beskrivs på ett likartat sätt på både en Rutil och Anatas TiO_2 -struktur skiljer sig bindningslängderna åt. En anatas struktur har längre bindningslängd Ti-Ti men en kortare Ti-O, vilket ger upphov till två olika densiteter för strukturerna [24]. Långt ifrån all bildad titandioxid faller dock in i dessa strukturer. Ytan på en titandioxidmaterial är generellt disorienterad och är benägen att bilda en 5-koordinatspyramid mellan närliggande titanatomer [25]. Strukturen som helhet är också sannolikt beroende av hur preparationen gått till samt vilken prekursor som används, och materialet kan skilja i densitet beroende på hur man gått till väga [26]. Oavsett enhetstrukturen så är nätverket som bildas av sammanslagning av enhetscellerna mycket formbart och bildar enkelt olika typer av strukturer redan på nanonivå [24].

Ett vanligt sätt att bilda titandioxid på är att använda sig av en prekursor för att sedan genom en reaktion reagera vidare till TiO_2 . De prekursorerna som är mest frekvent använda är titanklorid, TiCl_4 , eller olika typer av titanalkoxid, $\text{Ti}(\text{OR})_4$. Gemensamt för prekursorerna är att de reagerar med vatten, vilket gör att vatten ofta används som reagensmedel [27]. Reaktionsmekanismerna för prekursorerna med vatten följer nedan:





Efter att vatten initierat bildandet av titandioxid kan också en kondensationskedjereaktion ske [28].

3.6 Biocid

Biocid är ett samlingsnamn för kemiska ämnen som motverkar olika typer av mikroorganismer så som mögel och alger [29]. Biocider används inom flertalet industrier där påväxt av mikroorganismer kan vara ett problem. Effekter av mikroorganismer kan vara allt från nedbrytning av färgfilm genom påväxt till en livshotande kontaminering av farmaceutiska produkter och mat [1]. Då användningsområdet för biocider är brett finns det många olika biocider som är olika effektiva mot olika mikroorganismer. Produkter innehåller därför vanligtvis en blandning av biocider för att motverka ett flertal mikroorganismer. Toxiciteten hos biocider är dock kontroversiell då dess effekt inte endast påverkar de oönskade mikroorganismerna utan även kan påverka andra levande organismer [19]. På grund av sin toxicitet har därför många biocider förbjudits och det är enbart ett fåtal biocider som är tillåtna, och då i begränsade mängder [1].

4 Avgränsningar

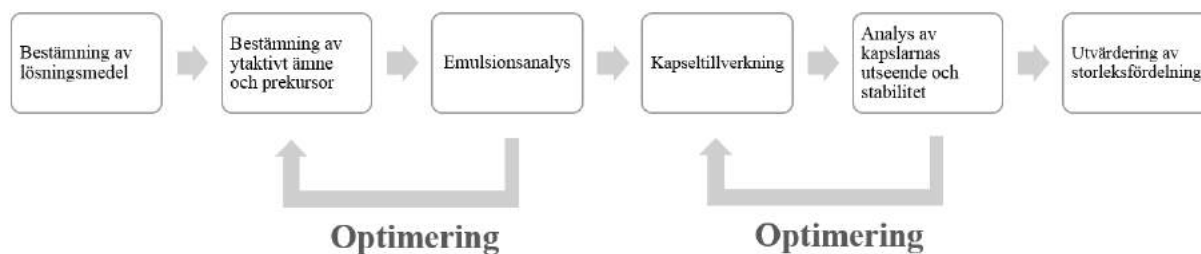
Detta arbete kommer att fokusera på att optimera en befintlig metod för tillverkning av mikrokapslar. Något som inte undersöks i detta projekt är vilket utbyte som metoden ger. Inte heller frisättningen av biocid från mikrokapslarna eller vilka biocider som är kompatibla med metoden undersöks. I projektet analyseras heller inte titandioxidskalets struktur. Mikrokapslarna tillverkas för en eventuell användning i målarfärg, men det kommer inte att undersökas hur mikrokapslarna förhåller sig i färgmediet eller i den slutliga färgfilmen.

5 Metod och genomförande

Metoden för framtagande av kapslar baseras på en metod från artikeln av Collins, Spickermann och Mann [8]. Där skapades mikrokapslar av titandioxid genom en lösningsmedelsburen emulsion med prekursorerna Ti(OEt)_4 som fick reagera med vatten. En fas med formamid och natriumdodekylsulfat (SDS) samt en fas med Ti(OEt)_4 och hexadekan homogeniserades med sonikator för att få en lösningsmedelsburen emulsion. Till emulsionen tillsattes sedan en blandning av vatten i formamid för att starta reaktionen med prekursorerna. Genom reaktionen bildades titandioxidskal i gränssytan mellan emulsionsdropparna och den kontinuerliga fasen.

I detta projekt optimerades ovan nämnda metod med avseende på både ingående substanser och mängder. Som oljefas användes hexadekan då det är använt i tidigare studier

[8] samt uppfyller de krav som ställts; oljefasen ska inte reagera med prekursor och ska lösa prekursor och biociden. Istället för en sonikator användes en kniv av modell *SilentCrusher M* som homogenisator, då den använts vid emulsionsbildning i tidigare studier [30]. Provet fick stå i rumstempererat vattenbad under homogeniseringen då den snabba rotationen av kniven ger upphov till värmeutveckling. Oljefasen droppades ner i den kontinuerliga fasen medan kniven kördes på 5000 varv per minut. För att optimera metoden genomfördes både litteraturstudier och laborativt arbete. Övergripande för litteraturstudierna som genomfördes är att databaserna ChemSpider, Knovel, Google Scholar, CHEMnetBASE, Access Science, SciFinder och Web of Science användes. För det laborativa arbetet användes olika tekniska hjälpmedel, vilka presenteras nedan. Tillvägagångssättet för hela projektet presenteras i Figur 1 samt beskrivs mer ingående i kommande avsnitt.



Figur 1: Metod för framtagning av kapslar. Först gjordes litteraturstudier och experiment för att hitta ett lämpligt lösningsmedel, och sedan ett ytaktivt ämne och en prekursor som passade med det valda lösningsmedlet. Av dessa substanser gjordes emulsioner som analyserades och en optimering gjordes för att bestämma det bästa ytaktiva ämnet. Därefter tillverkades kapslar utifrån den lösningsmedelsburna emulsionen med de valda substanserna. De tillverkade kapslarna studerades i mikroskop, och utifrån resultatet av mikroskopsundersökningarna optimerades kapseltillverkningen för att få bra form, stor andel hela kapslar och långvarig stabilitet på kapslarna. Till sist utvärderades de slutgiltiga kapslarna för att se storleksfördelning.

Innan optimeringen inleddes genomfördes ett försök med de substanser och mängder som användes i ursprungsmetoden. Detta för att kunna jämföra den optimerade metoden med den ursprungliga.

5.1 Tekniska hjälpmedel

Nedan följer en redovisning av tekniska hjälpmedel som användes i olika delar av projektet.

5.1.1 *SilentCrusherM*

SilentCrusherM är en homogenisator vilken användes för att skapa finfördelade emulsioner. Den använder sig av roterande metallblad, knivar, för att mixa olika substanser med varandra. Det verkande varvtalet för homogenisatorn ligger mellan 5000-20000 varv per minut. Ljudnivån är 35 dB [31].

5.1.2 *Axio Imager M2*

För att undersöka emulsioner och suspensioner användes ett ljusmikroskop av modellen *Axio Imager M2*, vilket är tillverkat av Zeiss. Mikroskopet kan polarisera ljus på olika sätt, och kan använda en rad skilda tekniker för att urskilja bilderna, så som Brightfield (BF), Differential interference contrast (DIC) och Darkfield (DF). Förstoringen på *Axio Imager M2* kan ändras i flera olika steg mellan 100x och 1000x [32].

5.1.3 *ImageJ*

ImageJ är ett bildbehandlingsprogram vilket användes för att utföra storleksmätningar på de tillverkade kapslarna. Detta genomförs genom att föra in en bild i programmet och förtydliga kontraster. Storleksmätningarna utförs antingen manuellt genom att göra mätningar på varje vald del eller automatisk genom att programmet kan känna igen färgskillnader i bilden. Därifrån kan en storleksfördelning av valda längder på bilden tas fram.

5.2 Bestämmande av polärt lösningsmedel

För att en emulsion skulle kunna bildas fanns ett antal krav på lösningsmedlet:

- Lösningsmedlet ska inte reagera med prekursorerna.
- Lösningsmedlet ska inte lösa prekursorerna.
- Lösningsmedlet ska vara vattenlösligt.
- Lösningsmedlet ska inte lösa oljan.
- Lösningsmedlet ska inte lösa biociden.

En litteraturstudie gjordes för att hitta ett antal lösningsmedel som skulle kunna uppfylla ovanstående kriterier. Framförallt undersöktes olika artiklar som täckte lösningsmedelsburna emulsioner för att se vilka polära lösningsmedel som använts istället för vatten i emulsioner.

De ämnen som stämde överens med de givna kriterierna testades sedan i laboratorium. Först testades om lösningsmedlen reagerade med två olika prekursorer genom att blanda 2,5 ml av respektive lösningsmedel med fem droppar prekursor, och sedan ytterligare sex droppar. Efter varje tillsats av prekursor studerades provet visuellt för att se om en fällning bildats. De lösningsmedel som gav en fällning alternativt inte gav fassetparation uteslöts från de följande försöken. De lösningsmedel som klarade det tidigare testet blandades med en större mängd prekursor för att se att de inte reagerade. Sedan blandades de aktuella lösningsmedlen även med vatten för att undersöka om de var lösbara. Även lösningsmedlets löslighet med hexadekan testades då det var den planerade oljefasen. 5 mm NMR-rör användes för att tydligt kunna se fassetparationer och fällningar. Det lösningsmedel som klarade testerna bäst valdes för fortsatta experiment.

5.3 Bestämmande av prekursor

En litteraturstudie gjordes för att hitta möjliga prekursorer. För att bestämma vilken prekursor som skulle användas behövdes information om prekursorernas löslighet respektive reaktivitet med lösningsmedlen. Detta testades genom att blanda 2,5 ml av det aktuella lösningsmedlet med ett antal droppar prekursor, enligt metoden för bestämmande av polärt lösningsmedel. Provet studerades visuellt för att se om prekursorerna hade löst sig i lösningsmedlet och om någon reaktion hade skett. Eftersökt prekursor ska lösa sig i hexadekan men inte i lösningsmedelsfasen, samt inte reagera med någon av substanserna. Därefter gjordes en emulsion för respektive prekursor, enligt metoden som presenteras i inledningen av metodavsnittet. De färdiga emulsionerna studerades i mikroskop för att undersöka eventuella skillnader. Den prekursor som gav bäst resultat i dessa tester valdes som prekursor i formuleringen.

5.4 Bestämmande av ytaktivt ämne

En litteraturstudie gjordes där målet var att hitta ett antal ytaktiva ämnen som kunde användas för att stabilisera den lösningsmedelsburna emulsionen. Krav på dessa var att de skulle vara lösliga i aktuellt lösningsmedel samt ge en långvarig stabilitet. För att sedan välja ut ett lämpligt ytaktivt ämne gjordes två olika typer av försök där stabiliteten hos olika emulsioner undersöktes.

I första försöket gjordes fyra emulsioner med framtaget lösningsmedel, hexadekan och olika ytaktiva ämnen. En vikt% ytaktivt ämne blandades med lösningsmedel och därefter tillsattes hexadekan. Blandningen skakades kraftigt så att en emulsion bildades och därefter ställdes emulsionen på magnetomrörning. Efter några timmar undersöktes emulsionerna visuellt för att avgöra vilket ämne som gav bäst stabilitet genom att se om någon fassparation hade inträffat.

I andra försöket jämfördes det ytaktiva ämnet som gav bäst stabilitet i första försöket samt tensiden SDS, vilket användes i den ursprungliga metoden [8], som substanser i varsin ny emulsion. Emulsionerna formulerades genom att först blanda lösningsmedel och det ytaktiva ämnet och därefter tillsätta en lösning av prekursor och hexadekan droppvis under inverkan av homogenisator. De bildade emulsionerna undersöktes med ljusmikroskop vid åtta givna tidpunkter och därefter jämfördes de med varandra. Detta gjordes för att avgöra vilken av emulsionerna som var mest stabil över tid.

5.5 Mängdvariation av utvalda ingående substanser i kapseltillverkningen

Efter att lämpligt lösningsmedel, prekursor samt ytaktivt ämne tagits fram undersöktes bästa metod för att tillverka kapslar, genom att variera ingående substanser och mängder. Som utgångspunkt användes metoden i artikeln av Collins, Spickermann och Mann [8] som nämnts tidigare. 25 g lösningsmedel blandades med varierad mängd ytaktivt ämne

och ställdes på omrörning för att skapa en homogen lösning. Under tiden förbereddes en lösning av 0,714 g prekursor och 1,786 g hexadekan vilken utgör den dispergerade fasen. En uppställning bestående av en rundkolv och en homogenisator av modell *SilentCrusher M* användes. För att hålla en konstant temperatur under homogeniseringen omslötts rundkollen av ett rumstempererat vattenbad.

Lösningsmedelsfasen tillsattes till rundkollen och under två minuter adderades hexadekanlösningen droppvis under inverkan av homogenisator. Homogenisatorn kördes därefter i ytterligare 60 minuter på 5000 varv per minut för att skapa en finfördelad emulsion. Sedan överfördes den färdiga emulsionen till en bägare och ställdes på magnetomrörning. Slutligen tillsattes droppvis under magnetomrörning en blandning av lösningsmedel och vatten i varierande förhållande. Detta för att starta reaktionen och bilda en suspension genom att prekursorerna positionerar sig närmast den kontinuerliga fasen och reagerar med vattenmolekyler till titandioxid. Titandioxiden omsluter emulsionsdropparna och utgör därmed ett fast skal. Denna metod utfördes för alla satser förutom sats 2, där emulsionen droppvis tillsattes till vatten.

5.5.1 Variation av mängd tillsatt vatten till emulsionen

Vid optimering av mängden vatten användes ovanstående metod, där mängden ytaktivt ämne som tillsattes vid bildandet av emulsionen valdes till 0,625 g. Mängden vatten och lösningsmedel som tillsattes till emulsionen varierades enligt Tabell 2.

Tabell 2: Mängd vatten och lösningsmedel för de olika försöken.

Satsnummer	1	2	3	4	5	6	7	8
Mängd vatten (g)	0,226	50	0,340	0,082	1,578	12,659	6,250	12,527
Mängd lösningsmedel (g)	12,5	0	12,5	12,0	12,5	0	12,4	6,268

Suspensionerna undersöktes sedan i mikroskop för att jämföra resultatet av kapseltillverkningen för de olika vattenmängderna. Detta för att kunna avgöra vilken mängd vatten som ger bäst resultat med avseende på hur stor andel av kapslarna som är hela.

5.5.2 Variation av mängd ytaktivt ämne i emulsionen

För undersökning av huruvida mängden ytaktivt ämne i emulsionen hade någon påverkan i tillverkningen av kapslar användes två olika mängder av de ytaktiva ämnet i två för övrigt lika satser, sats 1 och 9. I sats 1 användes 0,625 g ytaktivt ämne, vilket motsvarade mängden angivet i artikeln, och sats 9 hade dubbelt så stor mängd, alltså 1,25 g. Kapslarna undersöktes i ljusmikroskop och jämfördes för att undersöka om det fanns några tydliga skillnader.

5.6 Kapslarnas stabilitet i olika kontinuerliga faser

Kapslarnas stabilitet undersöktes i tre olika kontinuerliga faser; det valda lösningsmedlet, vatten samt en blandning av vatten och 5 vikts % ytaktivt ämne. Stabiliteten analyserades genom upprepade mikroskopsundersökningar över tid. För att kunna undersöka stabiliteten i de kontinuerliga faserna krävdes, för de två sistnämnda kontinuerliga faserna, att de bildade kapslarna särskiljdes från det valda lösningsmedlet. Detta gjordes genom att hälften av suspensionen centrifugerades med 2500 varv per minut under 30 minuter, varpå en kaka med kapslar bildades i toppen av centrifugeringsrören. Kakan avlägsnades från röret och överfördes till ett nytt rör där motsvarande mängd aktuell kontinuerlig fas tillfördes. Centrifugeringen upprepades sedan ytterligare två gånger och kakan adderades till en bägare med samma mängd vatten som centrifugerats bort och sattes sedan på magnetomrörning. På så vis avlägsnades lösningsmedlet och ersattes med annan vald kontinuerlig fas. Undersökningen genomfördes sedan genom att vid olika tillfällen ta prov från de olika suspensionerna. Proverna undersöktes i mikroskop och genom att jämföra bilderna gjordes en visuell överskådning över hur kapslarna behåller sin form, är hela och huruvida flockulering har uppkommit. De tidpunkter vid vilka satserna undersöktes i mikroskop presenteras i Tabell 3.

Tabell 3: Tidpunkter för stabilitetsundersökningar av olika satser.

Sats 1	Sats 3	Sats 7	Sats 8
0 dagar	0 dagar	0 dagar	0 dagar
4 dagar	2 dagar	7 dagar	8 dagar
6 dagar	22 dagar	27 dagar	14 dagar
26 dagar	-	-	23 dagar

5.7 Bestämning av kapslarnas storleksfördelning

För att bestämma storleksfördelning på de skapade mikrokapslarna användes bildbehandlingsprogrammet ImageJ. En bild som representerade satsernas utseende och storleksfördelning valdes ut, se Bilaga 6. Med programmet markerades diametrarna för 182 kapslar. Utifrån dessa mätningarna ritades sedan ett histogram över storleksfördelningen med hjälp av Excel.

6 Resultat

I detta avsnitt presenteras resultatet ifrån optimeringen av den ursprungliga metoden för tillverkning av mikrokapslar. Även resultatet från bestämningen av kapslarnas storleksfördelning presenteras nedan. En bild på resultatet från försöket som gjordes inledningsvis med substanser och mängder från ursprungsmetoden presenteras i Bilaga 1. Mikroskopsundersökningar visar att ett flertal kapslar med oregelbundna former bildas vid syntesen med ursprungsmängderna.

6.1 Bestämmande av polärt lösningsmedel

I litteraturstudien hittades ett antal lösningsmedel som skulle kunna användas för en lösningsmedelsburen emulsion. De lösningsmedel som undersöktes var ättiksyra, aceton, metanol, dimetylsulfoxid (DMSO) och formamid. Ättiksyra, aceton och metanol valdes för att testa olika typer av lösningsmedel: en syra, en keton samt en alkohol, för att jämföra om polariteten hos ämnet var en avgörande faktor. Även DMSO och formamid testades, då de är vanliga polära lösningsmedel och har tidigare använts för att skapa stabila lösningsmedelsburna emulsioner [15]. Resultatet från laborietesterna av de olika lösningsmedlen presenteras i Tabell 4 nedan.

Tabell 4: Resultat av undersökning om huruvida olika lösningsmedel reagerar med prekursorerna $Ti(OBu)_4$ och $Ti(OEt)_4$, samt deras löslighet med vatten. Tabellen visar om det bildades fällning eller fassetparation.

Lösningsmedel	Ättiksyra	Aceton	Metanol	DMSO	Formamid
Fällning med $Ti(OBu)_4$	Ja	Nej	Nej	Ja	Nej
Fassetparation med $Ti(OBu)_4$	-	Nej	-	-	Ja
Fällning med $Ti(OEt)_4$	Ja	Ja	Ja	Ja	Oklart
Fassetparation med $Ti(OEt)_4$	-	-	-	-	Ja
Fassetparation med vatten	-	-	-	-	Ja

DMSO och ättiksyra uteslöts direkt då det gav fällning med både titantertbutoxid, $Ti(OBu)_4$, och $Ti(OEt)_4$. Metanol gav först ett lovande resultat då det inte blev någon tydlig reaktion med $Ti(OBu)_4$. Dock bildades fällning med $Ti(OEt)_4$, och efter ytterligare litteraturstudier avbröts testerna för metanol. Detta då det framgick att lösningsmedlet inte var ett lämpligt alternativ för att göra emulsioner [15] på grund av svaga vätebindningar, se avsnitt 3.2.1. Efter att aceton blandats med $Ti(OBu)_4$ visade den på någon form av reaktion då blandningen blev grunlig och fick en gulaktig färg med tiden. Vidare, vid blandning av aceton och $Ti(OEt)_4$, visades en tydlig fällning. Därför uteslöts även detta lösningsmedlet. Som det framgår i Tabell 4 var formamid det bästa alternativet då det uppfyllde de krav som ställts. Formamid varken reagerade med eller löste $Ti(OBu)_4$, och det var lösligt med vatten. Blandning mellan formamid och $Ti(OEt)_4$ gav en trögflytande lösning men inte en självklar fällning, alltså ett svårtolkat resultat. Dessa resultat sammanvägt med att formamid är olösligt i hexadekan, medförde att formamid användes som lösningsmedel vid kapseltillverkningen.

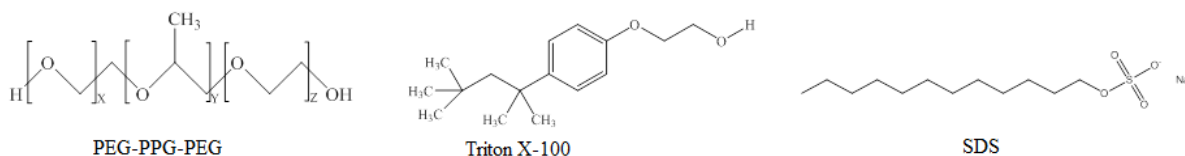
6.2 Bestämmande av prekursor

Efter litteraturstudien valdes att undersöka två olika prekursorer, nämligen $Ti(OBu)_4$ och $Ti(OEt)_4$, då de har använts i tidigare studier för att tillverka titandioxidmikrokapslar [8]. En tredje prekursor, $TiCl_4$, uteslöts då korrosiva biprodukter bildas vid reaktionen med vatten [33].

För att undersöka vilken av prekursorerna som var mest lämplig undersöktes emulsioner. Emulsionen som bildades med $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ höll inte en tillräcklig kvalitet, utan bestod till synes enbart av större kluster av material som såg ut att vara av fast karaktär. Detta gjorde att $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ uteslöts som möjlig prekursor för kapseltillverkning. Emulsionen som bildades med $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ hade väl definierade emulsionsdroppar och den var helt fri från flockulering. Eftersom det var sådana egenskaper som efterfrågades valdes $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ som prekursor i kapseltillverkningen. Bilder från mikroskopsundersökningen presenteras i Bilaga 2.

6.3 Bestämmande av ytaktivt ämne

Genom en litteraturstudie hittades ett antal ytaktiva ämnen som uppfyllde de krav som ställts. Utifrån dessa valdes sedan tre ut, vilka alla gett lovande resultat i tidigare studier med lösningsmedelsburna emulsioner [15], för att vidare undersöka deras förmåga att stabilisera den önskade emulsionen. De ytaktiva ämnena som testades var Triton X-100 och PEG-PPG-PEG med två olika molekylvikter: $2900 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ samt $14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Dessutom undersöktes tensiden SDS, som är frekvent använd i liknande studier [5] [8]. I Figur 2 presenteras strukturformel för de undersökta ytaktiva ämnena.



Figur 2: Strukturformel för de undersökta ytaktiva ämnena.

Resultat från det första stabilitetstestet av olika ytaktiva ämnen redovisas i Tabell 5.

Tabell 5: Resultat av stabilitetstest för ytaktiva ämnen. De ytaktiva ämnena blandades med formamid och hexadekan och genom tillsatts av mekanisk energi bildades emulsioner. Emulsionerna undersöktes vid två olika tidpunkter.

Ämne	Fasseparation (3 h)	Fasseparation (72 h)
Triton X-100	Ja	Ja
SDS	Ja	Ja
PEG-PPG-PEG $2900 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Nej	Ja
PEG-PPG-PEG $14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Nej	Nej

Som visas i Tabell 5 är stabiliteten för emulsionerna med de olika ytaktiva ämnena varierande. Tensiden Triton X-100 började nästan omedelbart fassettera efter att emulsionen har placerats på magnetomrörning och var fullt fassetterad efter några timmar. Samma händelseförlopp inträffade för tensiden SDS. Den ytaktiva polymeren PEG-PPG-PEG

med den låga molekylvikten ($M=2900 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) började bli synligt fasseparerad efter några timmar och var fullt fasseparerad vid andra undersökningen efter 72 timmar. PEG-PPG-PEG med den höga molekylvikten ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) var mest stabil av de ytaktiva ämnena som undersöktes och var inte helt fasseparerad ens efter 72 timmar. Den valdes därför ut för att tillsammans med SDS undersökas i nästa försök, där emulsioner skapades med homogenisator. Trots att SDS inte var stabil över tid var det av intresse att undersöka denna vidare då den har använts i artikeln från Collins, Spickermann och Mann [8] för att skapa mikrokapslar.

Mellan emulsionerna skapade med tensiden SDS respektive den ytaktiva polymeren PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) märktes en markant skillnad i stabilitet. Emulsionen som bildades med SDS visade ett bra resultat direkt efter formuleringen, med symmetriska, sfäriska emulsionsdroppar där sfärerna är åtskilda i formamidlösningen. En viss flockulering och oregelbundenhet på emulsionsdropparna kunde observeras redan efter tio minuter, och båda fenomenen ökade mer efter hand. Efter en timme började även vissa av emulsionsdropparna bli större och bilda stora hydrofoba domäner i kontinuerliga fasen. Resultaten från mikroskopsundersökningen antyder att fasseparation sker i blandningen och det sker i ett snabbt förlopp. Bilderna för förloppet presenteras i Bilaga 3, Figur 4.

Emulsionen med PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) var mycket stabil, och under de tre timmar som undersökningen pågick var förändringen hos emulsionen minimal. De bildade emulsionsdropparna var, likt de som bildades med SDS som ytaktivt ämne, symmetriskt sfäriska i sin utformning och uppdelade jämnt i lösningsmedlet. Under försöket uppkom ingen synlig förändring av symmetrin på dropparna över tid, och ingen flockulering uppkom under de 4,5 timmar som försöket pågick. Bilderna för förloppet presenteras i Bilaga 3, Figur 5. Utifrån resultaten i detta försök används PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) som ytaktivt ämne för att vidare stabilisera emulsionen.

6.4 Mängdvariation av utvalda ingående substanser i kapseltillverkningen

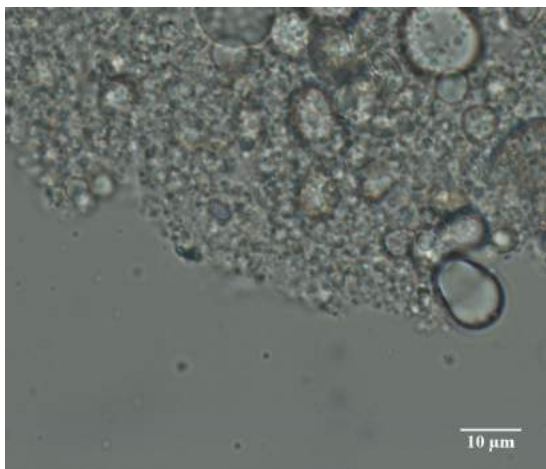
Resultatet från de upprepade försöken med variation av mängden PEG-PPG-PEG respektive mängden vatten i förhållande till formamid presenteras nedan.

6.4.1 Variation av mängd tillsatt vatten till emulsionen

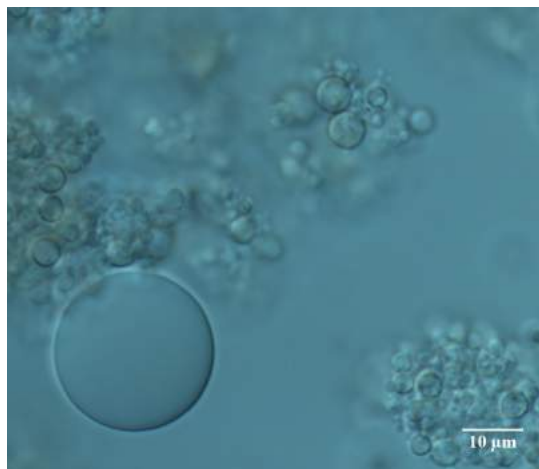
Vattenmängden varierades mellan försöken enligt Tabell 2. Resultaten delas in i tillsats av rent vatten respektive tillsats av vatten och formamid och presenteras i kommande avsnitt. I kommande avsnitt presenteras ett urval av bilder men alla bilder visas i Bilaga 4.

6.4.1.1 Tillsats av rent vatten till emulsionen

I sats 2 och 6 användes en mängd rent vatten för att starta reaktionen istället för en blandning av formamid och vatten. I sats 2 tillsattes emulsionen till en bägare med rent vatten, medans det i sats 6 tillsattes rent vatten till emulsionen droppvis. Resultaten från sats 2 och 6 visar att om rent vatten används vid bildandet av kapslar blir delar av oljan inte inkapslad utan bildar istället emulsionsdroppar i suspensionen. De kapslar som bildades var klustrade och till viss del trasiga. Figur 3 visar den misslyckade kapseltillverkningen för sats 2 där en del oljedroppar syns i suspensionen. Av de kapslar som bildades var ett antal trasiga. I sats 6, se Figur 4, syns stora droppar som troligtvis består av olja, vilket tyder på en misslyckad kapseltillverkning. Den TiO_2 som bildats är aggregerad.



Figur 3: Bilden visar sats 2 direkt efter tillverkning, där kapslar är suspenderade i formamid. I bilden syns en del oljedroppar i suspensionen samt få hela kapslar, vilka är flockulerade.



Figur 4: Bilden visar sats 6 direkt efter tillverkning, där kapslar är suspenderade i formamid. I bilden syns flockulerade kapslar samt stora droppar som troligtvis består av olja.

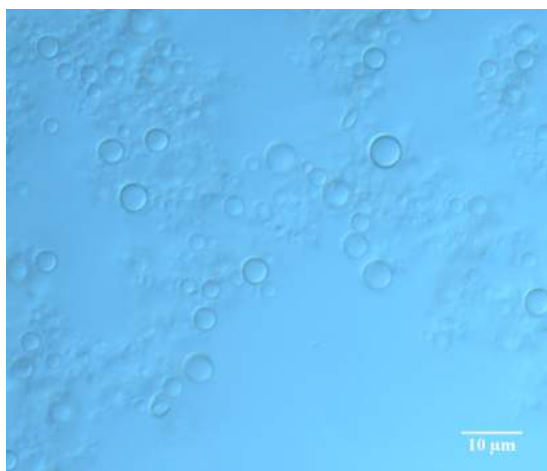
6.4.1.2 Tillsats av vatten och formamid till emulsionen

I satserna 1, 3, 4, 5, 7 och 8 tillsattes en blandning av olika mängder vatten och formamid, se Tabell 2. Sats 1 visar hela kapslar av varierande storlek, vilka är flockulerade i stor utsträckning. Ett antal asymmetriska objekt syns, vilka troligtvis består av kapselmateriäl. Ett liknande resultat observeras för sats 3 och 4. Sats 5 i sin tur innehåller också kapslar av varierande storlek, med ett antal objekt av asymmetrisk karaktär. Kapslarna är flockulerade i stor utsträckning även här. Ett avvikande resultat observeras för sats 7, vilken uppvisar ett större objekt av till synes fast material. Sats 8 uppvisar ett stort antal kapslar vilka är flockulerade. Det syns inga tydliga kapselfragment i någon större utsträckning i någon av satserna.

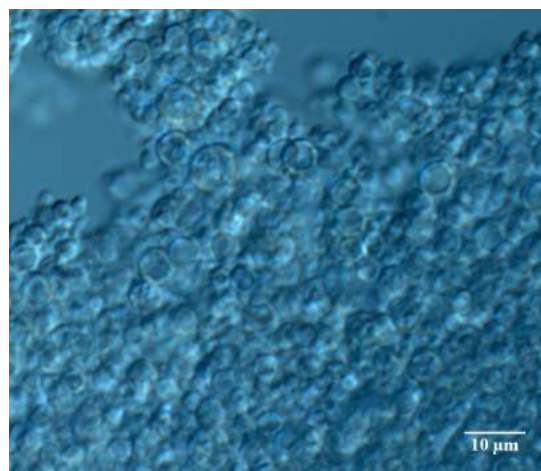
Gemensamt för alla de suspensioner som gjordes med en blandning av formamid och vatten är alltså att kapslarna är av en varierande storlek där merparten är hela. Ett

mindre antal asymmetriska objekt syns i alla bilder förutom den för sats 7, vilka troligtvis består av kapselmateriäl. I sats 7 syns ett större sjök av materiäl. Flockulering har även inträffat till viss grad i alla suspensionerna över tid, oberoende av vattenmängd.

En skillnad som observerats vid jämförelse mellan sats 4 och 8, alltså satsen med lägst respektive högst mängd vatten, är att en trend av till synes fler kapslar visas vid ökad mängd vatten. Sats 4 innehåller färre kapslar än vad sats 8 gör, se Figurerna 5 och 13. Vid vidare undersökning av satserna i ordning av ökande vattenmängd observeras att den största skillnaden i antalet kapslar visar sig mellan sats 3 och sats 5. Sats 5, 7 och 8 visar därefter likvärdiga mängder kapslar.



Figur 5: Bilden visar kapslar från sats 4 direkt efter tillverkning, suspenderade i formamid.



Figur 6: Bilden visar kapslar från sats 8 direkt efter tillverkning, suspenderade i formamid.

6.4.2 Variation av mängd ytaktivt ämne i emulsionen

Resultaten ifrån sats 1 och sats 9 jämfördes för att avgöra om en variation av mängden tillsatt PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) i emulsionen gav någon skillnad vid kapseltillverkningen. Bilderna från mikroskopsundersökningen direkt efter kapseltillverkningen visar på ett mycket likvärdigt resultat. Båda satserna innehåller kapslar av varierande storlek där större delen är hela. Kapslarna är även flockulerade i likvärdig utsträckning för de båda satserna. Utifrån detta avgjordes att mängden PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) i emulsionen inte spelar en avgörande roll. Ett försök med mindre mängd ytaktivt ämne har inte gjorts. Bilder från försöket presenteras i Bilaga 5.

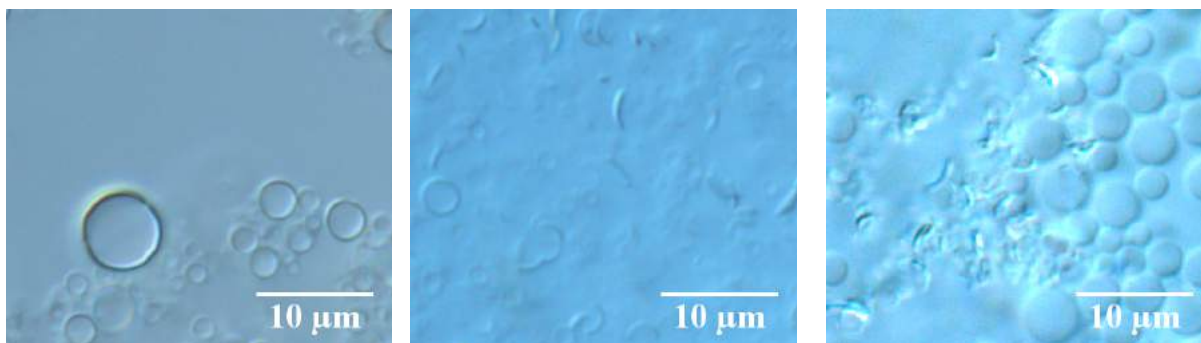
6.5 Kapslarnas stabilitet i olika kontinuerliga faser

Hållbarheten hos kapslarna undersöktes i tre olika kontinuerliga faser: formamid, vatten samt en lösning av vatten och PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$). Resultatet från undersökningar som gjordes i mikroskop vid olika tillfällena presenteras nedan. De sats som

studerades var sats 1, 3, 7 samt 8, se Tabell 3. För sats 1, 3 och 7 undersöktes hur stabiliteten ser ut i formamid respektive vatten och för sats 8 undersöktes hur stabiliteten ser ut i en blandning av vatten och PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{g}{mol}$).

6.5.1 Formamid som kontinuerlig fas i suspensionen

Nedan illustreras händelseförloppet för hur mikrokapslarna från sats 3 förändras med tiden då de är suspenderade i formamid. Figur 7 visar hur kapslarna suspenderade i formamid såg ut direkt efter tillverkning, Figur 8 visar kapslarna två dagar efter tillverkning och Figur 9 efter 22 dagar. Det blev en stor förändring under de första två dagarna. Undersökningen direkt efter tillverkning visar hela kapslar medans det efter två dagar visar i princip enbart trasigt kapselmateriel och dispergerad olja. Efter ytterligare 20 dagar syns ett liknande tillstånd, med en stor mängd trasigt kapselmateriel samt dispergerad olja.



Figur 7: Bilden visar sats 3 direkt efter tillverkningen, med formamid som kontinuerlig fas. Flertalet av kapslarna är hela men något flockulerade.

Figur 8: Bilden visar sats 3 två dagar efter tillverkningen, med formamid som kontinuerlig fas. Få kapslar är hela, och istället syns mycket trasigt kapselmateriel.

Figur 9: Bilden visar sats 3 22 dagar efter tillverkningen, med formamid som kontinuerlig fas. Inga hela kapslar syns, utan istället trasigt kapselmateriel och oljedroppar.

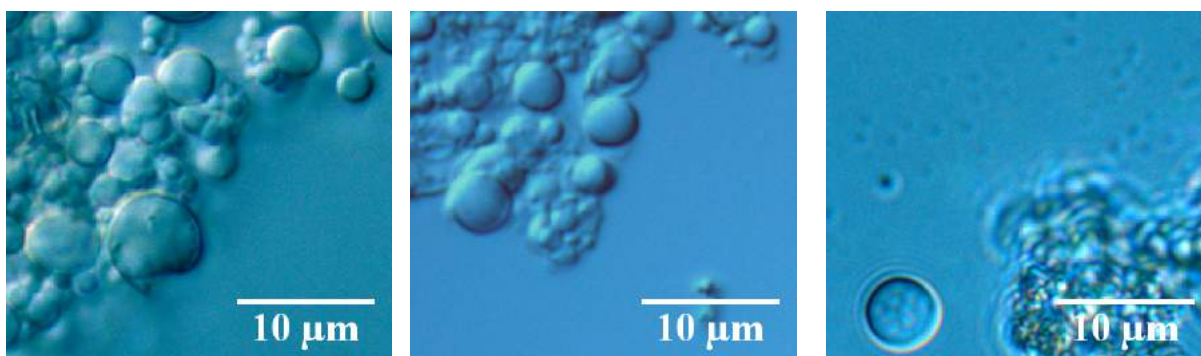
Även i sats 1 visas en tydlig instabilitet hos kapslarna i formamid över tid. Efter fyra dagar har ett fåtal kapslar gått sönder så att kapselfragment syns, men i övrigt är det hela kapslar. Ingen flockulering har heller inträffat. Efter ytterligare två dagar syns dock en stor mängd trasiga kapslar samt en emulsion av sfäriska droppar vilka kan bestå av olja. Det tyder på att kapslarna inte håller sig stabila i formamid mer än några dagar. Resultatet ifrån undersökningen 26 dagar efter tillverkningen av satsen visar en emulsion av olja i formamid där kapselfragment är suspenderade i den kontinuerliga fasen. Näst intill inga hela kapslar syns. Bilder för satsen presenteras i Bilaga 6, Figur 8.

Då sats 7 studerades sju dagar efter tillverkning syntes större andel trasiga kapslar då tydliga kapselfragment bildats. Det tyder på att kapslarna inte är stabila över tid, vilket överensstämmer med undersökningsresultatet från sats 1 och 3. Efter ytterligare 20 dagar syns ett liknande resultat, där en emulsion av olja i vatten har uppkommit med

suspenderat kapselmaterial och näst intill inga hela kapslar. Bilderna presenteras i Bilaga 6, Figur 13.

6.5.2 Vatten som kontinuerlig fas i suspensionen

Nedan redogörs för hur kapslarna från sats 3 förändras med tiden, då den kontinuerliga fasen är vatten. Figur 10 visar hur kapslarna såg ut direkt efter tillverkning, Figur 11 visar kapslarna två dagar efter tillverkning och Figur 12 efter 22 dagar. Under de två första dagarna sker ingen större förändring. En liten del kapslar har deformerats men i övrigt är resultatet oförändrat med en hög grad av flockulering. Efter 22 dagar från formuleringen visar resultatet att större objekt har bildats, vilka har en något ojämn struktur. Tillsammans med dessa finns de flockulerat kapselmaterial.



Figur 10: Bilden visar sats 3 direkt efter tillverkningen, med vatten som kontinuerlig fas. Flertalet av kapslarna är hela men flockulerade.

Figur 11: Bilden visar sats 3 två dagar efter tillverkningen, med vatten som kontinuerlig fas. Flertalet av kapslarna är hela men flockulerade.

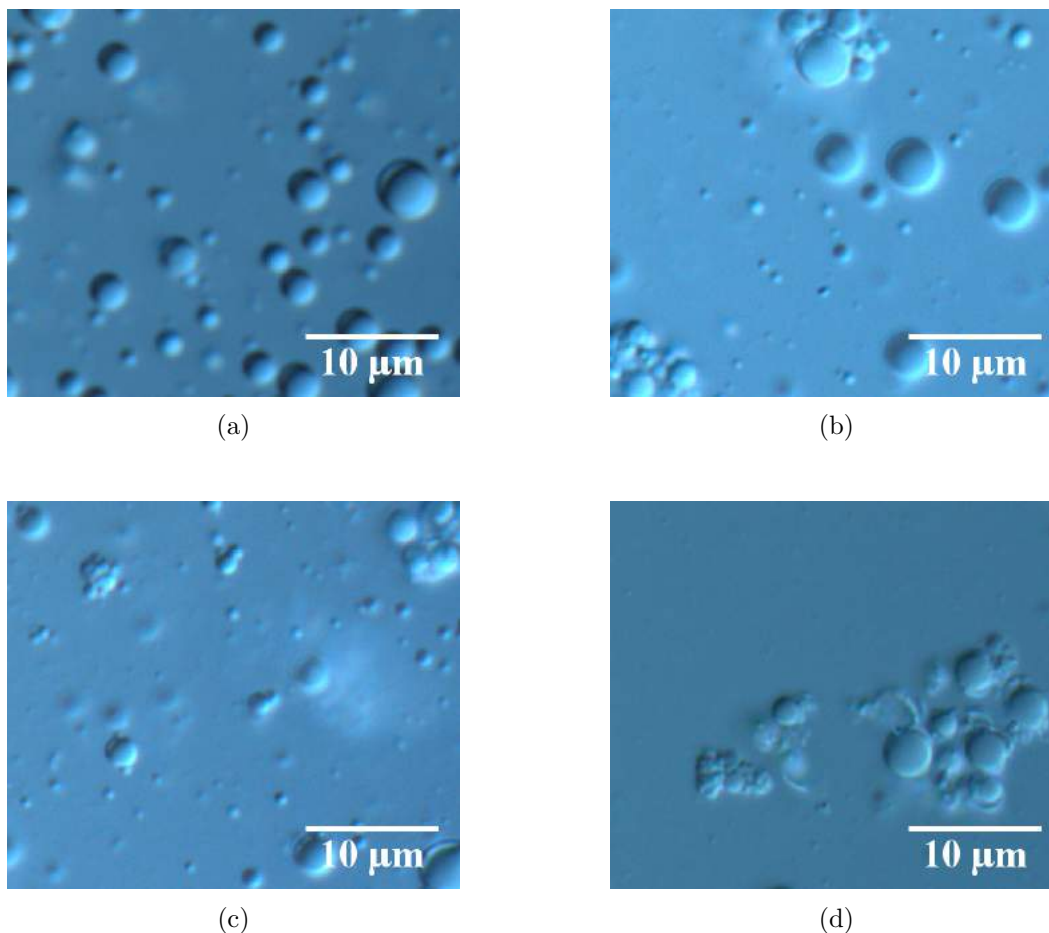
Figur 12: Bilden visar sats 3 22 dagar efter tillverkningen, med vatten som kontinuerlig fas. I bilden syns flockulerat kapselmaterial och ett större objekt med ojämn struktur.

Precis som för sats 3 visar undersökning av sats 1, där kapslarna är suspenderade i vatten, ett annat händelseförlopp än det för motsvarande sats i formamid. Efter fyra dagar är kapslarna hela men de har flockulerat och bildat större aggregat. Efter ytterligare två dagar i vatten visar undersökningens resultat likande det för sats 3 efter 22 dagar, med större objekt med en ojämn struktur samt flockulerat kapslematerial. Efter 26 dagar finns det i princip inga hela kapslar kvar. Det som syns är istället kluster av kapselmaterial. Bilderna visas i Bilaga 6, Figur 9.

Sats 7 visar fortfarande en bra stabilitet efter sju dagar från tillverkning där i princip alla kapslar är hela. De har flockulerat till viss del men en del är fortfarande friliggande kapslar. Efter ytterligare 20 dagar visar undersökningen att satsen innehåller friliggande kapslar av en mindre storlek än tidigare. Utöver dessa finns ett antal små aggregat av både hela kapslar av varierande storlek och trasigt kapselmaterial. Bilder från förloppet presenteras i Bilaga 6, Figur 14.

6.5.3 Vatten och PEG-PPG-PEG som kontinuerlig fas i suspensionen

Stabiliteten för mikrokapslarna suspenderade i PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) och vatten undersöktes för sats 8 direkt efter tillverkning och även 8, 14 och 23 dagar efter tillverkningen. Direkt efter kapseltillverkningen och 8 dagar senare syns hela kapslar som inte är flockulerade, se Figur 13 (a) och (b). Efter 14 dagar syns fortfarande hela kapslar men en liten del av kapslarna är flockulerade, se Figur 13 (c). Även 23 dagar efter kapseltillverkningen är en stor del av kapslarna fortfarande hela, men har flockulerat mer. Det syns även en del trasigt kapselmateriäl i bilden, se Figur 13 (d).

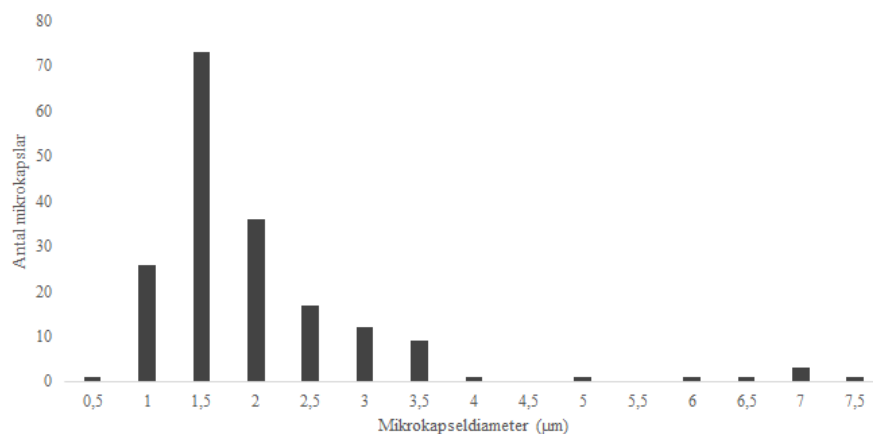


Figur 13: Bilden visar händelseförloppet för hur sats 8 förändras med tiden då mikrokapslarna är suspenderade i vatten och PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$). I (a) visas kapslarna direkt efter tillverkning, i (b) 8 dagar efter tillverkning, i (c) 14 dagar efter tillverkning och i (d) 23 dagar efter tillverkning. Under de första 14 dagarna är kapslarna hela, men flockulerar med tiden. Efter 23 dagar är en stor del av kapslarna fortfarande hela, men har flockulerat mer.

6.6 Bestämning av kapslarnas storleksfördelning

Resultatet av storleksfördelning för sats 4 presenteras i ett histogram, se Figur 14. Majoriteten av mikrokapslarna är inom diameterintervallet 1-3,5 µm. Storleksfördelningen visar

en tendens på lognormalfördelning. Bilden som storleksfördelningen är gjord på visas i Bilaga 7.



Figur 14: Histogram över storleksfördelningen för en bild från sats 7

7 Diskussion

Metoden för att skapa kapslar diskuteras i följande avsnitt. Valet av lösningsmedel, prekursor och ytaktivt ämne samt konsekvenserna av dessa val för kapseltillverkningen analyseras. Dessutom avgörs huruvida de tillverkade kapslarna är stabila eller inte under en längre tid. Det är även meningsfullt att diskutera de antaganden som gjorts från resultatet, utvärdera den laborativa arbetsgången samt att bedöma lämplighet för användning av de tillverkade mikrokapslarna.

7.1 Diskussion av resultat

Undersökningarna av lösningsmedel visade att formamid var det bästa alternativet, trots att det inte är helt klarlagt om det till viss del reagerar med prekursorerna eller inte. Vid kontakt med $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ sker det någon typ av reaktion, men jämfört med övriga tester är reaktionen inte lika tydlig då det inte bildas någon tydlig fast fällning. I den metod som projektet utgår ifrån används formamid som lösningsmedel, och där anges att formamid är kompatibel med övriga substanser. Därför valdes formamid trots detta otydliga resultat.

De satser som har tillverkats med formamid har visat lovande resultat då hela kapslar har bildats med liten del övrigt fast material. Det indikerar att formamid har fungerat som kontinuerlig fas vid formulering. Däremot ger det otydliga resultatet gällande reaktionen med $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ som nämndes ovan en osäkerhet. Det finns en möjlighet att kapslarna skulle vara mer solida eller ha en bättre stabilitet om ett annat lösningsmedel användes. Dock har möjligheten att hitta ett alternativt lösningsmedel visat sig vara begränsad då

prekursorn är reaktiv med många olika typer av lösningsmedel. Vidare innebär metoden som användes för att välja lösningsmedel en viss osäkerhet då resultatet endast grundar sig på visuella iakttagelser. De visuella effekter som visas är dock tydliga i form av fällning, vilket i många fall inte kräver ytterligare undersökningar.

Att välja titandioxid som kapselmateriale är på många sätt ett lämpligt val. Titandioxid är det mest förekommande pigmentet i målarfärg, vilket gör att risken är liten att kapslarna skulle förändra målarfärgens fysikaliska egenskaper. Det är också ett material som används mycket inom nanoteknik, vilket gör att det finns kunskap om att utformningen av kapslar är möjlig och hur materialet beter sig.

Det finns dock en del problem vid själva skapandet av kapselmaterialet. De prekursorer som användes vid formulering av kapslar är mycket reaktiva med vatten. Därför har ett antal försiktighetsåtgärder tillämpats i metoden, bland annat att tillsluta kolven med parafilm under tiden som homogenisatorn verkar. Det finns däremot många tillfällen där vattenånga i luften kan komma i kontakt med prekursorerna och därför bilda titandioxid, vilket inte skulle bilda kapslar utan istället formera sig på andra sätt. Det ger en osäkerhet i alla resultat, och det kan vara en förklaring till det sjök av material som syns i sats 7.

Ett annat problem är att $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ antyds ge någon typ av reaktion med formamid, vilket nämntes ovan. Detta borde leda till att en del av $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ reagerar till fast material redan innan emulsionen hunnits bildas, vilket skulle ge ett lägre utbyte. Emulsionsbildningarna som görs med $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ger dock sfäriska emulsionsdroppar utan att ge sken av något fast material, och de satser som görs ger alla till en början en bild av att vara bra bildade kapslar och ytterst lite osymmetri. Den möjliga reaktionen som sker mellan $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ och formamid verkar därför inte ha en större betydelse för själva bildandet av kapslar.

Att använda $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ som prekursor fungerade inte, trots att den inte reagerade med formamid. Emulsionen bildade inte alls fina symmetriska droppar, utan mikroskopsundersökningen ger en bild av att någon typ av reaktion skett redan under emulsionsbildandet. Ett oväntat resultat, som skulle kunna skett av någon oförsiktighet med att luft kommit in i processen som nämnts ovan. Försöket har dock upprepats och gett liknande resultat, vilket gör att det tyder på att vattenångan inte har någon inverkan på resultatet. Fortsatta studier med $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ kan ändå anses lämpligt.

Undersökningar av ytaktiva ämnen visade att en emulsion stabiliserad av SDS fassetterade förhållandevis fort vilket kan bero på att en tensid har för hög dynamik för att stanna i gränssiktet. En instabil emulsion hade troligtvis inte gett lika små och fina kapslar då emulsionsdropparna hade koagulerat innan övergång till suspension. Däremot bedömdes några timmars emulsionsstabilitet vara tillräckligt eftersom syntessteget från emulsion till suspension sker kort därefter. Det gjorde att PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) valdes som ytaktivt ämne i den optimerade metoden, då dess stabilitet bedömdes vara

tillräckligt bra. Vid bestämmandet av lämpligt ytaktivt ämne gjordes bedömningar utifrån visuella iakttagelser, vilka bedömdes vara tillräckligt noggranna för att ligga till grund för resultatet. Det hade dock varit fördelaktigt med kompletterande undersökningar för att styrka resultaten.

Tillsats av rent vatten fungerade inte vid kapseltillverkningen, då ofullständiga kapslar bildades. Detta kan bero på att suspensionsbildningen gick för fort, för vid ökad vattenmängd kommer prekursorerna vid ytan av emulsionsdropparna vara i mer frekvent kontakt med vatten och reaktionen ske snabbare. Eftersom det märktes tidigt att rent vatten inte gav ett lovande resultat blev optimeringen istället en fråga om hur mycket vatten tillsammans med formamid som skulle tillsättas.

Vid tillsats av en blandning av formamid och vatten syntes en tydlig trend av ett ökande antal kapslar med ökad mängd vatten. Detta är ett oväntat resultat då vatten är i överskott och antalet kapslar inte borde påverkas. Tillsatsen av formamid och vatten som adderas till emulsionen har inte varit konstant, vilket gör det mer svåranalyserat. Mängden blandning har dock ökat med ökad vattenmängd, vilket borde leda till en mer utspädd suspension och minskat antal kapslar vid analysering, som är motsatsen till vad som observerats.

Utöver trenden med ökande antal kapslar vid ökad mängd tillsatt vatten, syntes en trend av ökad flockulering i takt med att antalet kapslar ökade. I övrigt syntes inga andra större skillnader mellan de olika satserna. Då andelen trasiga kapslar var ungefär lika stor och det i övrigt inte syntes några tydliga skillnader, gav det en svårighet att hitta en optimal vattenmängd. Dock ansågs ett stort antal kapslar vara positivt och därför valdes viktsförhållandet 2:1 mellan vatten och formamid vara det för projektet optimala förhållandet.

För att underlätta optimeringen av vattenmängden kunde ytterligare satser tillverkas, där mängden vatten varierar i mindre steg. Genom att även undersöka satser med både lägre och högre mängd vatten än de som redan undersökts skulle en tydligare bild av hur vattenmängden påverkar resultatet kunna tas fram. I nuläget har inga specifika gränser observerats utan enbart generella trender för varierad vattenmängd. Då ett stort antal kapslar som är väl utspridda är önskvärt, är den övre gränsen för vattenmängden den mest relevanta. Effekten av större antal kapslar förblir att risken för flockuleringen ökar vilket är något som måste tas med i beaktning då optimal vattenmängd bestäms.

Vid undersökningarna av de olika satserna observerades ett avvikande resultat för sats 7 direkt efter tillverkning. Resultatet visade ett större sjok av troligt kapselmateriale. Dock är det troligtvis en ren slump att det endast syns i sats 7, då interna skillnader mellan prov och inom satsen kan ge upphov till avvikande resultat. Det skulle betyda att liknande objekt finns i övriga satser, men de är inte representerade på bild. Det kan även bero på att vattenånga i luften har kommit i kontakt med prekursorerna vid formulering av sats 7, vilket nämnades tidigare, eller genom annan oaktksamhet.

Vid variation av mängden ytaktivt ämne i emulsionen pekade resultatet på att halten ytaktivt ämne inte påverkar antalet bildade kapslar eller dess fördelning nämnvärt. Bilderna ifrån sats 1 och sats 6 innehåller ett stort antal hela kapslar med en liknande storleksfördelning. Det visar att den mindre mängden ytaktivt ämne räckte för att stabilisera emulsionen tillräckligt bra för att kapslar ska ha möjlighet att bildas. För att ytterligare analysera betydelsen av mängden ytaktivt ämne hade det varit lämpligt att undersöka ännu mindre mängd ytaktivt ämne i formuleringen.

Vid undersökning av stabiliteten hos kapslarna i vatten visade sats 1 och 3 ett händelseförlopp där större objekt med en till synes ojämn struktur bildats, vilket skulle kunna vara fast material. Kapslar av den storleken hade inte observerats i de tidigare undersökningarna av satserna. En förklaring till detta skulle kunna vara att kapslarna på något sätt sväller eller växer. Efter ytterligare tid försvinner dessa och istället syns enbart kluster av kapselmateriel, vilket skulle kunna indikera att de deformeras och bryts upp.

Händelseförloppet för sats 7 i vatten skiljer sig ifrån sats 1 och 3 som diskuterades ovan. Undersökningen visar att de större kapslarna som finns i satsen efter sju dagar inte finns kvar efter 27 dagar, medans de små partiklarna, vilka ser ut att vara kapslar, förblir intakta. Undersökningen som gjordes 27 dagar efter tillverkning visar därför ett lovande resultat då större delen av kapslarna inom det önskade storleksintervallet förblivit intakta. De är inte heller flockulerade i någon högre grad. Att de stora kapslarna försvinner är dock ett oväntat resultat, och det är oklart varför detta fenomen uppkommer.

I formamid visas en tydlig instabilitet där kapslarna deformeras redan efter ett antal dagar, vilket skiljer sig ifrån händelseförloppen i vatten. I formamid syns tidigt större kapselfragment, kapslarna ser alltså ut att brytas upp efter kort tid. Den stora skillnaden mellan vatten och formamid kan bero på att stabiliteten för en emulsion i vatten generellt är bättre.

I en blandning av vatten och PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) som kontinuerlig fas håller sig kapslarna mer stabila över tid. Kapslarna behåller sin form och lite flockulering syns efter två veckors tid. Att kapslarna håller sin form och inte flockulerar och går sönder kan bero på att det ytaktiva ämnet stabiliserar suspensionen. Ersättandet formamid med PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) och vatten efter bildandet av suspension kan alltså vara en eventuell lösning på stabilitetsproblemet, dock krävs ytterligare undersökningar. För att hitta ett optimum för tillsats av ytaktiv polymer borde undersökningar med varierande mängd PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) utföras.

Stabilitetsundersökningarna indikerar på att kapslarna inte håller sig stabila i formamid eller vatten över längre tid men i PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) och vatten som kontinuerlig fas erhålls en bättre stabilitet. För att få en bättre jämförelse skulle dock fler och mer regelbundna tidpunkter för undersökning samt undersökning av fler sats

behövts, då det skulle vara lättare att säga hur stor skillnad det är mellan alternativen. Det skulle troligen även vara lättare att uppskatta hur destabiliseringsförloppet ser ut i de olika kontinuerliga faserna. Det kan även vara av intresse att undersöka andra ytaktiva polymerer i den kontinuerliga fasen för att se hur det påverkar stabiliteten.

Generellt för projektet är att mikroskopsundersökningar genomförts för en stor del av optimeringsstegen. En osäkerhet kring mikroskopsundersökningarna är att olika filter har använts i mikroskopet, vilket försvårar jämförelse. Detta berodde på att det fanns en oerfarenhet i mikroskopianvändningen inledningsvis i projektet. De slutsatser som dras ifrån mikroskopsundersökningarna bygger på visuella iakttagelser och jämförelser med tidigare bilder. Proverna var även i vissa fall utspädda olika mycket vilket försvårade den visuella jämförelsen. Resultatet grundar sig även på en provtagning per sats, där fokus ligger på en representerande bild per sats. Det ger en bra överblick men visar inte på interna skillnader som kan finnas i satsen. Suspensionerna har stått på magnetomrörning från tillverkning och tills vidare, vilket minimerar risken för de interna skillnaderna. Det hade varit bra att undersöka fler prover med mikroskop och göra fler generella iakttagelser utöver att ta bilder.

Från undersökningarna kring storleksfördelningen av mikrokapslar kunde det observeras att större delen av kapslarna hamnar inom det önskade storleksområdet som var ett par mikrometer. Detta var önskvärt då kapslarna kommer vara tillräckligt stora för att de inte ska diffundera ut ur färgfilmen, men samtidigt inte så stora att de stör färgfilmen. Troligen är storleken justerbar genom varierad tid och effekt som homogenisatorn är aktiv med vid tillverkningen av emulsionen. Detta testades dock aldrig då önskad storlek uppnåddes med utgångsinställningarna.

Sammanfattningsvis, för att optimera den befintliga metoden för formulering av mikrokapslar med ett titandioxidskal har ett antal substanser och koncentrationer ändrats. Den för projektet optimerade metoden, motsvarande sats 8, använde formamid som polärt lösningsmedel och PEG-PPG-PEG ($M=14600\frac{g}{mol}$) som ytaktivt ämne. Den dispergerade fasen bestod av en blandning av hexadekan och $Ti(OEt)_4$. Tillsatts av en stor mängd rent vatten till emulsionen utslöts tidigt, och då optimerades ett förhållande mellan vatten och formamid. Då det till synes ger ett större antal kapslar med en större vattenmängd, användes ett förhållande på 2:1 mellan vatten och formamid. De tillverkade kapslarna bör vidare vara suspenderade i en blandning av vatten och ytaktivt ämne för att behålla sin stabilitet.

Tillverkning med den optimerade metoden ger förbättringar jämfört med den ursprungliga. Konsekvenserna av ändrat ytaktivt ämne har medfört en markant skillnad i stabilitet hos emulsionen. Satsen som gjordes utifrån ursprungsmetoden centrifugerades inte, och undersöktes inte heller över tid, vilket försvårar jämförelse. Dock visar resultatet från ursprungsmetoden att det bildas ett antal kapslar med oregelbunden form, medans det i den optimerade metoden erhöles ett stort antal hela, sfäriska kapslar med en smal stor-

leksfördelning.

7.2 Framtidsutsikter

För att ytterligare optimera kapseltillverkningen kan fler undersökningar genomföras där mängden vatten tillsatt till emulsionen varieras i mindre steg. Då skulle ett högre utbyte kunna erhållas. Utöver detta borde vidare undersökningar göras för att uppnå en jämnare storleksfördelning.

Vidare undersökningar av stabiliteten i olika kontinuerliga faser är något som i framtiden behöver genomföras då det i resultatet har uppkommit en del oklarheter. Undersökningarna i vatten har visat på olika fenomen som inte har kunnat förklaras. Då stabiliteten hos kapslarna är viktig för vidare användning behöver därför ytterligare studier göras för att helt klarlägga vilka effekter som påverkar kapslarna i de olika medierna, och då framför allt i vatten. Detta eftersom de flesta målarfärger är vattenbaserade. Ersättandet av formamid med PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) och vatten efter bildandet av suspension kan vara en eventuell lösning på stabilitetsproblemet. Ytterligare undersökningar med varierade mängder PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) kan utföras för att optimera metoden. Det kan även vara av intresse att undersöka andra ytaktiva polymerer i metoden för att se hur det påverkar stabiliteten.

Projektets avgränsningar lämnar områden orörda vilka har hög relevans för det slutliga syftet hos projektet, att formulera mikrokapslar vilka kan användas i en färgfilm för att ge en kontrollerad frisättning av biocid. En analys av titandioxidskalets struktur är intressant, då stukturens utformning kan ha en betydelse för kapslarnas stabilitet över tid. En frisättningsstudie är nödvändig för att se hur väl mikrokapslarna kapslar in biocider och hur frisättningen i färgfilmen skulle se ut. En sådan undersökning är en förutsättning för att slutligen kunna tillämpa mikrokapslarna. Ytterligare viktiga undersökningar är att studera hur mikrokapslarna förhåller sig till färgmediet och dess olika komponenter. Det är även viktigt att se hur mikrokapslarna agerar i den slutliga färgfilmen. Vilka biocider som är kompatibla med de bildade mikrokapslarna bör även analyseras. Alla dessa undersökningar skulle tillsammans ligga till grund för en slutlig användning av mikrokapslar i målarfärg.

Om fortsatta undersökningar skulle ge positiva resultat och visa på en kontrollerad frisättning samt att mikrokapslarna är kompatibla med färgmediet, finns potential att mikrokapslarna kan tillämpas i målarfärg. Då skulle samma mängd biocid som används idag kunna skydda färgfilmen under en längre tid, vilket leder till en minskad användning av biocid.

8 Slutsats

I detta projektet optimerades en metod för tillverkning av titandioxidmikrokapslar utifrån en artikel av Collins, Spickermann och Mann [8]. Jämfört med den ursprungliga metoden är den optimerade en förbättring, där det ytaktiva ämnet och den kontinuerliga fasen i suspensionen har ändrats till PEG-PPG-PEG ($M=14600\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) respektive vatten med PEG-PPG-PEG ($M=14600\frac{\text{g}}{\text{mol}}$). Även mängden vatten i förhållande till formamid som tillsätts till emulsionen har modifierats till ett viktsförhållande på 2:1. Med den optimerade metoden erhöles en hög andel hela kapslar med en lämplig storleksfördelning. Dessutom uppnåddes en förbättring av stabilitet över tid med den optimerade kontinuerliga fasen i suspensionen, men då stabiliteten är väsentlig bör detta undersökas ytterligare.

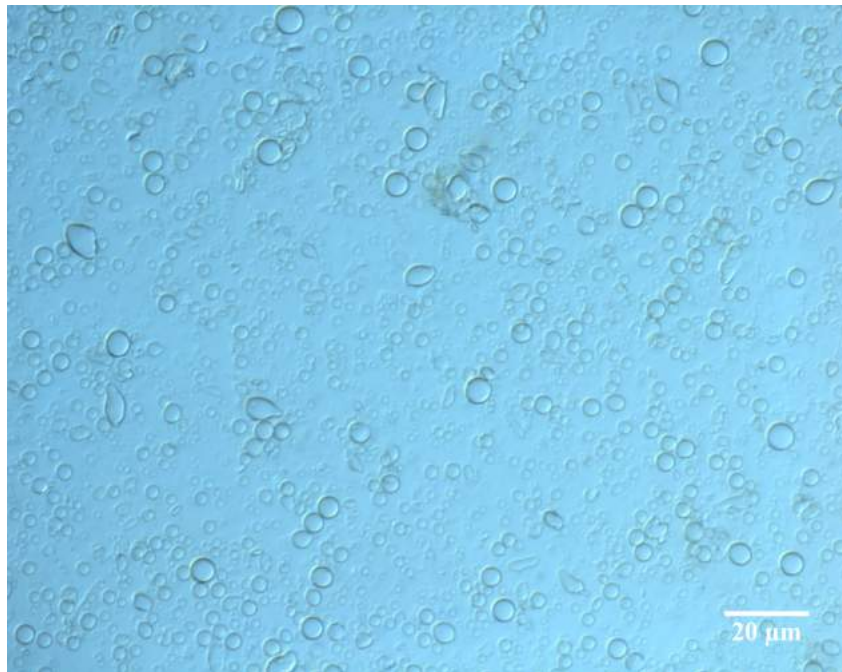
Referenser

- [1] Kaisa Soirinsuo, Elina Kähkönen JK, Nordström K. Feasibility of Active Ingredient (AI) development for new biocides in the EU. *Journal of business chemistry*. 2009; Available from: <http://www.businesschemistry.org/article/?article=25>.
- [2] Bergek J. *Experimental Design and Evaluation of Biocide Release from Microcapsules*. Chalmers University of Technology; 2014.
- [3] ECHA. *Understanding BPR - ECHA*; Available from: <http://echa.europa.eu/regulations/biocidal-products-regulation/understanding-bprhttp://echa.europa.eu/regulations/biocidal-products-regulation/understanding-bpr>.
- [4] Lambourne R, Strivens TA. *Paint and Surface Coatings - Theory and Practice (2nd Edition)*. Woodhead Publishing; 1999. Available from: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpSCTPE03/viewerType:toc/root_{_}slug:paint-surface-coatings/url_{_}slug:kt005C7061.
- [5] Andersson Trojer M, Nordstierna L, Bergek J, Blanck H, Holmberg K, Nydén M. Use of microcapsules as controlled release devices for coatings. *Advances in colloid and interface science*. 2015 aug;222:18–43. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614001985>.
- [6] Bergek J, Elgh B, Andersson Trojer M, Nordstierna L. manuscript;.
- [7] Chen X, Mao SS. Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2006;6:906–925.
- [8] Collins AM, Spickermann C, Mann S. Synthesis of titania hollow microspheres using non-aqueous emulsions. *Journal of Materials Chemistry*. 2003;13(5):1112–1114.
- [9] Holmberg K, Jönsson B, Kronberg B, Lindman B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2002; Available from: rushim.ru/books/polimers/surfactants-and-polymers-in-aqueous-solution.pdf.
- [10] Holmberg K. *Yt- och kolloidkemi*. Gothenburg: Chalmers university of technology; 2007.
- [11] Schramm LL. *Surface tension*. AccessScience. 2014; Available from: <http://www.accessscience.com/content/surface-tension/671200>.
- [12] Ross S. *Foam*. AccessScience. 2014; Available from: <http://www.accessscience.com/content/foam/265200>.

- [13] Slomkowski S, Alemán JV, Gilbert RG, Hess M, Horie K, Jones RG, et al. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry*. 2011 jan;83(12):2229–2259. Available from: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2011.83.issue-12/pac-rec-10-06-03/pac-rec-10-06-03.xml{#}.Vyd5qVwb3K0.mendeley>.
- [14] Schramm LL. Emulsion. *AccessScience*. 2014; Available from: www.accessscience.com/content/emulsion/231100.
- [15] Imhof A, Pine DJ. Stability of nonaqueous emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997;192(2):368–374.
- [16] Matijevic E. Colloid. *AccessScience*. 2014; Available from: <http://dx.doi.org/10.1036/1097-8542.149100>.
- [17] Michelle L C. Copolymer. *AccessScience*. 2014; Available from: <http://www.accessscience.com/content/copolymer/160850{#}160850s005>.
- [18] Schramm LL. Surfactant. *AccessScience*. 2014; Available from: <http://www.accessscience.com/content/surfactant/671350>.
- [19] Tadros T. Ostwald Ri. In: Tadros T, editor. *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2013. p. 820. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20665-8{ }124>.
- [20] Weir A, Westerhoff P, Fabricius L, Hristovski K, von Goetz N. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environmental science & technology*. 2012 mar;46(4):2242–50. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es204168d{#}.VvuIpgzU7AY.mendeley>.
- [21] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003 jan;48(5-8):53–229. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902001000>.
- [22] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000 jun;1(1):1–21. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556700000022>.
- [23] Wang X, Li Z, Shi J, Yu Y. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanowires, nanorods, and nanobelts. *Chemical reviews*. 2014 oct;114(19):9346–84. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr400633s{#}.VyiEIZTq3Cw.mendeley>.
- [24] Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*. 2007 jul;107(7):2891–959. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr0500535{#}.VvuM-G3xEqs.mendeley>.

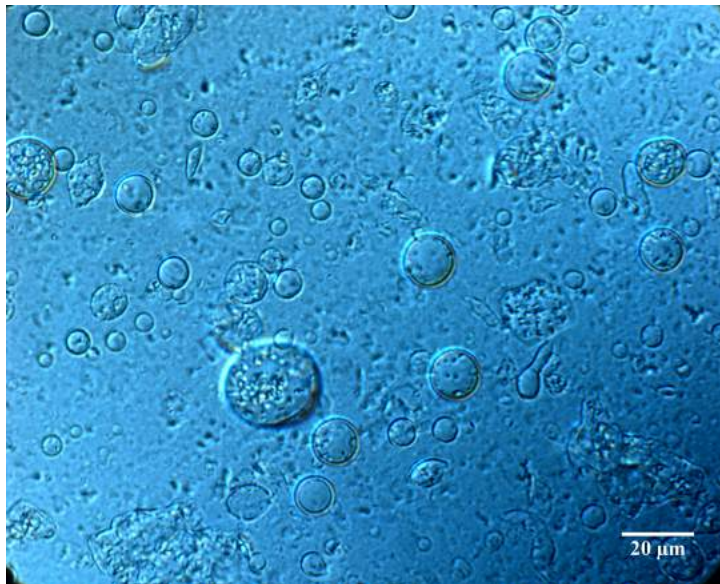
- [25] Chen LX, Rajh T, Jäger W, Nedeljkovic J, Thurnauer MC. X-ray absorption reveals surface structure of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of synchrotron radiation*. 1999 may;6(Pt 3):445–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1107/S090904959801591X{#}.VxoCevCFcK8.mendeley>.
- [26] Qian X, Qin D, Song Q, Bai Y, Li T, Tang X, et al. Surface photovoltage spectra and photoelectrochemical properties of semiconductor-sensitized nanostructured TiO₂ electrodes. *Thin Solid Films*. 2001 apr;385(1-2):152–161. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609001007714>.
- [27] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W. Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites. *Advanced Materials*. 2009 jun;21(21):2233–2239. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200802738/abstract>.
- [28] Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. 1988 jan;18(4):259–341. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079678688900052>.
- [29] Paulus W. *Microbiocides for the protection of materials*; 1993.
- [30] Bergek J, Andersson Trojer M, Uhr H, Nordstierna L. Controlled release of a micro-encapsulated arduous semi-hydrophobic active from coatings: Superhydrophilic polyelectrolyte shells as globally rate-determining barriers. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society*. 2016 mar;225:31–9. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365916300165>.
- [31] ScilentCrusher M. Heidelberg Instruments GmbH & Co. KG; 2012.
- [32] Axio Imager 2. Jena, Germany: Carl Zeiss MicroImaging GmbH;. Available from: [http://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/891098B9675D5CE2C1257DF60035A176/{\protect\T1\textdollar}FILE/60-2-0037{_\]e.pdf](http://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/891098B9675D5CE2C1257DF60035A176/{\protect\T1\textdollar}FILE/60-2-0037{_]e.pdf).
- [33] Ritala M, Leskela M, Niinisto L, Haussalo P. Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films. *Chemistry of Materials*. 1993 aug;5(8):1174–1181. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00032a023{#}.Vz10gG00DSk.mendeley>.

A Bilaga 1 - Ursprungsmetod

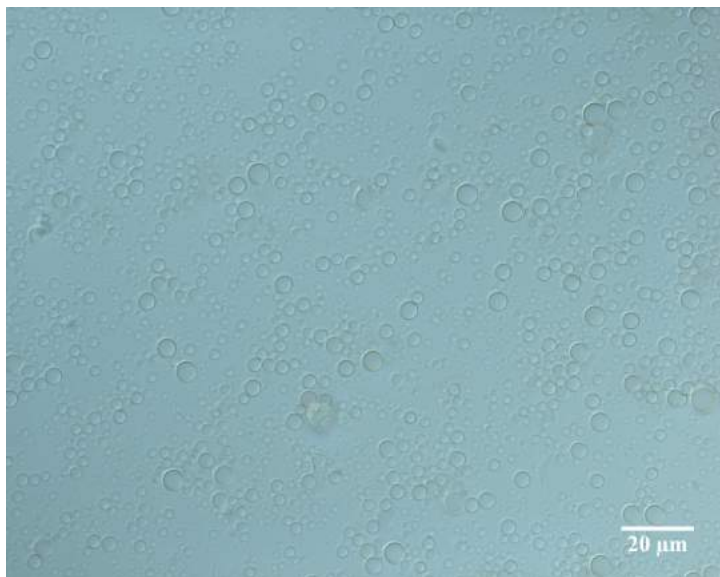


Figur 1: Resultat av en replikering av ursprungsmetoden [8] direkt efter tillverkning. Den kontinuerliga fasen är formamid. Bilden visar ett stort antal hela kapslar, vilka är något flockulerade. Det finns även ett antal kapslar med ojäm form.

B Bilaga 2 - Emulsioner för undersökning av prekursorer

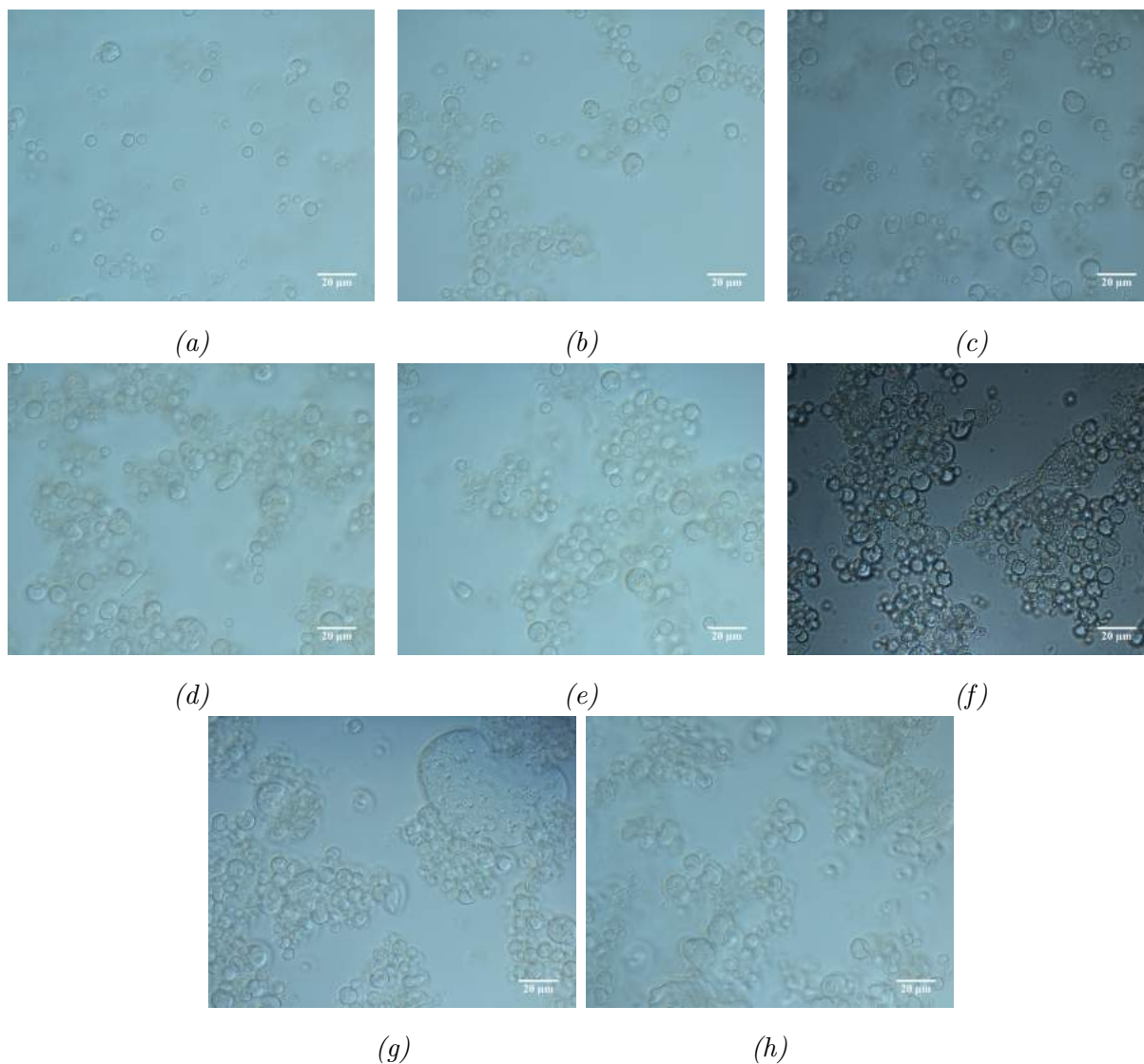


Figur 2: Resultat av emulsionsbildande med $Ti(OBu)_4$. Bilden visar en mängd osymmetriska objekt av till synes fast karaktär, och inga emulsionsdroppar.

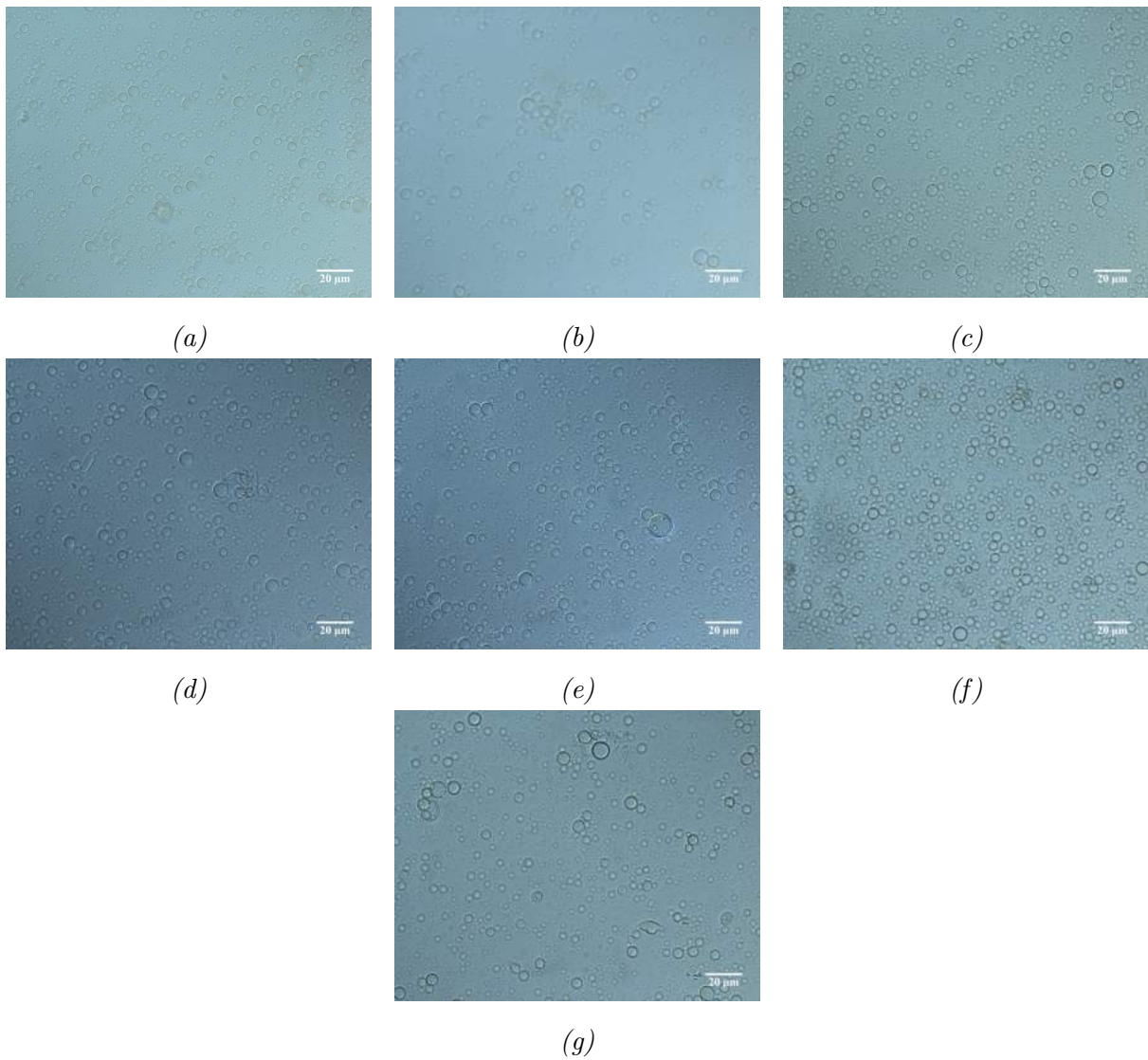


Figur 3: Resultat av emulsionsbildande med $Ti(OEt)_4$. Bilden visar enbart symmetriska emulsionsdroppar.

C Bilaga 3 - Stabilitetsundersökning av emulsioner.

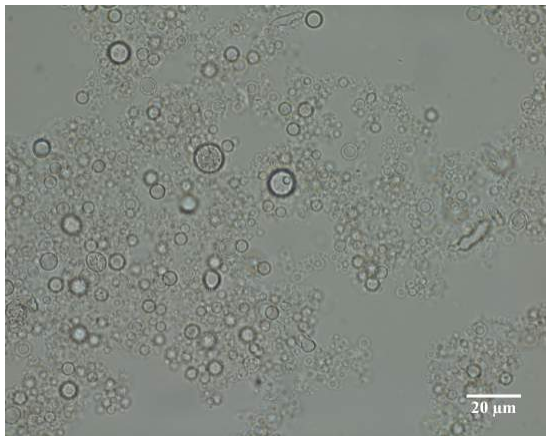


Figur 4: Resultat av stabilitetsundersökning av emulsion med SDS som ytaktivt ämne. Bilderna kommer i tidsordning där (a) är direkt efter bildad emulsion, (b) är efter 10 minuter, (c) efter 30 minuter, (d) efter 1 timme, (e) efter 1,5 timmar, (f) efter 2,5 timmar, (g) efter 3,5 timmar och (h) efter 4,5 timmar. Bilderna visar att flockulering uppkommer redan efter 10 minuter, och ökar med tiden. Efter 4,5 timmar finns större ansamlingar av olja tillsammans med kluster av mindre emulsionsdroppar.

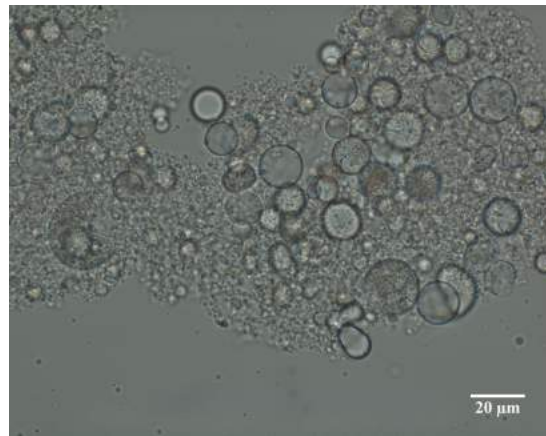


Figur 5: Resultatet av stabilitetsundersökningen av emulsion med PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{g}{mol}$) som ytaktivt ämne. Bilderna kommer i tidsordning där (a) är efter 10 minuter, (b) efter 30 minuter, (c) efter 1 timme, (d) efter 2 timmar, (e) efter 2,5 timmar, (f) efter 3,5 timmar och (g) efter 4,5 timmar. Bilderna visar att ingen större flockulering uppkommer ens efter 4,5 timmar.

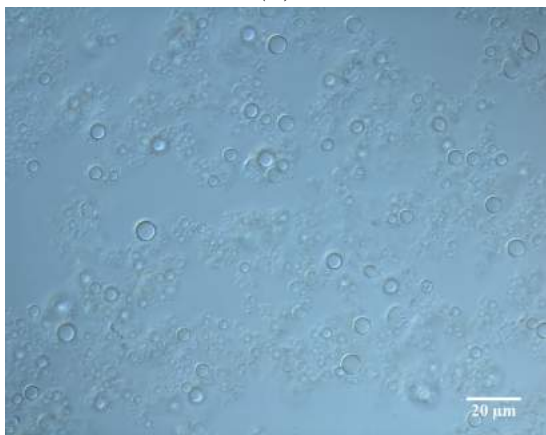
D Bilaga 4 - Variation av mängd vatten vid kapse- loptimering.



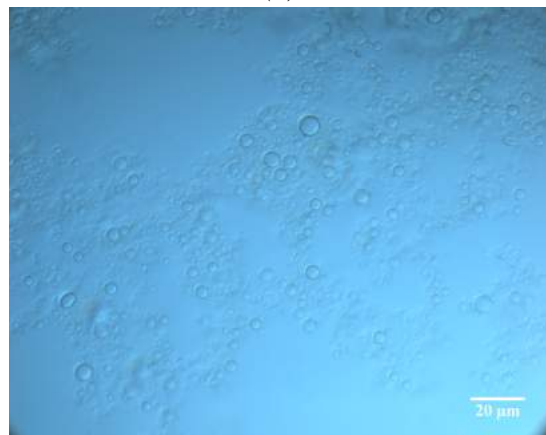
(a)



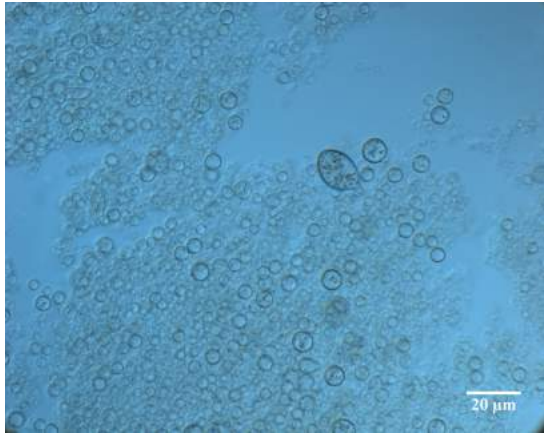
(b)



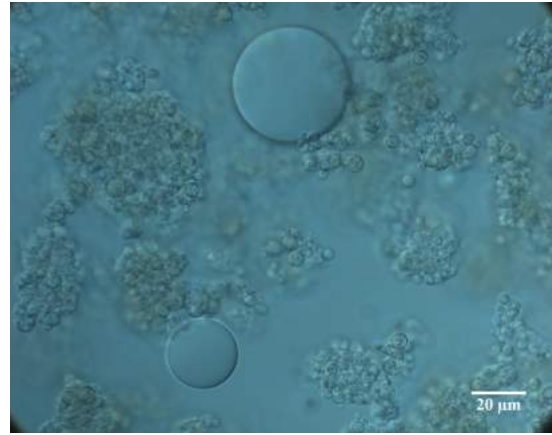
(c)



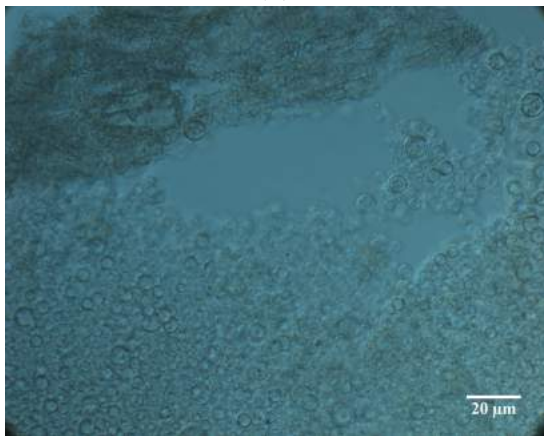
(d)



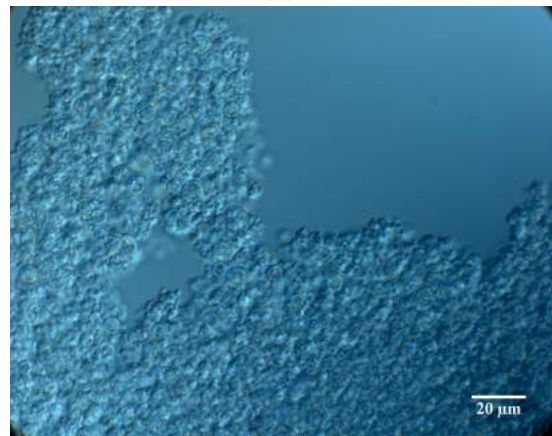
(e)



(f)



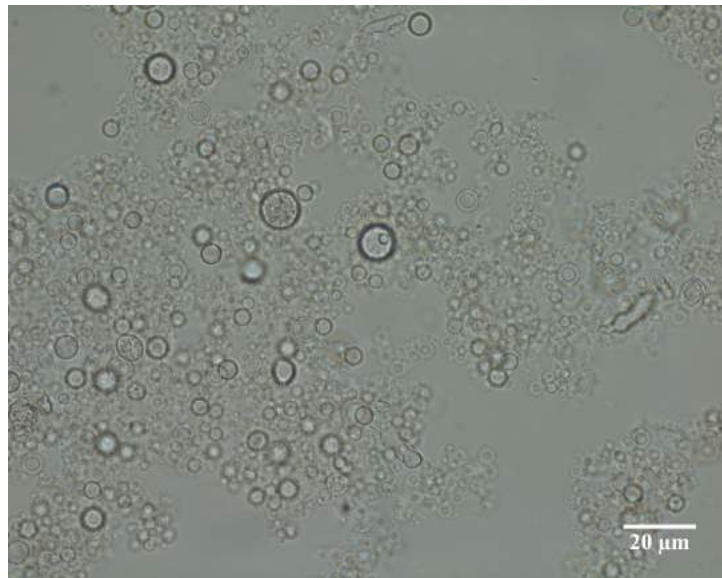
(g)



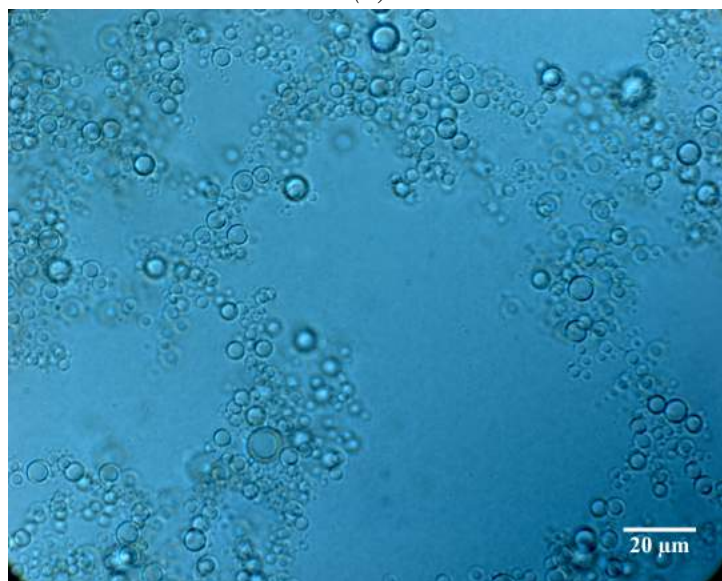
(h)

Figur 6: Resultat av kapseltillverkning med olika mängd tillsats av formamid och vatten, där bilderna är tagna i samband med tillverkningen. Bilderna presenteras i satsordning, där (a) är sats 1, (b) sats 2, (c) sats 3, (d) sats 4, (e) sats 5, (f) sats 6, (g) sats 7 och (h) sats 8. Bild (a) visar en mängd kapslar, vilka är flockulerade till viss del. Bild (b) visar oljedroppar samt flockulerat kapselmaterial. Bild (c) visar en mängd kapslar, vilka är flockulerade till viss del. Bild (d) visar en mängd kapslar, vilka är flockulerade. Bild (e) visar en stor mängd kapslar, vilka är flockulerade till hög grad. Bild (f) visar stora oljedroppar samt flockulerat kapselmaterial. Bild (g) visar en stor mängd kapslar, vilka är mycket flockulerade, samt ett större sjok av kapselmaterial. Bild (h) en stor mängd kapslar, vilka är mycket flockulerade.

**E Bilaga 5 - Variation av mängd PEG-PPG-PEG
($M=14600 \frac{g}{mol}$) vid kapseloptimering.**



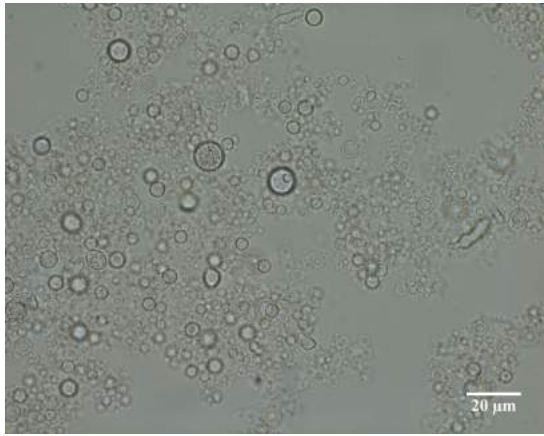
(a)



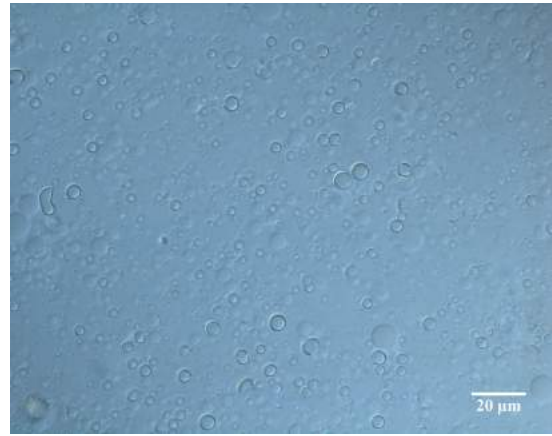
(b)

Figur 7: Resultat av kapseltillverkning med olika mängd PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{g}{mol}$). Bild (a) presenterar sats 1 och (b) sats 9. Båda bilderna visar ett antal kapslar, vilka är flockulerade.

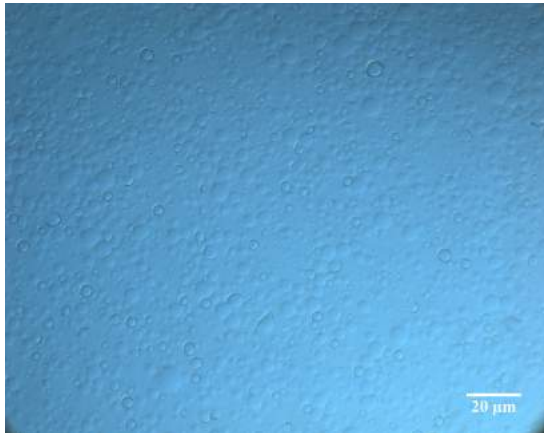
F Bilaga 6 - Undersökning av stabilitet i olika kontinuerliga faser.



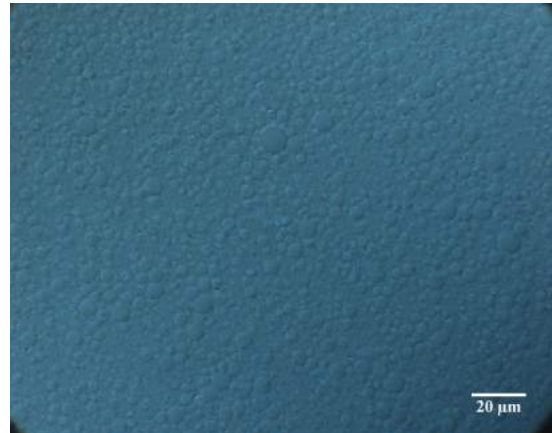
(a)



(b)

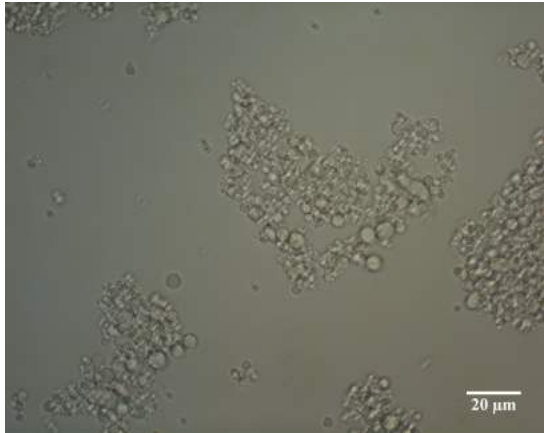


(c)

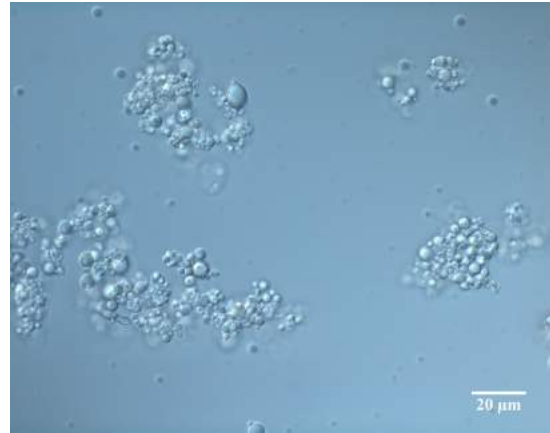


(d)

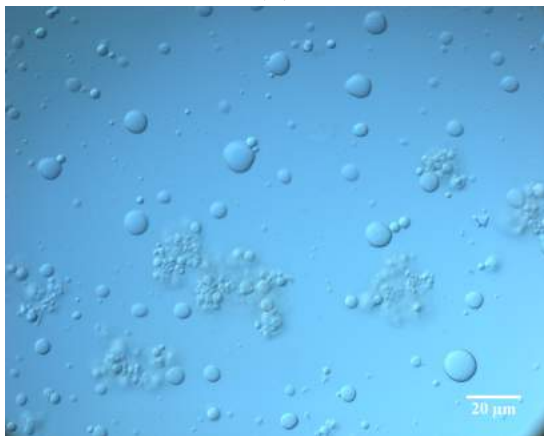
Figur 8: Resultat av stabilitetsundersökning av sats 1 i formamid som kontinuerlig fas. Bilderna är tagna med tidsintervall, där (a) är tagen vid tillverkning, (b) efter fyra dagar, (c) efter sex dagar och (d) efter 26 dagar. Bild (a) visar en mängd kapslar, vilka är flockulerade. Bild (b) visar hela kapslar, vilka är flockulerade till viss del, samt en mängd trasigt kapselmateriel. Bild (c) visar till största del oljedroppar, samt ett fåtal kapslar. Bild (d) visar i princip enbart oljedroppar.



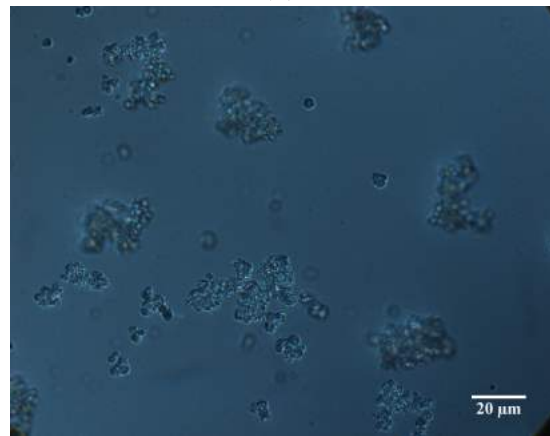
(a)



(b)

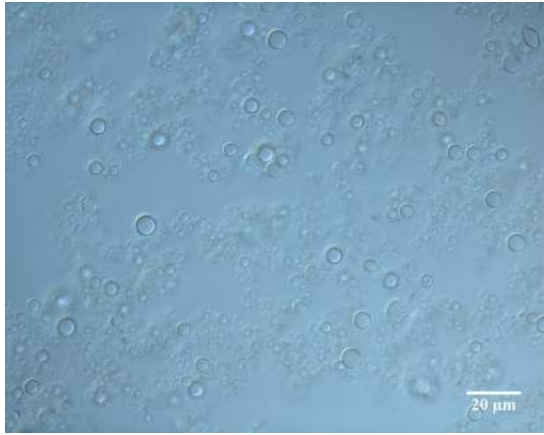


(c)

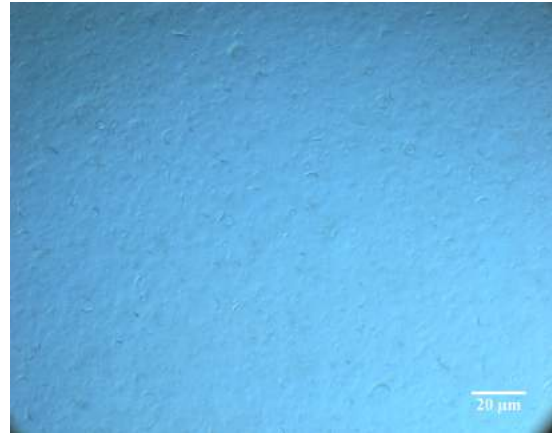


(d)

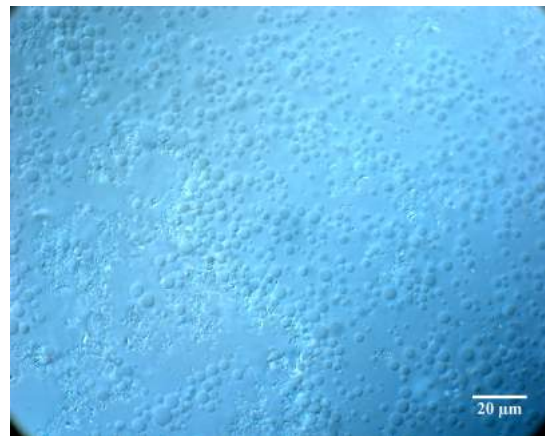
Figur 9: Resultat av stabilitetsundersökning av sats 1 i vatten som kontinuerlig fas. Bilderna är tagna med tidsintervall, där (a) är tagen vid tillverkning, (b) efter fyra dagar, (c) efter sex dagar och (d) efter 26 dagar. Bild (a) visar en mängd kapslar, vilka är mycket flockulerade. Bild (b) visar en mängd kapslar, vilka är mycket flockulerade. Alltså ingen större skillnad mellan bild (a) och (b). Bild (c) visar ett antal större objekt med ojäm struktur, samt en mängd flockulerade mindre kapslar. Bild (d) visar i princip enbart flockulerat trasigt kapselmateriäl.



(a)

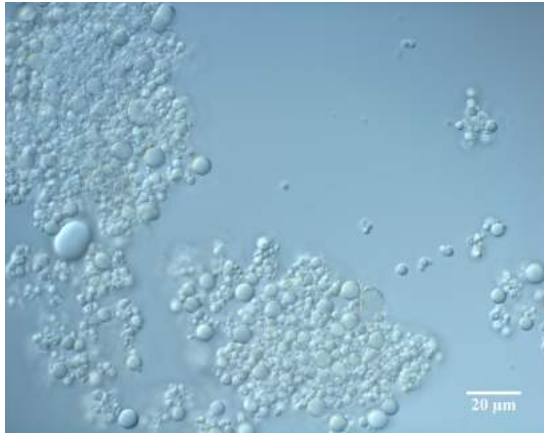


(b)

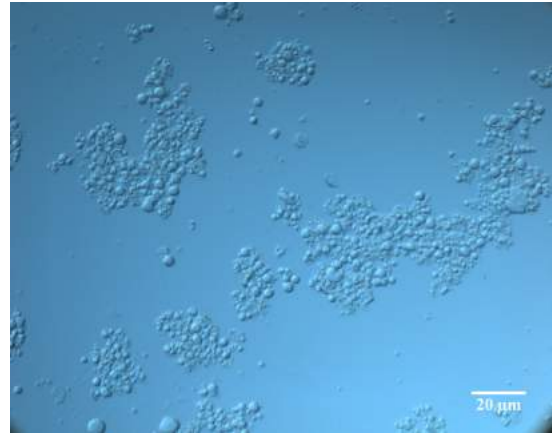


(c)

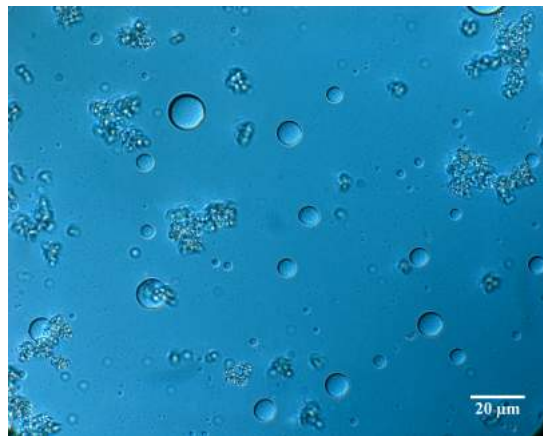
Figur 10: Resultat av stabilitetsundersökning av sats 3 i formamid som kontinuerlig fas. Bilderna är tagna med tidsintervall, där (a) är tagen vid tillverkning, (b) efter två dagar och (c) efter 22 dagar. Bild (a) visar en mängd kapslar, vilka är flockulerade. Bild (b) visar enbart trasigt kapselmateriäl. Bild (c) visar en stor mängd oljedroppar, samt en del flockulerat kapselmateriäl.



(a)

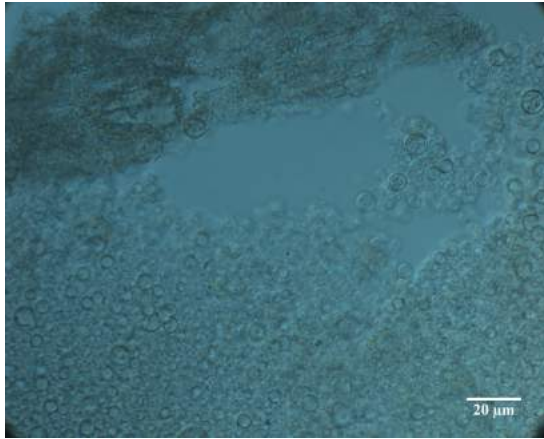


(b)

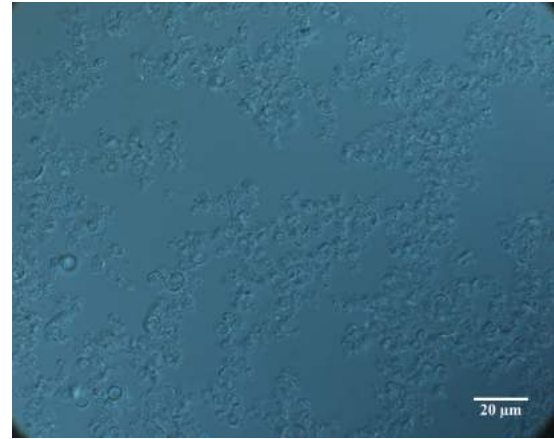


(c)

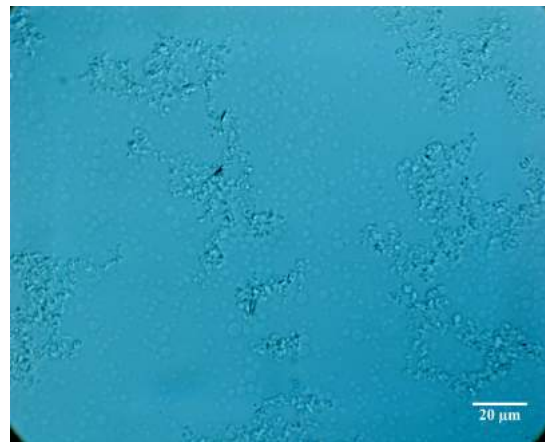
Figur 11: Resultat av stabilitetsundersökning av sats 3 i vatten som kontinuerlig fas. Bilderna är tagna med tidsintervall, där (a) är tagen vid tillverkning, (b) efter två dagar och (c) efter 22 dagar. Bild (a) visar en stor mängd kapslar, vilka är mycket flockulerade. Bild (b) visar ett färre antal kapslar, vilka är mycket flockulerade. Bild (c) visar ett antal objekt med ojämn struktur, samt en mängd flockulerat kapslematerial.



(a)

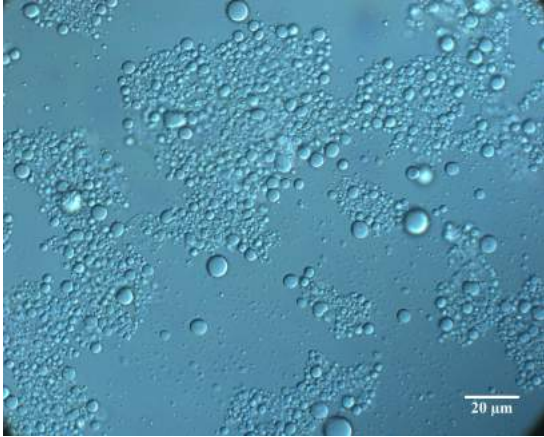


(b)

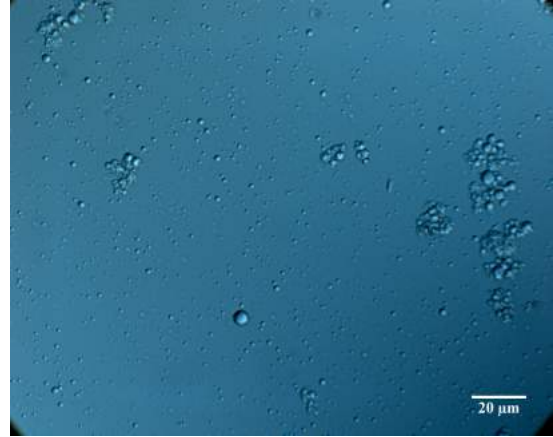


(c)

Figur 12: Resultat av stabilitetsundersökning av sats 7 i formamid som kontinuerlig fas. Bilderna är tagna med tidsintervall, där (a) är tagen vid tillverkning, (b) efter sju dagar och (c) efter 27 dagar. Bild (a) visar en stor mängd kapslar, vilka är mycket flockulerade, samt ett större sjok av kapslematerial. Bild (b) visar en stor mängd flockulerat kapslematerial. Bild (c) visar en stor mängd olja samt flockulerat kapslematerial.

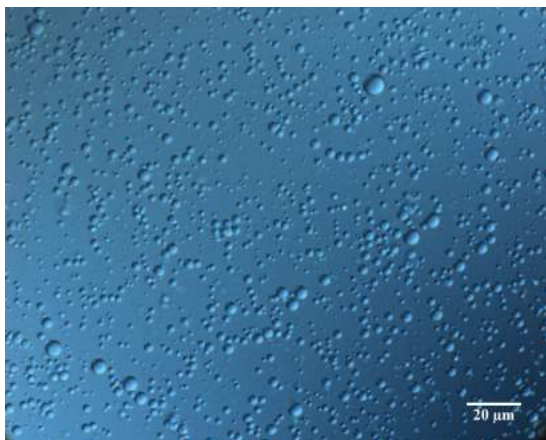


(a)

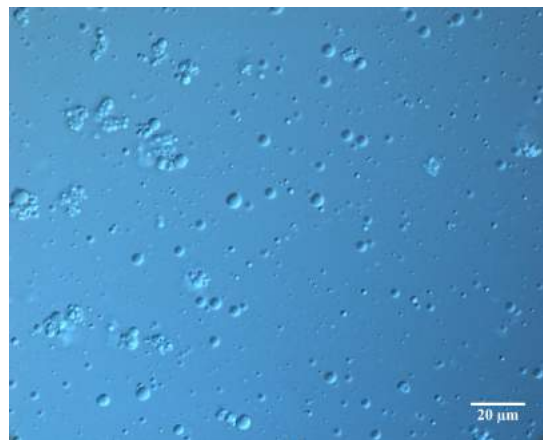


(b)

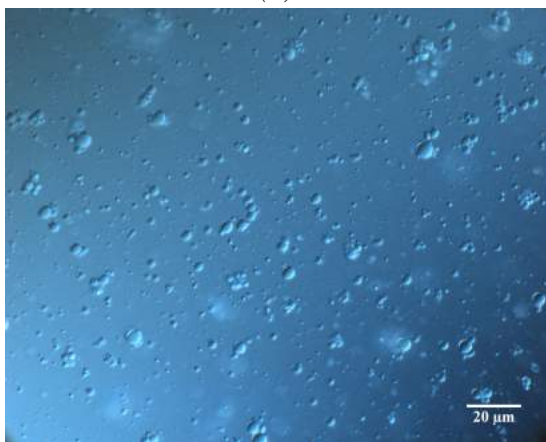
Figur 13: Resultat av stabilitetsundersökning av sats 7 i vatten som kontinuerlig fas. Bilderna är tagna med tidsintervall, där (a) är tagen efter sju dagar och (c) efter 27 dagar. Bild (a) visar ett stort antal kapslar, vilka är mycket flockulerade. Bild (b) visar ett antal små kapslar, varav en del är flockulerade.



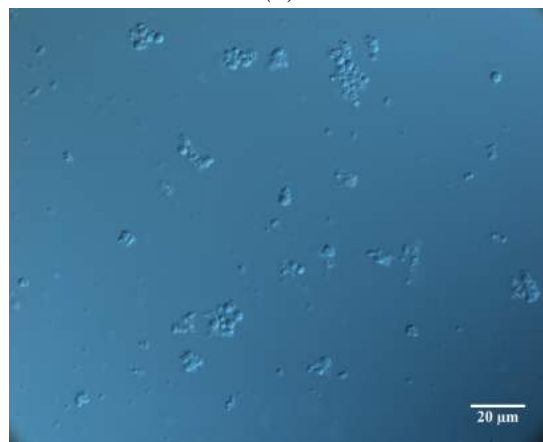
(a)



(b)



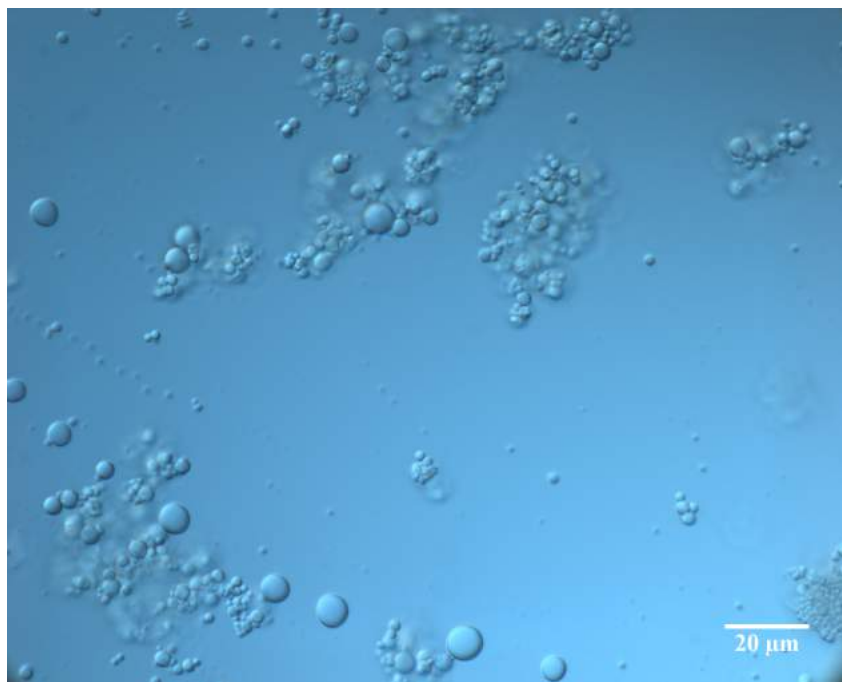
(c)



(d)

Figur 14: Resultat av stabilitetsundersökning av sats 8 i en PEG-PPG-PEG ($M=14600 \frac{g}{mol}$) och vattenlösning som kontinuerlig fas. Bilderna är tagna med tidsintervall, där (a) är tagen vid tillverkning, (b) efter 8 dagar, (c) efter 14 dagar och (d) efter 23 dagar. Bild (a) visar ett stort antal kapslar, vilka inte är flockulerade. Bild (b) visar ett antal kapslar, där en del är flockulerade. Bild (c) visar ett antal kapslar, där en del är flockulerade. Bild (d) visar ett antal kapslar, vilka är flockulerade.

G Bilaga 7 - Bestämning av storleksfördelning



Figur 15: Bild på sats 4 direkt efter tillverkning, med vatten som kontinuerlig fas. Bilden visar ett antal hela kapslar, vilka är flockulerade.