

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK

---

# Formulering av titandioxidmikrokapslar genom en sprayteknik

---

SLUTRAPPORT  
KBTX10-17-04  
12 maj 2017

*Studenter:*

ERIKSSON Viktor  
HJORTH Oscar  
LUKASIEWICZ Emil  
SARIC Mate  
WALKHED Erik  
WESTERLUND Mathias

*Handledare:*

NORDSTIERNA Lars

*Examinator:*

MARTINELLI Anna

## Sammanfattning

Biocider är bekämpningsmedel som kan användas i färg som skydd mot mikrobiell påväxt. Problematiken, ur ett målarfärgsperspektiv, med användningen av biocider är att de diffunderar i en takt som inte går hand i hand med en uthållig färgfilm som varar länge. Ett sätt att kontrollera problemet med diffusionshastigheten är att tillsätta mikrokapslar i färgformuleringen. Mikrokapslarnas funktion är att innesluta biociderna för att på det sättet kontrollera frisättningen och därmed uppnå en mer uthållig färgfilm.

Projektfokuset har varit att tillverka mikrokapslar av titandioxid med hjälp av en spraymetod. Mikrokapslarna tillverkades i en airbrush där en oljefas förenades och reagerade med en vattenfas med kvävgas som drivgas. Mikrokapslarna undersöktes med avseende på stabilitet med hjälp av ett ljusmikroskop. Dessutom studerades inkapslingsförmågan genom att kapsla in ett färgämne.

Framställningen av mikrokapslarna utgick från ett grundrecept som innefattade olja, dispergeringsmedel, prekursor, och aktiv substans. Dessa mikrokapselkomponenter, samt vattenfasens pH-värde, har varierats och studerats för att erhålla ett så optimalt system som möjligt med avseende på mikrokapslarnas stabilitet. En förbättring i stabilitet erhöles genom att använda dispergeringsmedlet poly(metakrylsyra), PMAA. Oljan undekanol och prekursorerna titan(IV)-2-etylhexyloxid förbättrade också formuleringen av kapslar, dock inte med lika tydlig effekt som PMAA. Vid användande av ursprungsreceptet noterades en förbättring med ökat pH hos vattenfasen.

## Abstract

### Formulation of titanium dioxide microcapsules through a spray method

Biocides are pesticides that can be used in paint as protection against microbial growth. The problem with biocides, from an applied perspective, is the significantly high diffusional leakage rate, which reduces the durability of the paint film. One way to solve the problem of fast-paced diffusivity is to control it by employing microcapsules in the paint formula. The function of the microcapsules is to enclose the biocides in order to control the release and therefore achieve a more durable paint film.

The focus of the project was to produce microcapsules with titanium dioxide as shell material using a spray method. The microcapsules were produced in an *airbrush* where an oil phase and a water phase were mixed in order to react, using nitrogen gas as propellant. The microcapsules were analyzed with respect to stability using an optical microscope. Furthermore, the encasing ability of the microcapsules was studied using a dye.

The microcapsules were formulated based on a recipe which consisted of an oil, a dispersant, a precursor and an active substance. These components, coupled with the pH values of the water phase, were examined in order to achieve the most optimal system with regard to stability of the microcapsules. An improvement in stability was observed when using the dispersant poly(methacrylic acid), PMAA, compared to the original dispersant. Choosing undecanol as the oil phase or titanium(IV)-2-ethylhexyloxide as the precursor resulted in a slight improvement, however, it was not as significant as the improvement observed from the usage of PMAA. By using the initial recipe, an improvement was observed by increasing the pH of the water phase.

# Innehåll

<b>1</b>	<b>Inledning</b>	<b>1</b>
1.1	Bakgrund . . . . .	1
1.2	Syfte . . . . .	2
1.3	Problem och uppgift . . . . .	2
1.4	Avgränsningar . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Teori</b>	<b>4</b>
2.1	Beskrivning av dispersioner . . . . .	4
2.1.1	Emulsion . . . . .	4
2.1.2	Suspension . . . . .	5
2.1.3	Aerosol . . . . .	5
2.2	Faktorer som påverkar dispersionsstabilisering . . . . .	6
2.2.1	Flockulering . . . . .	6
2.2.2	Gräddbildning och sedimentation . . . . .	6
2.3	Tensider och ytaktiva polymerer . . . . .	7
2.4	Ytkrafter och gränsskiktsspänning i blandningar . . . . .	8
2.4.1	Spridningskoefficienter och hur de styr morfologin hos emulsioner . . . . .	8
2.5	Egenskaper, framställning och miljöpåverkan hos titandioxid . . . . .	11
2.5.1	Framställning genom prekursor-reaktioner . . . . .	11
2.5.2	Miljöpåverkan från titandioxidtillverkningen . . . . .	12
2.6	Biociders funktion och miljöpåverkan . . . . .	12
2.7	Sprayanordningen . . . . .	13
2.8	Använda kemiska analysmetoder . . . . .	13
2.8.1	Analys med hjälp av UV-VIS spektrofotometri . . . . .	14
2.8.2	NMR-spektroskopi . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Metod och genomförande</b>	<b>15</b>
3.1	Litteraturstudier . . . . .	15
3.1.1	Dispergeringsmedel . . . . .	15
3.1.2	Oljefaser . . . . .	16
3.1.3	Prekursorer . . . . .	17
3.1.4	Aktiv substans . . . . .	17
3.2	Formulering av mikrokapslar . . . . .	18
3.2.1	Reaktionens pH-beroende för olika prekursorer . . . . .	18
3.3	Mikroskopi . . . . .	19

3.3.1	Bildanalys med ImageJ . . . . .	19
3.4	Stabilitet av mikrokapslar . . . . .	20
3.5	Spektrofotometri . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Resultat och diskussion</b>	<b>21</b>
4.1	Referensrecept . . . . .	21
4.2	Val av olja . . . . .	22
4.2.1	Oleylalkohol . . . . .	22
4.2.2	Metyloleat . . . . .	23
4.2.3	Cykloheptanon . . . . .	24
4.2.4	Undekanol . . . . .	24
4.2.5	Långa fettalkoholer . . . . .	24
4.3	Val av dispergeringsmedel . . . . .	25
4.3.1	PVA . . . . .	25
4.3.2	PAA och PMAA . . . . .	25
4.3.3	Etylenglykolpolymerer . . . . .	26
4.4	Val av pH och prekursorer . . . . .	27
4.4.1	Titanetoxid, -butoxid och -isopropoxid . . . . .	27
4.4.2	Titantrietanolaminatoisopropoxid och titan-2-etylhexyloxid . . . . .	29
4.5	Stabilitetsundersökningar . . . . .	29
4.5.1	Oljefas . . . . .	30
4.5.2	Dispergeringsmedel . . . . .	31
4.5.3	Titanbutoxid . . . . .	32
4.5.4	Titanisopropoxid . . . . .	33
4.5.5	Titan-2-etylhexyloxid . . . . .	34
4.5.6	Stabilitetsjämförelse mellan proverna . . . . .	35
4.6	Tillämpning av bildbehandlingsprogrammet ImageJ . . . . .	37
4.7	Inkapsling av färgämne . . . . .	38
4.8	Begränsningar med det laborativa utförandet . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Slutsats</b>	<b>40</b>
	<b>Referenser</b>	<b>41</b>
<b>A</b>	<b>Bilaga 1</b>	<b>i</b>
<b>B</b>	<b>Bilaga 2</b>	<b>iv</b>

# 1 Inledning

I detta kapitel av rapporten kommer bakgrunden, syftet och avgränsningar att tas upp. Dessutom redogörs projektets utgångspunkt och dess frågeställningar.

## 1.1 Bakgrund

Målarfärg används i flertalet olika syften. Dels för förskönande ändamål, men även för att förse ytor, exempelvis husfasader, med skyddande och bevarande egenskaper. Formuleringen av målarfärg beror på vilket sätt man vill förändra ytegenskaperna. Dessutom påverkas färgfilmens beständighet över tid av formuleringens sammansättning. Detta leder till att beständigheten i formuleringen är viktig för att motarbeta yttre skada, exempelvis fukt och mikroorganismer såsom bakterier och alger som kan orsaka skada på färgfilmen [1].

Bekämpandet mot yttre påverkan har tidigare skett genom tillsatser av olika tungmetaller. Detta är dock inte längre tillåtet då spridning av tungmetaller, som lakas ut ur färglagret, bland annat är en fara för organismer i naturen [1]. Detta medför att tungmetaller har ersatts med biocider, som fyller samma funktion som de giftiga tungmetallerna, med skillnaden att de är mindre miljöbelastande. Trots detta har vissa biocider dock påvisats ha hög grad av toxicitet, vilket har lett till att dessa har förbjudits, bland annat genom den europeiska kemikaliemyndigheten ECHA [2].

Då biocider är relativt små och rörliga molekyler kan de enkelt diffundera genom den torra färgfilmen och ut mot ytan. Emellertid krävs en viss mängd biocid vid ytan för att få ett skydd men en alltför snabb diffusion påverkar det långvariga skyddet negativt. Biociderna transporteras bort då det regnar på den målade ytan [3]. Ett förslag för att få en större kontroll av biocidmaterialets diffusion är genom inkapsling av biocidmaterialet i så kallade mikrokapslar. Detta fenomen kallas för kontrollerad frisättning.

Polymerkapslar, det vill säga mikrokapslar vars skal består av polymerer är relativt välstuderade, bland annat system med polymetylmetakrylat [4, 5]. Däremot har få studier utförts som undersöker möjligheterna med mineraloxider, mer specifikt  $\text{TiO}_2$ , som kapselmateriell. Fördelen med just titandioxid är att det är en vanligt förekommande komponent i målarfärg i form av pigment [6].

## 1.2 Syfte

Syftet med detta projekt är att öka livslängden av målarfärg genom att skapa mikrokapslar av titandioxid innehållande ett aktivt ämne med hjälp av en sprayteknik. Denna teknik grundar sig i ett avhandlingsarbete om mikrokapslar skrivet av Jonatan Bergek [4]. Målet med projektet var att identifiera hur följande ingående materialparametrar påverkar titandioxidkapslarnas stabilitet: val av olja, dispergeringsmedel, pH-värde och val av så kallad prekursor<sup>1</sup>.

## 1.3 Problem och uppgift

Projektet baserades på Jonatan Berges avhandlingsarbete där det beskrivs hur en ny typ av mikrokapslar med skal av titandioxid och en hydrofob kärna formuleras [4]. Dessa mikrokapslar tillverkas med hjälp av en sprayteknik genom att skapa en oljefas dispergerad i en vattenfas, där ett ytaktivt ämne är löst.

Oljefasen består av en långkedjig alkohol med 20 viktprocent titanbaserad prekursor vilken kan reagera med vatten och forma mineraloxiden titandioxid. Sprayanordningen, en så kallad airbrush, består av två behållare. Den ena behållaren utgörs av oljefasen tillsammans med en aktiv substans. Den andra behållaren utgörs av den vattenfas som beskrevs i föregående stycke. Dessa faser leds in i airbrushen där de blandas. Samtidigt transporteras blandningen av en ström av trycksatt kvävgas genom airbrushen vilket leder blandningen ut genom munstycket. Detta medför till att en olja-i-vatten-dispersion bildas. Utöver det är dispersionen och kvävgasen en aerosol i sig. Slutligen fångas de bildade mikrokapslarna upp på en vertikal, fast yta täckt av aluminiumfolie, där de sedan rinner ned i en behållare.

Ett tidigare identifierat problem [7] är kapselinstabiliteten över längre tid samt att mikrokapslarna frisätter biocider för snabbt, troligtvis på grund av att skalet av titandioxid som mikrokapslarna består av är för tunt. Därför ligger fokus i detta projekt på att ändra parametrarna, som nämns i kapitel 1.2, för att uppnå stabila kapslar.

Det är flera villkor som måste uppfyllas för den här typen av mikrokapselsyntes. Oljan måste vara olöslig i vattnet men den ska även kunna lösa det aktiva ämnet och prekursorerna utan att reagera med dessa, eftersom reaktion kan hämma bildandet av mikrokapslar. Det ytaktiva ämnet måste även kunna stabilisera kapslarna genom

---

<sup>1</sup>Från engelskans *precursor*. Startmaterial för reaktionen som bildar titandioxidskalen.

att placera sig i gränsskiktet mellan den kontinuerliga fasen och den dispersa fasen. Utöver det måste vattenfasen även vara oreaktiv med ingående ämnen.

## 1.4 Avgränsningar

En markant avgränsning är att mikrokapslarna, som är suspenderade i vatten, har studerats enskilt i form av en suspension. Däremot hade kapslarna i en verklig tillämpning blandats i en målarfärg. Som en konsekvens av detta finns det en rad andra ämnen som potentiellt skulle kunna påverka mikrokapslarnas egenskaper i suspensionen. Denna avgränsning gjordes på grund av att arbetet inte var förenligt med den korta tid som kandidatarbetet utgör.

Vidare undersöktes endast sprayprocessen med vatten som kontinuerlig fas. En eventuell möjlighet hade varit att använda något annat lösningsmedel i sprayprocessen för att sedan tillsätta vatten i ett senare skede för att på så sätt bilda  $\text{TiO}_2$ -skalen från prekursorerna. Detta har däremot inte testats. Dessutom har ett färgämne använts som substitut för biocid eftersom det är enklare att studera inkapslingen genom UV/VIS-spektrofotometri.

Valet av ytaktivt ämne begränsades genom att endast ytaktiva polymerer undersöktes. Ytaktiva polymerer är, till skillnad från tensider, bättre på att stabilisera en emulsion över tid. Däremot bildar tensider emulsioner snabbare, men eftersom den valda spraymetoden bildar en emulsion mycket snabbt är inte tensider, med denna egenskapen, lika eftertraktade som ytaktiva polymerer [8].

Undersökning av mikrokapslarnas tjocklek var en parameter som exkluderades i detta projekt. Denna avgränsning grundade sig främst i att tillgången av lämplig utrustning för analys var begränsad.

Sammanfattningsvis gjordes dessa avgränsningar för att förhindra att arbetet fick en för stor omfattning. Att noggrant kunna analysera de olika kombinationerna av parametrar är tidskrävande och därmed var dessa avgränsningar tvungna att göras för att kunna avsluta samtliga experiment.



## 2 Teori

I det här kapitlet kommer den bakomliggande teorin för projektet att behandlas. Olika typer av dispersioner och stabilisering för dessa behandlas. Därefter behandlas tensider, ytaktiva ämnen och hur spridningskoefficienter styr morfologin i emulsioner. Sedan beskrivs funktioner, egenskaper och två olika framställningsprocesser för titandioxid. Biociders funktion och påverkan på miljön behandlas och avslutningsvis beskrivs använd apparatur och analysmetoder.

### 2.1 Beskrivning av dispersioner

Ur ett kemiskt perspektiv definieras en dispersion som en blandning av minst två olika ämnen, med samma eller olika fas, som är oförmögna till att blandas med varandra utan en extern energikälla, såsom omrörning, men där ena fasen föreligger i finpartikulär form. De är alltså heterogena. Den finpartikulära fasen kallas dispers fas medan den omgivande fasen kallas kontinuerlig fas [9].

Den kontinuerliga fasen definieras som det ämne, eller de ämnen, som betraktas som det omgivande mediet. Den dispersa fasen definieras som det ämne som är fördelat genom hela den kontinuerliga fasen [10].

I detta projekt kommer tre av dispersionerna i tabell 1 att påträffas, nämligen emulsion, suspension och aerosol. Därför kommer dessa typer av dispersioner att beskrivas mer i detalj i detta avsnitt.

Tabell 1: Olika typer av dispersioner beroende på aggregattillstånd. Den första kolumnen representerar aggregattillstånd i den dispersa fasen. Den första raden representerar aggregattillstånd i den kontinuerliga fasen. [10].

Dispers/Kont	Gas	Vätska	Solid
Gas	-	Skum	Fast skum
Vätska	Aerosol	Emulsion	Gel
Solid	Fast aerosol	Suspension	Fast sol

#### 2.1.1 Emulsion

Emulsioner består av en dispergerad vätska i en annan vätska. Mjölk är ett vanligt exempel på en emulsion där vatten är den kontinuerliga fasen och fett är den dispersa fasen [11]. Utan en extern kraft, såsom omrörning, sker det en fassetparation mellan ämnena i en emulsion. Genom att lägga till en omrörningskälla till emulsionssystemet är det möjligt att uppnå ett tillstånd där

ämnen blir blandbara i varandra [12]. Trots detta är det ändå ett termodynamiskt instabilt system, eftersom det mest gynnsamma tillståndet för systemet, det vill säga den lägsta energinivån, är då de två faserna är separerade [13].

Utöver omrörningskällor kan även användningen av emulgatorer tillämpas. En emulgator är en ytaktiv kemikalie som tillsätts i en emulsion för att uppnå ett stabilt system som inte fasset separerar inom kort tid [8]. Denna typen av kemikalier brukas i stor grad inom livsmedelsindustrin då fasset separering leder till en dramatisk försämring av produktkvaliteten [14].

Det finns olika kategorier av emulsioner. Två vanligt förekommande benämningar är vatten i olja, W/O, och olja i vatten, O/W. W/O innebär att vattenfasen är dispergerad i en kontinuerlig oljefas. Tvärtom gäller för O/W, det vill säga att oljefasen är dispergerad i en kontinuerlig vattenfas. Utöver dessa två finns det även emulsionssystem som har fler faser dispergerade i varandra. Dubbelemulsioner, exempelvis, finns i antingen O/W/O eller W/O/W [8].

### **2.1.2 Suspension**

En suspension är en dispergerad solid i en vätska. Suspensioner liknar emulsioner i det termodynamiska avseendet att båda är instabila system [8]. Den drivande faktorn som bidrar till den termodynamiska instabiliteten är densitetsskillnaden mellan fasta partiklar och det omgivande vätskemediet [8]. Fenomenen där faserna separerar, som kallas gräddbildning och sedimentation, beskrivs i mer detalj i kapitel 2.2.2.

Färgformuleringar, speciellt vattenbaserade sådana, är typiska exempel på suspensioner [15]. Målarfärg i burkar måste ofta skakas om innan den kan användas eftersom de fina solida partiklarna konstant rör sig neråt på grund av sedimentation. Genom att applicera en extern kraft, exempelvis omrörning eller omskakning, så blandas komponenterna om igen och blir mer homogent fördelade [16].

### **2.1.3 Aerosol**

En aerosol är en dispergerad vätska i en gas [17]. Aerosoler följer samma trend som emulsioner och suspensioner i den bemärkelsen att även de inte är termodynamiskt stabila.

Typiska exempel på aerosoler är dimma och sprayer. Ett tydligt användningsområde för aerosoler existerar inom färgindustrin där sprayfärg är en vanligt förekommande produkt [18].

## 2.2 Faktorer som påverkar dispersionsstabilisering

Som tidigare nämnts är dispersioner termodynamiskt instabila system som leder till fassetparation vilket är något som inte går att undvika. Att förlänga en dispersions livslängd är önskvärt i flera delar av samhället, inte minst inom livsmedelsindustrin där matförvaring är av avgörande vikt. Nedan behandlas olika typer av fassetparende fenomen som är relevanta för denna studie och som alltid sker i dispersioner.

### 2.2.1 Flockulering

Flockulering är det fenomen som äger rum när partiklar börjar att klumpa ihop sig med varandra. Detta är dock en reversibel process som kan motverkas genom tillsats av energi i form av omrörning [19].

### 2.2.2 Gräddbildning och sedimentation

Gräddbildning eller sedimentation innebär att de större aggregaten antingen migrerar upp till ytan av provet, det vill säga att det gräddbildar, eller att det sjunker till botten av provet, det vill säga att det sedimenterar. Dessa fenomen är i sig inte destabiliserande, utan gör det endast lättare för övriga destabiliseringsfenomen att ske. Hastigheten för dessa två beskrivs med Stokes lag som presenteras i ekvation 1 [8].

$$v = \frac{\Delta\rho d^2 g}{18\eta} \quad (1)$$

I ekvationen är  $v$  hastigheten,  $\Delta\rho$  är skillnaden i densitet mellan den dispersa och den kontinuerliga fasen,  $d$  är partikelns diameter,  $g$  är tyngdaccelerationen och  $\eta$  är dispersionens viskositet [8].

Kinetiken påverkas utefter ekvation 1, genom att kontrollera densitetsskillnaden i emulsionen eller suspensionen. Dessutom är det fördelaktigt att tillsätta fina partiklar med liten storlek för att ytterligare hindra gräddbildning eller sedimentation.

## 2.3 Tensider och ytaktiva polymerer

Tensider är substanser som aktivt söker sig till gränssytor. Anledningen till detta är att tensider består av minst en hydrofil och minst en hydrofob komponent. När tensiderna väl verkar inom gränssytorna kommer tensidernas hydrofila delar att ansamlas i den mer hydrofila fasen samtidigt som de hydrofoba delarna samlas i den mer hydrofoba fasen [8]. Tensider brukar klassificeras i fyra olika typer: anjoniska, katjoniska, nonjoniska och zwitterjoniska. Anjoniska och katjoniska tensider har en negativ respektive positiv laddning medan nonjoniska inte har någon laddning. Zwitterjoniska tensider har både negativ och positiv laddning [20].

Ytaktiva polymerer, liksom tensider, bidrar till att en blandning av ämnen blir mer stabil genom att sänka blandningens gränsskiktsspänning [21]. Stabilisering av en emulsion kan exempelvis gå till genom en sterisk stabilisering eller genom en elektrostatisk stabilisering. Den förstnämnda bidrar med en stabilisering mellan dispersa droppar, genom ytaktiva ämnen som sitter fästa vid droppytan. Dessa ämnen söker sig till varandra och bidrar därmed till höga koncentrationer av varandra. Det förhindras dock aktivt genom att det omgivande mediet transporteras mellan dropparna för att sänka dessa koncentrationer. Den sistnämnda har samma funktion, men i detta fallet söker det omgivande mediet att få jämna ut motjonskoncentrationen mellan dropparna [8].

Vid stabilisering av titandioxid måste polymererna ha en tillräckligt hög molekylvikt. Om polymererna är för små, leder detta till att stabiliseringen blir för dålig och de dispergerade partiklarna flockuleras. Har polymeren däremot för hög molekylvikt bidrar detta exempelvis till en ökad sammanlänkning mellan partiklarna i en suspension och suspensionen flockuleras därmed. En molekylvikt mindre än  $M_w = 20\,000$  g/mol rekommenderas i litteraturen för stabilisering av titandioxidpigment [22].

Det finns flera vanliga sätt att klassificera molekylvikten för en polymerkedja. De två som användes i denna studie är  $M_n$  som anger antalsmedelmolekylvikt och  $M_w$  som anger viktsmedelmolekylvikt. Ekvationerna för att beräkna  $M_n$  och  $M_w$  kan ses nedan i ekvation 2 respektive 3 [23]

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (2)$$

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (3)$$

där  $M_i$  är molekylmassan för ämne  $i$  i kedjan och  $N_i$  är antalet molekyler för samma ämne i kedjan.

## 2.4 Ytkrafter och gränsskiktsspänning i blandningar

Gränsskiktsspänning är det fenomen som beskriver den fria energiändringen som uppstår när två olika medier ligger i kontakt med varandra [24].

Gränsskiktsspänningen,  $\gamma_{12}$ , representerar kontakten mellan två olika vätskor [24]. Variablernas index beskriver de olika vätskorna.

Gränsskiktsspänningen erhålls ur ekvation 4, där  $W_{12}$  är adhesionsarbete,  $W_{11}$  och  $W_{22}$  kohesionsarbetet [24]. Ju högre värde som beräknas, desto mer energi krävs det för att skapa en kontaktyta mellan vätskorna.

$$\gamma_{12} = \frac{1}{2}W_{11} + \frac{1}{2}W_{22} - W_{12} \quad (4)$$

Tillsats av ytaktiva ämnen, exempelvis tensider eller ytaktiva polymerer, resulterar i att gränsskiktsspänningen sänks [8]. Detta beror på att ytaktiva ämnen har både en hydrofil och en hydrofob del, vilket gör att dessa ämnen placeras vid gränsskiktet. Detta innebär i sin tur att energitröskeln för att dispergera en olöslig fas i en annan sänks.

### 2.4.1 Spridningskoefficienter och hur de styr morfologin hos emulsioner

Spridning är ett viktigt fenomen inom färg. Det är önskvärt att färgen sprider sig jämnt och att den kan binda ordentligt till ytan den ska fästa på. Annars kan det leda till oönskade effekter såsom att färgglansen påverkas negativt. Nedan beskrivs spridning med hjälp av spridningskoefficientekvationer för ett trefassystem bestående av en oljefas, en vattenfas och en titandioxidfas [25].

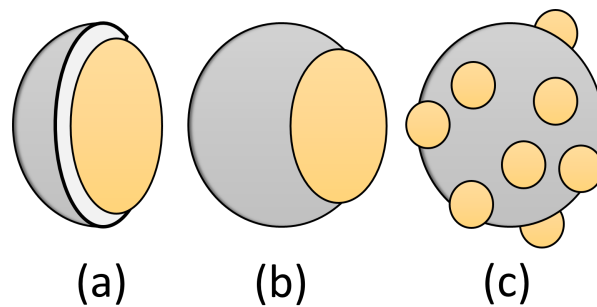
$$S_o = \gamma_{tv} - (\gamma_{ov} + \gamma_{ot}) \quad (5)$$

$$S_t = \gamma_{ov} - (\gamma_{tv} + \gamma_{to}) \quad (6)$$

$$S_v = \gamma_{ot} - (\gamma_{vo} + \gamma_{vt}) \quad (7)$$

$S$  står för spridningskoefficient och  $\gamma$  står för gränsskiktsspänningen mellan två olika faser. De olika faserna framgår i indexen som:  $o$  för oljefas,  $t$  för titandioxid och  $v$  för vattenfas [25]. Om spridningskoefficienten är negativ innebär det att vätning inte uppnås. [25].

Morfologi är det som beskriver formen av så kallade fasdomäner i ämnen. Dessa strukturer analyseras ofta med hjälp av mikroskopbilder [26]. Tre möjliga morfologier illustreras i figur 1. Fokuset i den här rapporten ligger på att framställa kapslar, det vill säga att utvinna sfäriska partiklar med kärnstrukturer, se figur 1a).



Figur 1: a: Kärnstruktur. b: Ekollon-struktur. c: Ämnena formar sig till droppar, som skiljer sig från varandra.

Morfologierna styrs av följande villkor [27]:

$$S_o < 0; S_v < 0; S_t > 0 \quad (8)$$

$$S_o < 0; S_v < 0; S_t < 0 \quad (9)$$

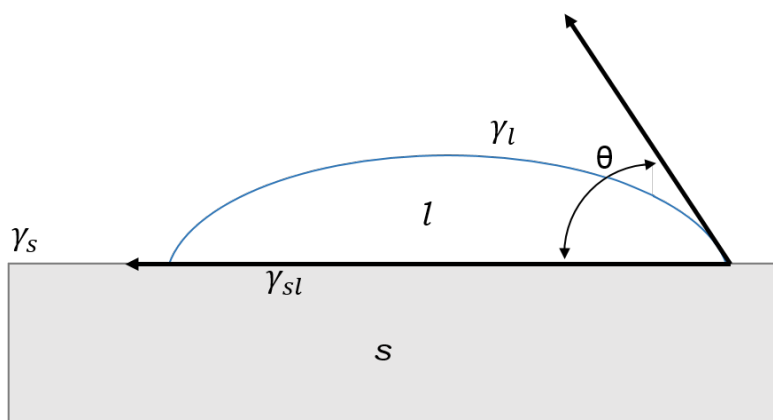
$$S_o < 0; S_v > 0; S_t < 0 \quad (10)$$

Om villkoret i ekvation 8 uppfylls resulterar det i en sfärisk kärnmorfologi (figur 1a). Om ekvation 9 däremot uppfylls, blir istället resultatet ekollon-formade partiklar (figur 1b). Slutligen, om villkoret i ekvation 10 uppfylls blir resultatet två åtskilda droppar/partiklar (figur 1c) [5].

I fallet med titandioxid uppstår dock problem vid mätningar av dessa gränsskiktsspänningar på grund av att titandioxid är i fast form. Detta problem kan dock till viss del lösas genom att indirekt bestämma gränsskiktsspänningen för den fasta fasen genom användningen av specifika vätskor [28]. Youngs ekvation, ekvation 11, beskriver hur gränsskiktsspänningen mellan fast fas och vätska beror på ytenergin hos fast fas respektive vätska

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (11)$$

där  $\gamma_s$  är gränsskiktsspänningen mellan fast fas och luft,  $\gamma_l$  är gränsskiktsspänningen mellan vätska och luft,  $\gamma_{sl}$  är gränsskiktsspänningen mellan fast fas och vätska och  $\theta$  är kontaktvinkeln mellan vätskan och den fasta fasen, som illustreras i figur 2 nedan.



Figur 2: De olika storheterna som används i Youngs ekvation, ekvation 11, där  $s$  är den fasta fasen och  $l$  vätskefasen.

Det är alltså  $\gamma_{sl}$  som är den intressanta parametern att bestämma i detta fallet.  $\gamma_l$  och  $\theta$  bestäms relativt enkelt med exempelvis Du Noüy's ringmetod och en kontaktvinkelmätning<sup>2</sup>. För att bestämma  $\gamma_s$  kan ytspänningarna  $\gamma_s$  och  $\gamma_l$  delas upp i dispersiva ( $D$ ) respektive polära ( $P$ ) komponenter. Ytspänningarna kan då beskrivas med ekvation 12, Goods lag [28].

<sup>2</sup>Engelska benämningen för denna metod är *Sessile drop technique*.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2[(\gamma_s^D \gamma_l^D)^{1/2} + (\gamma_s^P \gamma_l^P)^{1/2}] \quad (12)$$

Ekvation 11 och 12 kan därefter kombineras för att ge ekvation 13, som behövs för att fastställa den fasta fasens ytspänning.

$$(\gamma_s^D \gamma_l^D)^{1/2} + (\gamma_s^P \gamma_l^P)^{1/2} = \frac{\gamma_l(\cos \theta + 1)}{2} \quad (13)$$

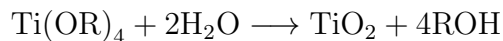
Genom att använda en vätskefas där det enbart finns en dispersiv komponent i ytspänningen ( $\gamma_l^P = 0$  och  $\gamma_l = \gamma_l^D$ ) kan  $\gamma_s^D$  bestämmas med hjälp av ekvation 13. Därefter är nästa steg att använda en annan vätskefas, med både en polär och en dispersiv komponent av ytspänningen. Detta innebär att även  $\gamma_s^P$  kan bestämmas. Dijodmetan och vatten rekommenderas vanligen för dessa två vätskefaser. Den totala ytspänningen för den fasta fasen kan sedan bestämmas enligt  $\gamma_s = \gamma_s^P + \gamma_s^D$ . Slutligen kan ekvation 11 användas för att bestämma  $\gamma_{sl}$  [28].

## 2.5 Egenskaper, framställning och miljöpåverkan hos titandioxid

Denna naturligt förekommande oxid av titan används ofta som pigment tack vare dess vita kulör [29]. Anledningen till att titandioxid används som pigment beror på det har ett väldigt högt brytningsindex [30]. Det utvinns ur mineralerna anatas, ilmenit och rutil och används i en mängd områden, exempelvis inom färgindustrin, solskyddsindustrin, nanoteknologi och även som fotokatalysator [31, 32, 30].

### 2.5.1 Framställning genom prekursor-reaktioner

Titandioxid kan även framställas med hjälp av så kallade prekursorer. En prekursor är ett ämne vars syfte går ut på att reagera med något annat ämne för att framställa den önskade sammansättningen. Den generella benämningen för en prekursor av typen titanalkoxid betecknas  $\text{Ti}(\text{OR})_n$ . För prekursorer där  $n = 4$  fås följande reaktionsformel för prekursorns reaktion med vatten [4]:





Dessa reaktioner tenderar att ske långsammare ju längre kolkedjan R är eftersom kedjorna agerar som ett steriskt hinder för vattenmolekylernas nukleofila attacker [4]. Vid reaktionen mellan prekursor och vatten bildas alkoxidens motsvarande alkohol. Det är därför intressant att definiera en fördelningskonstant, ekvation 14, som beskriver hur alkoholen fördelar sig mellan de två faserna. Detta görs för att kunna förutsäga hur stor andel av den bildade alkoholen som kapslas in i mikrokapslarna och hur mycket som befinner sig i vattenfasen.

$$K = \frac{c_{OF}}{c_{VF}} \quad (14)$$

$c_{OF}$  och  $c_{VF}$  är koncentrationen butanol i oljefasen respektive vattenfasen. På grund av att en alkohol med längre kolkedja är mer opolär är denna mindre löslig i vattenfasen [33]. Därför kapslas således en större andel in i kapslarna i detta fall. Det blir därmed svårare att avlägsna alkoholen från suspensionen än om alkoholen hade varit mer vattenlöslig och en större andel hade varit löst i vattenfasen.

### 2.5.2 Miljöpåverkan från titandioxidtillverkningen

Produktion av titandioxid kan ske på olika sätt beroende på vilken malm som ska behandlas. Det kan exempelvis ske genom en klorprocess eller en sulfatprocess, där klorgas respektive saltsyra används för att bilda titandioxid från malmen [34].

Ur ett miljömässigt perspektiv, med fokus på koldioxidutsläpp och annat giftigt avfall från produktionsanläggningar, är inte titandioxid ett alarmerande hot mot miljön. Aktörer som EU har gått ut med regleringskrav för dessa processer för att kunna minimera avfallet från dessa sulfat- och kloridprocesserna [35].

## 2.6 Biociders funktion och miljöpåverkan

En biocid är en kemikalie eller mikroorganism, vars syfte är att motverka oönskade effekter som påförs av vissa mikroorganismer. Biocider kan klassas som antingen pesticider eller antimikrobiella. Det förstnämnda avser till att aktivt döda skadedjur medan det sistnämnda avser till att döda bakterier och även hämma deras tillväxt [36].

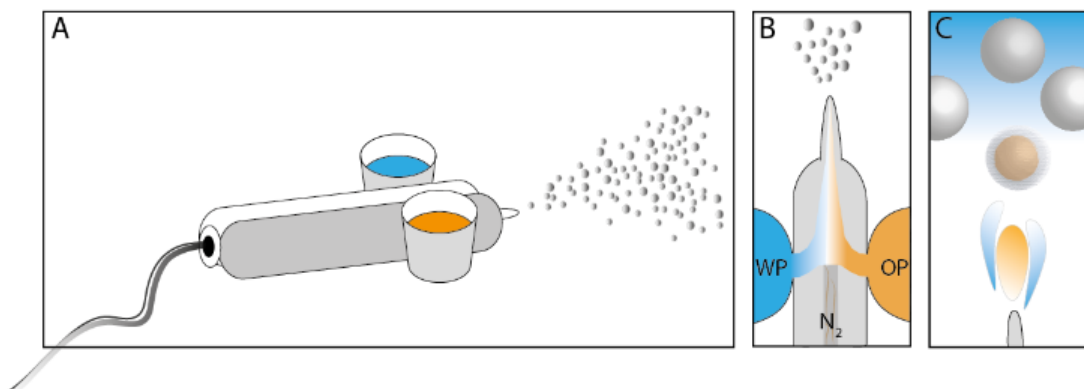
I en vattenburen färgformulering kan mikrober orsaka skada på färgen när den appliceras på ytor. Färgfilmens glans, exempelvis, kan påverkas negativt och dessutom kan oönskad påväxt ske vid bakteriella angrepp [37]. Därför är det av stor vikt att motverka detta genom att tillsätta biocider.

En nackdel med biocider är att de är väldigt specifika till vilka typer av mikroorganismer de kan angripa, vilket leder till att en mängd olika biocider måste tillsättas för ett brett skydd, som gör kapslarna mer komplexa och därmed potentiellt svårare att utveckla. Ännu ett problem är att om biocider ackumuleras i naturen finns risken att exempelvis antibiotikaresistens utvecklas [38].

## 2.7 Sprayanordningen

Anordningen innefattar en kammare med två separata inloppskanaler som går samman och leder till ett gemensamt utlopp, se figur 3. Anordningen drivs med trycksatt kvävgas.

Inloppen vid sidorna matas med en vattenfas från ena sidan respektive en oljefas från den andra sidan. Dessa faser matas in samtidigt i anordningen, varpå de reagerar med varandra. Samtidigt transporteras faserna och dess produkter ut till utloppet på den andra änden av anordningen. En aerosol, bestående av dessa faser och produkterna av reaktionen, erhålls vid utflödet.



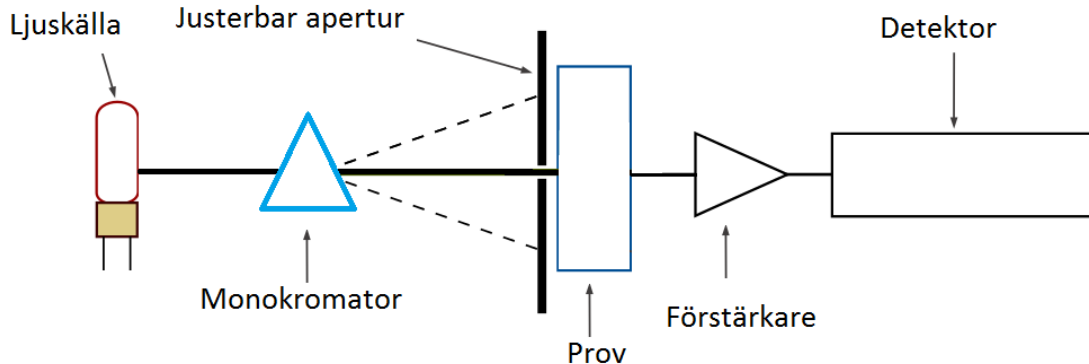
Figur 3: A: Anordning för airbrushen. B: Behållare för vätskefas (WP) och oljefas (OP). De båda vätskorna drivs ut av N<sub>2</sub> och bildar mikrokapslar. C: Bildning av mikrokapslar då vattenfasen omsluter oljefasen och ett TiO<sub>2</sub>-skal bildas [4].

## 2.8 Använda kemiska analysmetoder

De nödvändiga kemiska analyserna i projektet innefattar två kemiska analysmetoder, UV-VIS spektrofotometri och NMR-spektroskopi, beskrivna nedan.

### 2.8.1 Analys med hjälp av UV-VIS spektrofotometri

UV/VIS-spektrofotometri används för att bestämma halten av ett visst ämne i ett prov. Spektrofotometern, se figur 4, använder sig av en ljuskälla som bestrålar en monokromator vilket ger upphov till ljusstråle av en specifik våglängd. Strålen skickas genom provet till en detektor där provets absorbans mäts [39].



Figur 4: Schematisk skiss av en spektrofotometer.

Med hjälp av Lambert-Beers lag, se ekvation 15, kan koncentrationen beräknas.  $A$  är absorbans,  $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ] är den molära absorptiviteten,  $c$  är koncentrationen [ $\text{M}$ ], och  $l$  är längden på strålvägen i provet [ $\text{cm}$ ] [39].

$$A = \epsilon cl \quad (15)$$

### 2.8.2 NMR-spektroskopi

Analysmetoden NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) bygger på att vissa atomkärnor har ett magnetiskt moment. I närvaro av ett externt magnetfält beter sig dessa alltså som kompassnålar. Genom att studera hur dessa magneter orienterar sig när de utsätts för radiovågor går det att karakterisera provet. Informationen som erhålls från detta är vilka olika funktionella grupper som finns i provet, deras struktur och i vilken koncentration dessa har [40].

## 3 Metod och genomförande

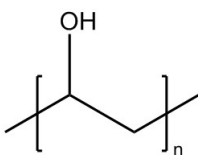
I detta kapitlet behandlas de olika parametrarna vid kapseltillverkning och det experimentella arbetet som innefattade laborativ tillverkning av mikrokapslar via den tidigare nämnda spraytekniken. Slutligen presenteras det hur kapslarnas egenskaper karakteriserades med hjälp av mikroskopi och spektroskopi.

### 3.1 Litteraturstudier

Litteraturstudier utfördes för att undersöka hur och vilka parametrar som kunde varieras vid tillverkning för att förbättra formuleringen av kapslar. Dessa parametrar presenteras nedan.

#### 3.1.1 Dispergeringsmedel

Genom litteraturstudierna identifierades ett antal ytaktiva polymerer som potentiellt kunde fungera bättre än PVA, figur 5, som används i ursprungsreceptet [4]. Dessa var poly(akrylsyra) och poly(metakrylsyra) [22, 41]. Dessutom har PEG-PPG-PEG ( $M_n=14\ 600$  g/mol) visats fungera bra i andra metoder för framställning av titandioxidmikrokapslar [42]. På grund av detta testades ett antal liknande polymerer där poly(etylenglykol)strukturen återfinns. Tabell 2 visar en fullständig lista på de undersökta dispergeringsmedlen. I försöken där dispergeringsmedlen varierades hölls övriga ingående komponenter och koncentrationer enligt ursprungsreceptet, det vill säga en oljefas bestående av oleylalkohol med 20 viktprocent  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ .



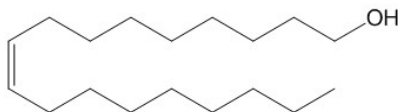
Figur 5: PVA, polyvinylalkohol.

Tabell 2: De undersökta dispergeringsmedlen.

Förkortning	Fullständigt namn	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)
PVA 95 %	Poly(vinylalkohol) 95 % hydrolyserad	95 000	-
PVA 99+ %	Poly(vinylalkohol) 99+ % hydrolyserad	89 000 - 98 000	- -
PAA	Poly(akrylsyra)	350 000	-
PAA	Poly(akrylsyra)	5 000	-
PMAA	Poly(metakrylsyra)	100 000	-
PMAA	Poly(metakrylsyra)	9 500	-
PEG	Poly(etylglykol)	8 000	-
PEG-PPG-PEG	Pluronic <sup>®</sup> F108 <sup>1</sup>	-	14 600
PEG-PPG-PEG	Pluronic P103 <sup>®</sup> <sup>2</sup>	4 950	-
Tween 80	Polyetylglykol sorbitan monooleat	1310	-

### 3.1.2 Oljefaser

Oljan som användes i ursprungsreceptet var oleylalkohol registrerad som teknisk renhet (65 %), se figur 6 för strukturformel för oleylalkohol. En av anledningarna till att den oljefasen valdes var tack vare dess ytaktivitet, låga löslighet i vatten och även att den befann sig i vätskefas vid rumstemperatur [4]. Försöken med nya oljefaser fokuserades därför på oljor med en viss ytaktivitet och som var flytande vid rumstemperatur. De oljor som undersöktes var metyloleat, cykloheptanon, undekanol och en blandning av olika långa fettalkoholer vars kolkedjor innehöll mellan 12 och 16 kolatomer (C12-16). Valet av dessa oljor berodde på olika faktorer så som tidigare nämnd ytaktivitet men även vattenlöslighet och viskositet.



Figur 6: Oleylalkohol

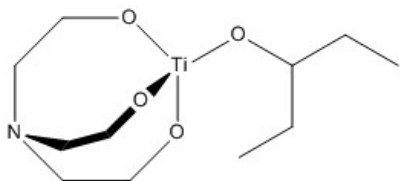
<sup>1</sup>82.5 viktprocent PEG

<sup>2</sup>30 viktprocent PEG

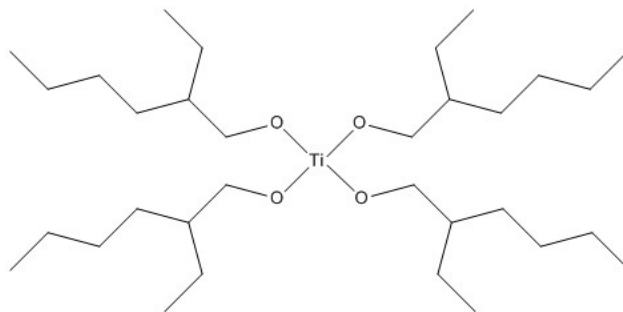
Metyloleat valdes eftersom den har likheter med oleylalkohol då den har samma kolkedja fast är en ester och har en extra metylgrupp i slutet av kolkedjan. Cykloheptanon testades då den är en olja med lägre viskositet än oleylalkohol men som fortfarande har en viss ytaktivitet. Undekanol valdes också på grund av dess likheter med oleylalkohol, fast den har en kortare kolkedja som saknar dubbelbindning.

### 3.1.3 Prekursorer

Urvalet av undersökta prekursorer gjordes för att få en varierande reaktivitet på alkoxygrupperna. De valda prekursorerna var titan(IV)etoxid ( $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ), titan(IV)butoxid ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ), titan(IV)isopropoxid ( $\text{Ti}(\text{OIPr})_4$ ), titan(IV)-2-etylhexyloxid och titan(IV)(trietanolaminato)isopropoxid. Se figur 7 och 8 för strukturformel för de två sistnämnda. Renhetsgraden för prekursorerna var 97 % för titanbutoxid, -isopropoxid och -etoxid, 95 % för titan-2-etylhexyloxid och 80 % för titan(trietanolaminato)isopropoxid.



Figur 7: Titan(IV)(trietanolaminato)-isopropoxid.



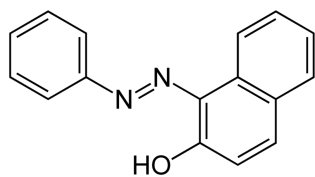
Figur 8: Titan(IV)-2-etylhexyloxid.

### 3.1.4 Aktiv substans

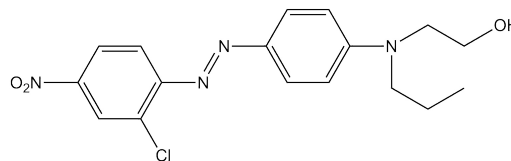
Som tidigare nämnt syftade projektet till att uppnå den optimala sammansättningen av komponenter som skulle framställa så hållbara mikrokapslar som möjligt. Kapslarna skulle i sin tur hålla inne biocider. Istället för att studera inkapslingsförmågan av biocider valdes det att använda ett färgämne för att studera kapslarnas förmåga att kapsla in en aktiv substans.

Färgämnena som undersöktes var Sudan-1, Disperse Red 13 och  $\beta$ -karoten. Första steget i att välja ett lämpligt färgämne var att se till att det inte reagerade med övriga komponenter. Steg två var att hitta det färgämne med högst löslighet i

oljafasen. Se figur 9 respektive 10 för den kemiska strukturen på färgämnen Sudan-1 och Disperse Red 13.



Figur 9: Sudan-1.



Figur 10: Disperse Red 13.

## 3.2 Formulering av mikrokapslar

Mikrokapslarna tillverkades genom att låta en vattenfas och en oljefas kombineras i en airbrush med kvävgas ( $N_2$ ) som drivgas, se figur 3. Vattenfasen bestod av MilliQ-vatten och ett ytaktivt ämne. Oljefasen bestod av en titandioxidprekursor, ett hydrofobt lösningsmedel och eventuellt ett färgämne. Viktförhållandet som användes mellan prekursor och lösningsmedlet var 1:4. Syftet med airbrushen var att spraya de kombinerade faserna mot en upphängd aluminiumyta där mikrokapslarna suspenderade i vattenfas fick rinna ner i en bägare. Därefter filtrerades suspensionen genom ett tätmaskigt nät av rostfritt stål med bredd 0,125 mm (AB Derma) för att filtrera bort större aggregat av titandioxid som inte format mikrokapslar. Efter utförd sprayning noterades även hur mycket oljefas och vattenfas som använts.

### 3.2.1 Reaktionens pH-beroende för olika prekursorer

För att bestämma pH-värdets effekt på mikrokapslarna användes en saltsyralösning respektive en natriumhydroxidlösning. Oljefasen som användes bestod av  $Ti(OBu)_4$  och oleylalkohol. Vattenfasen som användes var en 1 viktprocent PVA-lösning. Vattenfasens pH-värde bestämdes med hjälp av lackmuspapper till ungefär 5. Saltsyralösningen lades till i vattenfasen för att erhålla ett pH-värde inom intervallet 1 till 4. Därefter utfördes test med tillsats av natriumhydroxidlösningen, där pH-värden mellan 6 och 10 erhöles.

Efter tester på pH-beroendet hos  $Ti(OBu)_4$  utfördes gjordes liknande tester för  $Ti(OIPr)_4$  och  $Ti(OEt)_4$  som prekursor.  $Ti(OEt)_4$  är i fast form vid rumstemperatur och behövde värmas till  $40\text{ }^\circ\text{C}$  i en inkubator innan den kunde blandas med oleylalkohol. Experiment med  $Ti(OIPr)_4$  som prekursor utfördes

däremot med ett snävare pH-intervall mellan 4 och 10. Slutligen undersöktes titan-2-etylhexyloxid samt titan-trietanolaminatoisopropoxid. Vid dessa undersökningar justerades inte pH på vattenfasen.

### 3.3 Mikroskopi

Efter det laborativa arbetet med att framställa mikrokapslarna analyserades proven först genom enklare visuella inspektioner av proverna, vilket gjorde det möjligt att bedöma om formuleringen av mikrokapslarna hade lyckats eller inte. Stora mängder av partikelansamlingar på botten av provvialen indikerade att oljefasen inuti mikrokapslarna hade läckt ut och att kapselfragmenten därefter hade sedimenterat. Vid gräddbildning, däremot, var mikrokapslarna hela då oljefasen har lägre densitet än vattenfasen.

För mer noggrann analys användes ljusmikroskopet Zeiss Axio Imager.M2. Med detta ljusmikroskop gick det att bland annat bestämma storleken på de enskilda mikrokapslarna och därmed också dess storleksfördelning i provet. Dessutom var det även möjligt att fastställa om de bildade mikrokapslarna var hela, eller om oljefasen inuti dem hade börjat läcka ut. Därav utfördes upprepade itereringar med olika sammansättningar av det undersökta ämnet för att på så sätt kunna få fram en optimal formulering.

För att erhålla en mätning på mikrokapslarnas radier användes programmet ImageJ. Ett antal mikroskopibilder togs för att kunna skapa storleksfördelningen med avseende på mikrokapslarnas radier med hjälp av programmet.

#### 3.3.1 Bildanalys med ImageJ

I programmet ImageJ fanns det ett antal verktyg och funktioner som möjliggjorde beräkning av areor och avstånd. Programmet tillämpades i syfte att analysera mikrokapslarna genom de mikroskopibilder som togs för respektive prov.

Två typer av analyser genomfördes med stöd av programmet. Dels användes det för beräkning av antalet mikrokapslar som kunde identifieras på bilderna, men även för att bestämma storleksfördelningen med avseende på radierna på kapslarna för respektive prov.

Fastställandet av storleksfördelningen för respektive prov tillämpades på två olika sätt. I den ena metoden mättes mikrokapslarnas diametrar direkt utan någon form



av förbehandling av mikroskopibilden. Dessa diametrar sparades sedan till en matris som kunde bearbetas i andra program, exempelvis Microsoft Excel, för att sedan kunna skapa en log-normalfördelning av datan i MATLAB. Däremot behandlas bilden i den andra metoden så att kapslarna utgjorde svarta punkter/fläckar på en vit bakgrund. Utifrån denna bild beräknade programmet kapslarnas areor och presenterade dem i en matris. Denna matris användes ännu en gång som grund till skapandet av log-normalfördelning av datan.

### 3.4 Stabilitet av mikrokapslar

Mikrokapslarnas stabilitet undersöktes över tid. Ett antal undersökta parametrar, med avseende på mikrokapselstabiliteten, som ansågs vara mest lovande från tidigare sprayningar valdes ut. Därefter sprayades de ännu en gång och fick stå under lätt omrörning i 28 dagar. Proverna undersöktes till följd av detta med mikroskop vid fyra tidpunkter; direkt efter sprayning, en dag senare, en vecka senare och efter 28 dagar.

Sammansättningen för proverna som undersöktes presenteras i tabell 3 tillsammans med vilken parameter som ändrats från ursprungsreceptet. Dessutom är de prover där pH specificeras i provnamnet modifierade med en tillsats av syra eller bas.

Tabell 3: De olika stabilitetstesten med de ingående komponenterna.

Prov	Vattenfas	pH	Oljefas	Prekursor
Referens	1 % PVA 95 % hydr.	5,0	Oleylalkohol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
5 % PVA	5 % PVA 95 % hydr.	3,0	Oleylalkohol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
PVA 99+ %	1 % PVA 99+ % hydr.	3,0	Oleylalkohol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
PMAA	5 % PMAA	2,5	Oleylalkohol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
Propoxid pH 6	1 % PVA 95 % hydr.	6,0	Oleylalkohol	Ti(OIPr) <sub>4</sub>
Propoxid pH 8,5	1 % PVA 95 % hydr.	8,5	Oleylalkohol	Ti(OIPr) <sub>4</sub>
Butoxid pH 6	1 % PVA 95 % hydr.	6,0	Oleylalkohol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
Butoxid pH 8,5	1 % PVA 95 % hydr.	8,5	Oleylalkohol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
Metyloleat	1 % PVA 95 % hydr.	5,0	Metyloleat	Ti(OBu) <sub>4</sub>
Undekanol	1 % PVA 95 % hydr.	5,0	Undekanol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
2-EtHe	1 % PVA 95 % hydr.	5,0	Oleylalkohol	Ti(O-2-EtHe) <sub>4</sub>

### 3.5 Spektrofotometri

Kapslarnas förmåga att innesluta ett färgämne undersöktes över tid med hjälp av spektrofotometri. Prover sprayades och därefter filtrerades mikrokapslarna bort med ett sprutfilter med polyvinylidenfluorid som membranmaterial. Till följd av detta mättes koncentrationen färgämne som släppts ut i vattenfasen med en spektrofotometer vid flera olika tidpunkter. Därefter jämfördes detta med en standardkurva skapad med färgämnet Sudan-1 och tensiden Brij<sup>®</sup> L23 löst i vatten. Tensiden användes för att öka färgämnets löslighet i vatten. I tabell 4 nedan redogörs de undersökta proven, där prov som genererade sämre resultat under stabilitetstesten inte undersöktes vidare.

Tabell 4: De olika testen av färginkapsling med de ingående komponenterna.

Prov	Vattenfas	pH	Oljefas	Prekursor
Referens	1 % PVA 95 % hydr.	5,0	Oleylalkohol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
PMAA	5 % PMAA	2,5	Oleylalkohol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
Butoxid pH6	1 % PVA 95 % hydr.	6,0	Oleylalkohol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
Undekanol	1 % PVA 95 % hydr.	5,0	Undekanol	Ti(OBu) <sub>4</sub>
2-EtHe	1 % PVA 95 % hydr.	5,0	Oleylalkohol	Ti(O2-EtHe) <sub>4</sub>

## 4 Resultat och diskussion

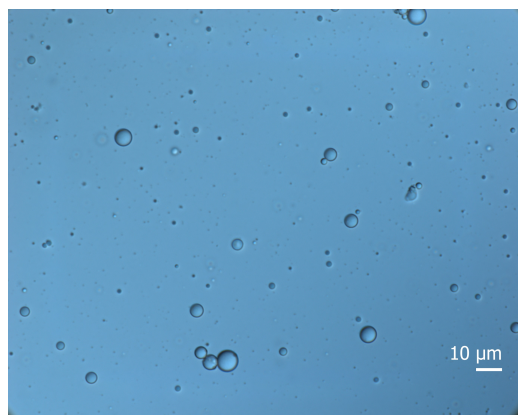
I detta kapitel presenteras resultaten av proverna. Dessutom förs det en diskussion kring hur resultaten förhåller sig till grundreceptet.

Den kvalitativa delen bestod av bestämningen kring huruvida de olika proverna har genomgått de olika faserna av fassetparationerna, som nämndes i kapitel 2.2, eller inte. Den kvantitativa delen bestod av bestämningen av mikrokapslarnas storkleksfördelning i de olika proverna med hjälp av programmet ImageJ.

En diskussion kring fördelar och nackdelar för samtliga av proven behandlas efter presentationen av dessa. Dessutom kommer laborationsutförandet att diskuteras och utvärderas.

### 4.1 Referensrecept

Som tidigare nämnt utgick arbetet från ett ursprungsrecept som under arbetets gång användes som referens för nya parametrar som undersöktes. I figur 11 nedan kan ett typexempel på kapslar tillverkade på detta vis ses.



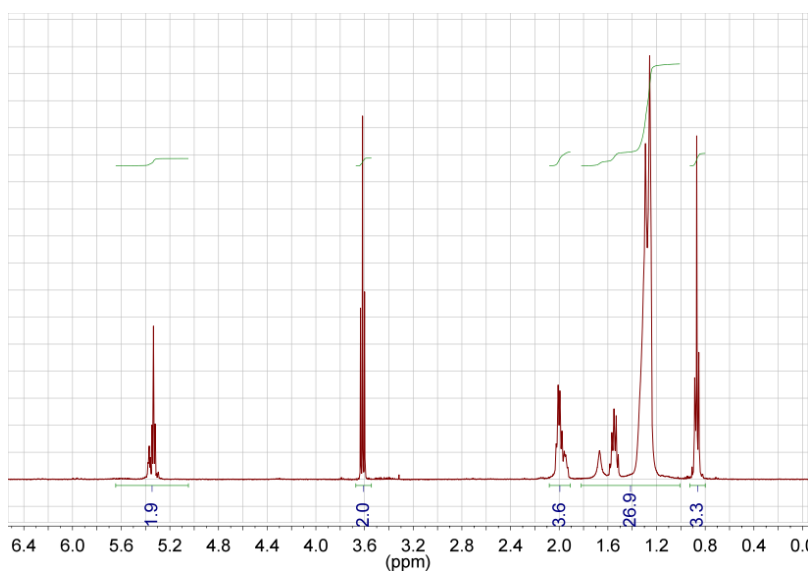
Figur 11: Prov av kapslar tillverkade med 1 % PVA (95 % hydrolyserad), oleylalkohol och  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ .

## 4.2 Val av olja

Nedan presenteras de olika oljor som har testats. Förutom oljan är de övriga komponenterna samma som för referensprovet. För alla prover användes en oljefas bestående av 20 % titanbutoxid och resten olja.

### 4.2.1 Oleylalkohol

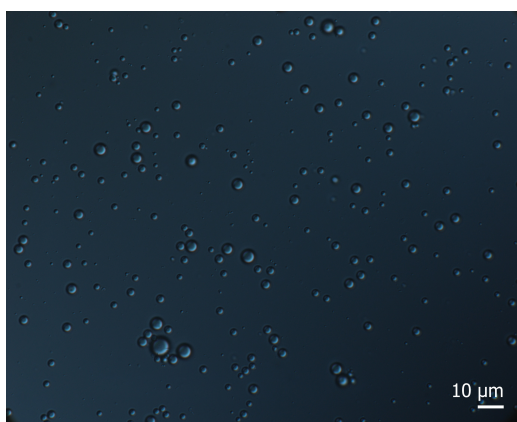
Oleylalkohol från två olika tillverkare (Fluka Chemika respektive Acros Organics) undersöktes där båda var registrerade med en teknisk renhet på 50-60 %. Bara den ena (Fluka Chemika) producerade hela mikrokapslar. Det var också bara denna som var flytande vid rumstemperatur. Oleylalkoholen från Acros Organics var mer vaxartad och behövde värmas upp något för att bli flytande. En NMR-analys gjordes därför av den oleylalkohol som producerade hela mikrokapslar, se figur 12. Det gick dock inte att identifiera några nämnvärda föroreningar som skulle kunna förklara de väldigt olika egenskaperna.



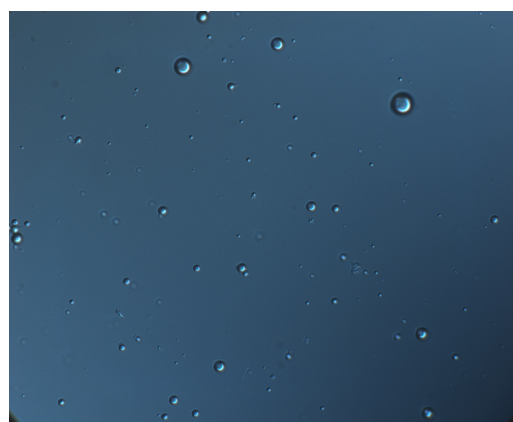
Figur 12:  $^1\text{H}$  NMR-spektrum av oleylalkohol (Fluka Chemika) löst i deutererad kloroform,  $\text{CDCl}_3$ .

#### 4.2.2 Metyloleat

Det första försöket med metyloleat erhöi bra resultat med många och hela kapslar, se figur 13. Däremot erhöi sämre resultat, det vill säga färre mikrokapslar, när testet utfördes ännu en gång direkt efter det första försöket, se figur 14. Detta kan bero på att olika användanden av airbrushen kan ha genererat metodfel. De lovande resultaten innebar därmed att fortsatta stabilitetsstudier utfördes på metyloleat.



Figur 13: Prov 1 av kapslar tillverkade med 1 % PVA (95 % hydrolyserad), metyloleat och  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ .



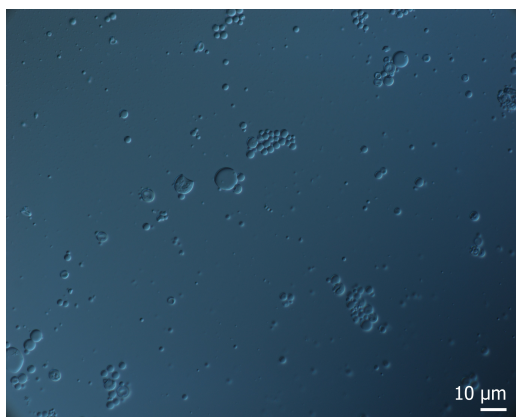
Figur 14: Prov 2 av kapslar tillverkade med 1 % PVA (95 % hydrolyserad), metyloleat och  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ . Skalan är den samma som i prov 1.

### 4.2.3 Cykloheptanon

Vid test med cykloheptanon uppstod problem med att spraya. Den lägre viskositeten jämfört med oleylalkohol gjorde att en för stor mängd olja rann över till airbrushens huvudkammare och sedan vattenfasbehållaren. Då reagerade en stor del av prekursorerna i just behållaren för vattenfas och sprayades därmed inte ut. Detta resulterade i bildandet av relativt få och små kapslar. Detta illustreras i figur 1 i Bilaga 1. På grund av det dåliga resultatet och svårigheterna vid sprayandet utfördes inga fortsatta stabilitetsstudier med cykloheptanon.

### 4.2.4 Undekanol

Test med undekanol erhöll lovande resultat då det bildades många hela kapslar. Kapslarna var dock mer flockulerade än vid referenstestet, se figur 15. Som vid fallet med metyloleat uppvisade undekanol bra resultat. Därmed utfördes stabilitetsstudier även för undekanol.



Figur 15: Kapslar tillverkade med 1 % PVA (95 % hydrolyserad), undekanol och  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ .

### 4.2.5 Långa fettalkoholer

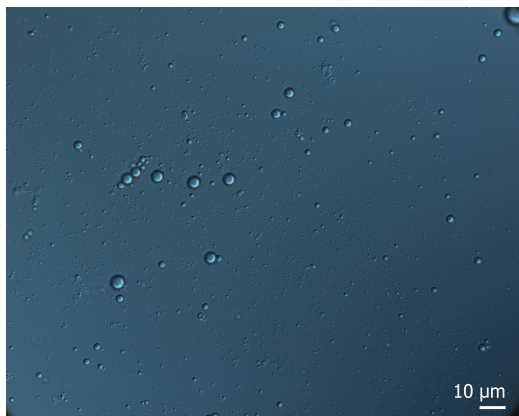
Tester med blandningen av långa fettalkoholer, C12-C16, inleddes med en NMR-studie som visade att medelvärdet på kedjelängden var 13 kolatomer. Resultatet från sprayningen med denna blandning blev dock bristfällig. Det bildades väldigt få kapslar vid användandet av denna oljefas och man såg titandioxidfragment som inte hade bildat kapslar, se figur 2 i Bilaga 1. På grund av detta utfördes inga fortsatta stabilitetsstudier med C12-C16.

### 4.3 Val av dispergeringsmedel

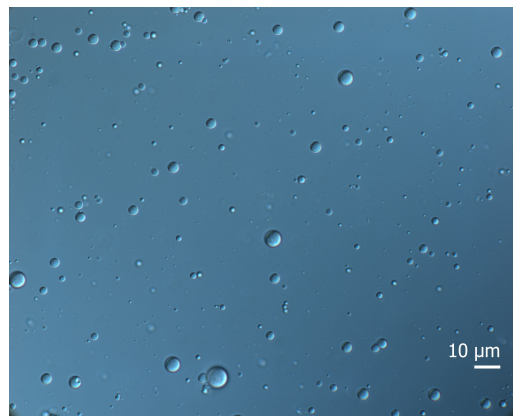
Dispergeringsmedlen delas upp i tre huvudsakliga grupper: variationer på PVA-molekylen från grundreceptet, akryl- respektive metakrylsyrapolymerer och etylenglykolpolymerer. Resultaten för dessa dispergeringsmedel kan ses nedan.

#### 4.3.1 PVA

I utgångsreceptet användes 1 viktprocent PVA med 95 % hydrolysgrad. Försök gjordes därför dels med en högre andel ytaktivt ämne på 5 % istället, och dessutom med PVA som hade den högre hydrolyseringsgraden 99+ %. Se figur 16 och 17. Försöket med 5 % PVA med 95 % hydrolysgrad uppvisade många små kapslar tillsammans med några större. Här kunde även en viskositetsökning observeras på vattenfasen vilket gjorde detta prov praktiskt svårare att spraya i och med att det då blev svårare för vattenfasen att flöda ut ur vattenfasbehållaren på airbrushen. Med 1 % PVA med 99+ % hydrolysgrad syntes inte alls lika små kapslar.



Figur 16: 5 % PVA med 95 % hydrolysgrad.



Figur 17: 1 % PVA med 99+ % hydrolysgrad.

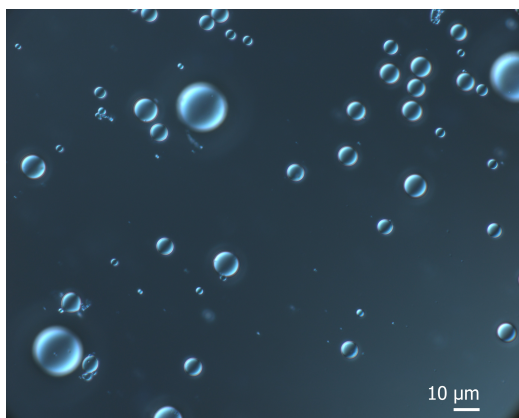
#### 4.3.2 PAA och PMAA

PAA med  $M_w = 350\,000$  g/mol fungerade inte i denna applikation, se figur 3 i Bilaga 1. Dels var den svår att rent praktiskt spraya då den ökade vattenfasens viskositet till oönskade nivåer. Dessutom stabiliserades inte kapslarna tillräckligt under bildandet, möjligen på grund av en för långsam diffusion med anledning av den höga molekylvikten, då det erhöles mycket kapselfragment i provet. Därför avfärdades detta dispergeringsmedel.

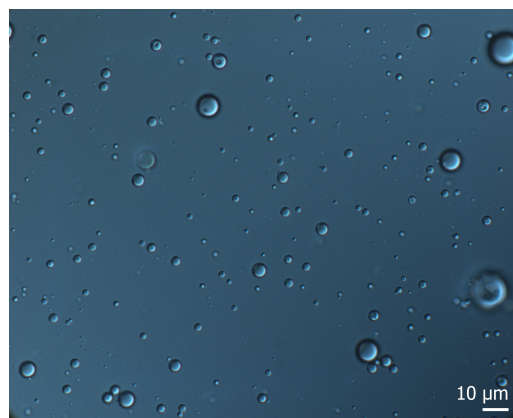
PAA med en lägre molekylvikt på 5 000 g/mol gav likvärdiga kapslar som PVA:n i ursprungsreceptet, se figur 4 i Bilaga 1. PAA inkluderades dock inte i stabilitetstesterna då den låga molekylvikten troligtvis skulle resultera i en sämre stabilitet över tid.

PMAA med en molekylmassa på 9 500 g/mol producerade väldigt små kapslar och det var således svårt att se om de var trasiga eller ej med den förstoringen som var tillgänglig. Kapslarna här var även till viss del flockulerade en kort tid efter tillverkningen, se figur 5 i Bilaga 1.

PMAA med molekylvikten 100 000 g/mol resulterade kapslar med storlek lik ursprungsreceptet. Den sistnämnda testades även med 5 % ytaktivt ämne. Resultatet blev då ett prov med mindre kapselstorlek i förhållande till provet med 1 %, se figur 18 och 19. Rekommendationen att dispergeringsmedlen skulle ha en molekylvikt mindre än 20 000 g/mol visade sig alltså stämma dåligt för titandioxidmikrokapslarna. Anledningen till detta är antagligen att solida mikrosfärer av titandioxid, vilka rekommendationen baserades på, skiljer sig från mikrokapslarna med en kärnstruktur. En stabilitetsstudie över tid gjordes på provet med 5 % PMAA med molekylvikten 100 000 g/mol.



Figur 18: Vattenfas innehållande 1 % PMAA med molekylvikt 100 000 g/mol.



Figur 19: Vattenfas innehållande 5 % PMAA med molekylvikt 100 000 g/mol.

### 4.3.3 Etylenglykolpolymerer

När PVA ersattes med Pluronic<sup>®</sup> F108 med molekylvikt 14 600 g/mol erhöles ett prov med en stor andel kapselfragment, se figur 6 i Bilaga 1. När Pluronic<sup>®</sup> P103

istället användes (figur 7 i bilaga 1), bildades det utöver mikrokapslar även emulsionsdroppar av oljefas, dispergerade i vattenfasen. Det här kan bero på att detta dispergeringsmedel stabiliserade oljefasen bättre. Försök med en högre andel prekursor i oljefasen gjordes då, men praktiska problem observerades när prekursorerna reagerade redan i oljefasbehållaren till airbrushen och bildade titandioxidfragment.

Poly(etylenglykol), med molekylvikt 8000 g/mol (figur 8 i Bilaga 1), gav upphov till en stor andel kapslar som flockulerade och gick sönder. När Tween<sup>®</sup> 80 användes som dispergeringsmedel erhöles stora kapslar ( $\approx 10 \mu\text{m}$  diameter), se figur 9 i bilaga 1. På grund av dessa faktorer utfördes inga fortsatta stabilitetsstudier på prover med etylenglykolpolymerer.

## 4.4 Val av pH och prekursorer

Vid undersökning av pH-beroende testades ett brett omfång av pH-nivåer, från pH 1 till pH 10, hos vattenfasen, med PVA av 95 % hydrolysggrad, för tre olika prekursorer, nämligen titanetoxid, titanisopropoxid och titanbutoxid. Dessutom testades prekursorerna titanrietanolaminatoisopropoxid och titan-2-etylhexyloxid, detta utan någon förändring av pH i vattenfasen.

### 4.4.1 Titanetoxid, -butoxid och -isopropoxid

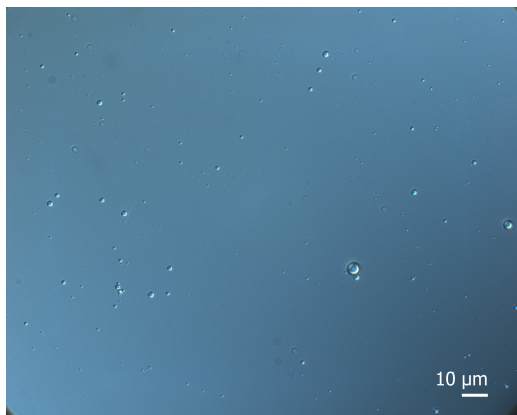
Det framkom tidigt att titanetoxid var en prekursor som gav icke-optimala resultat i avseendet att väldigt få kapslar bildades. Detta ledde till att titanetoxid avfärdades för fortsatta studier. Detta kan förklaras med att denna prekursor tenderar att reagera, relativt sett, väldigt snabbt med vattnet vilket förhindrar inkapslingen av oljefasen. Den snabbare kinetiken kan som tidigare sagt förklaras av att etoxidkedjorna är kortare vilket gör att molekylerna blir mer mottagliga för en nukleofil attack ifrån en vattenmolekyl.

I fallet med titanbutoxid bildades även en liten mängd kapslar vid pH 1. Av denna anledning genomfördes inga försök vid pH 1 med prekursorerna titanisopropoxid. Även vid pH 10 bildades det få kapslar för både titanbutoxid och titanisopropoxid.

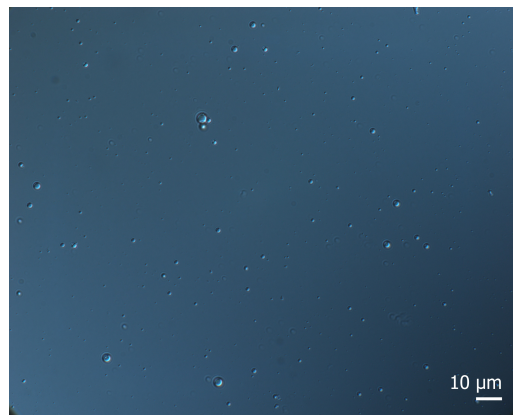
Vid pH 4 bildades många kapslar av radierna 0,5-2  $\mu\text{m}$  för både titanbutoxid och titanisopropoxid. Däremot förekom det relativt många små flockulationer av kapslar, samt många stora kapslar ( $>10 \mu\text{m}$ ) som spruckit. Förekomsten av detta var ungefär lika för de båda prekursorerna (se figur 10 och 11 i bilaga 1). Vid pH 6 noterades färre flockulationer och spruckna kapslar än för pH 4, se figur 20 och 21.



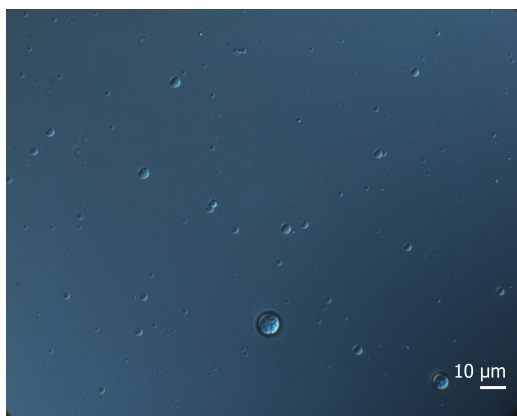
Även mer jämnstora kapslar observerades för detta fall. Vid pH 8,5 observerades, likt för pH 6, få flockulationer, men partiklarna var mindre jämnstora, se figur 22 och 23. På grund av dessa resultat för både titanbutoxid och titanisopropoxid vid pH 6 och 8,5 utfördes vidare stabilitetsstudier för dessa prov.



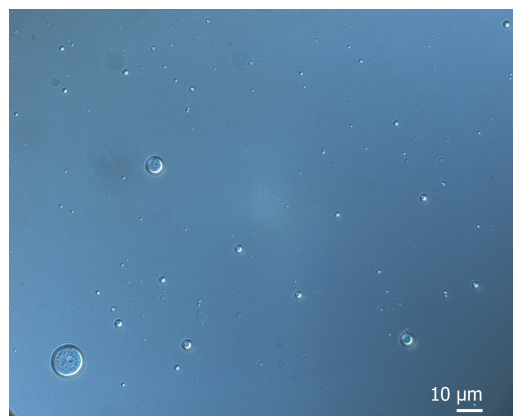
Figur 20: Mikrokapslar med titanisopropoxid som prekursor och en vattenfas innehållande 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 6.



Figur 21: Mikrokapslar med titanbutoxid som prekursor och en vattenfas innehållande 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 6.



Figur 22: Mikrokapslar med titanisopropoxid som prekursor och en vattenfas innehållande 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5.



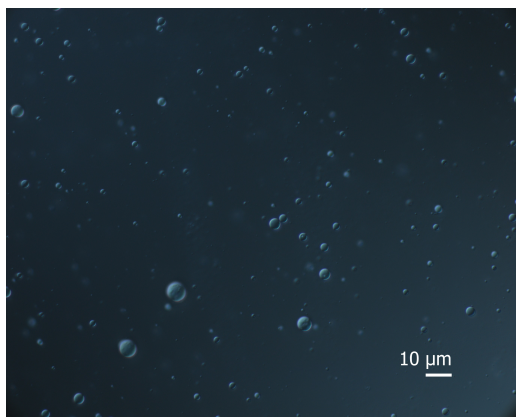
Figur 23: Mikrokapslar med titanbutoxid som prekursor och en vattenfas innehållande 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5.

Med hjälp av NMR-spektroskopi bestämdes fördelningskonstanten för butanol (som bildas när  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  reagerar) mellan oleylalkohol och vatten till  $K = 5,0$  enligt ekvation 14. Detta medförde alltså att en stor del av den bildade butanolen fanns

inuti mikrokapslarna. Det hade trots detta gått att bestämma reaktionsutbytet för prekursorerna genom att mäta koncentrationen butanol i en vattenfas där kapslarna filtrerats bort. Reaktionsutbytet hade sedan kunna antyda något om skaltjockleken och huruvida det fanns oreagerad prekursor inkapslad eller inte. För 2-etylhexanol är dock vattenlösligheten ännu lägre vilket hade gjort det svårare att i detta fall bestämma reaktionsutbytet från NMR-analyser av vattenfasen.

#### 4.4.2 Titantrietanolaminatoisopropoxid och titan-2-etylhexyloxid

Titan(IV)-trietanolaminatoisopropoxid uppvisade praktiska problem vid sprayningen. Prekursorerna reagerade för tidigt, redan i airbrushens oljefasbehållare, vilket ledde till att utloppskanalen sattes igen. På grund av detta avfärdades denna prekursor från fortsatta studier. Användandet av titan(IV)-2-etylhexyloxid upplevdes ge kapslar lika de producerade med grundreceptet. Därför studerades dessa över tid för att bestämma huruvida dess stabilitet skiljde sig från grundreceptet. Se figur 12 i bilaga 1 respektive figur 24 nedan för bilder på de två proverna med titan-trietanolaminatoisopropoxid respektive titan-2-etylhexyloxid.

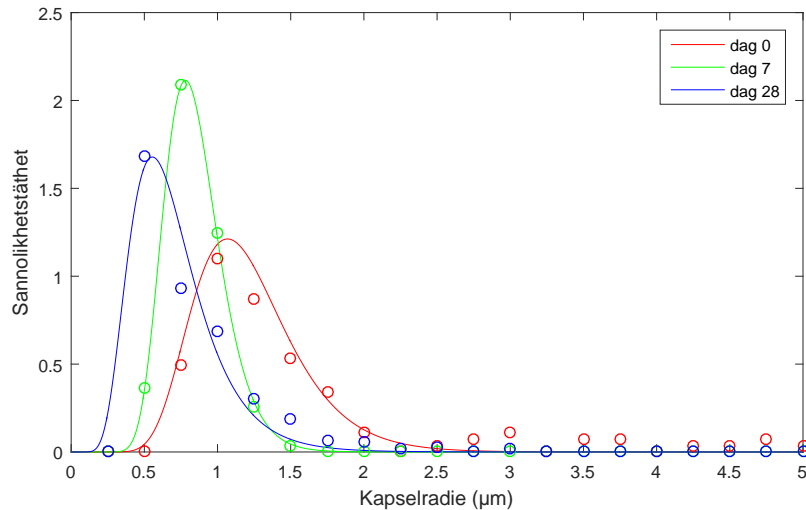


Figur 24: Mikrokapslar med titan-2-etylhexyloxid som prekursor och en vattenfas innehållande 1 % PVA (95 % hydrolyserad).

#### 4.5 Stabilitetsundersökningar

För att utvärdera stabiliteten hos de undersökta proverna studerades dels kapselkoncentration och dels storleksfördelningar. Utöver detta gjordes även visuella inspektioner av proverna. Se tabell 3 för en fullständig lista över de prov där stabiliteten undersökts. Storleksfördelningen för referensprovet över tid kan ses

i figur 25. En minskande medelradie kan observeras över tid. Detta beror troligen på att större kapslar har sämre stabilitet och därför tenderar att gå sönder fortare än de mindre kapslarna. Mikrokapslarnas utseende över tid kan ses i figur 1-4 i bilaga 2.



Figur 25: Lognormalfördelningar (kurvor) tillsammans med uppmätta data (cirklar) vid 0, 7 respektive 28 dagar efter tillverkning för referensprovet med titanbutoxid och 1% PVA.

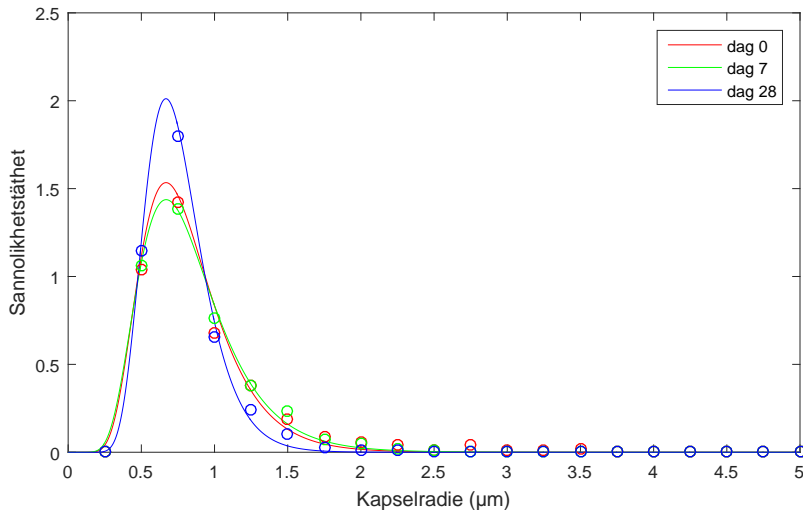
#### 4.5.1 Oljefas

För testet med undekanol som oljefas noterades en ökning av kapslar en vecka efter tillverkning jämfört med direkt efter, se figur 31. Detta beror troligtvis på att de bilder som analyserades inte gav en helt korrekt bild över antalet kapslar i provet. Man kunde också se att efter en vecka hade antalet flockulerade kapslar ökat lite. Storleksfördelningen för provet direkt efter tillverkning och en vecka senare är väldigt lika som ses i figur 26.

Efter 28 dagar kan man dock se att storleksfördelningen har ändrats och den är smalare jämfört med efter en vecka och direkt efter provet gjordes. Efter 28 dagar hade också antalet kapslar minskat och andelen flockulerade hade ökat. Då antalet kapslar minskat och en smalare storleksfördelning kan ses efter 28 dagar kan man anta att det är de större kapslarna som spruckit efter 28 dagar, som i referensprovet. Mikrokapslarnas utseende vid test av undekanol presenteras i figur 5-8 i bilaga 2.

Det är tydligt att det är de mindre kapslarna som är stabilare över tid då storleksfördelningen efter längre tid går mot en högre sannolikstäthet för kapslar

med mindre radie. Detta stödjer teorin att de större kapslarna är mer instabila över tid och går lättare sönder.



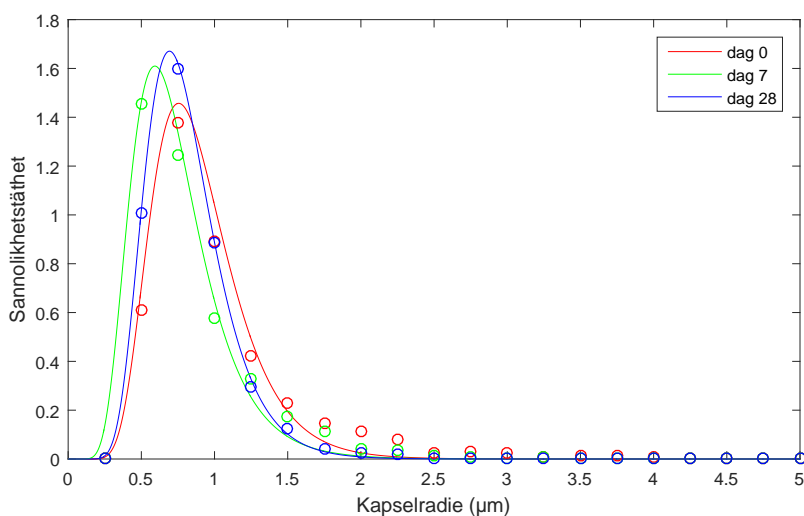
Figur 26: Lognormalfördelningar (kurvor) tillsammans med uppmätta data (cirklar) vid 0, 7 respektive 28 dagar efter tillverkning för titanbutoxid i undekanol med en vattenfas innehållande 1 % PVA med 95 % hydrolyseringsgrad.

Metyloleat visade som tidigare nämnt lovande resultat i de första sprayade proverna. Det resultatet återfanns inte i stabilitetsundersökningarna, där antalet hela kapslar var väldigt låg redan vid första mättillfället och minskade till endast ett fåtal, se figur 31. Exempel på utseende för kapslarna kan ses i figur 9-12 i bilaga 2.

#### 4.5.2 Dispergeringsmedel

För stabilitetsundersökningarna med de båda PVA-molekylerna av olika hydrolyseringsgrad och koncentration i vattenfasen observerades en minskning i antalet kapslar en vecka efter tillverkning. Dessutom kunde det observeras aggregat ( $\approx 2$  mm stora) som hade flockulerat och gräddbildat trots konstant omrörning.

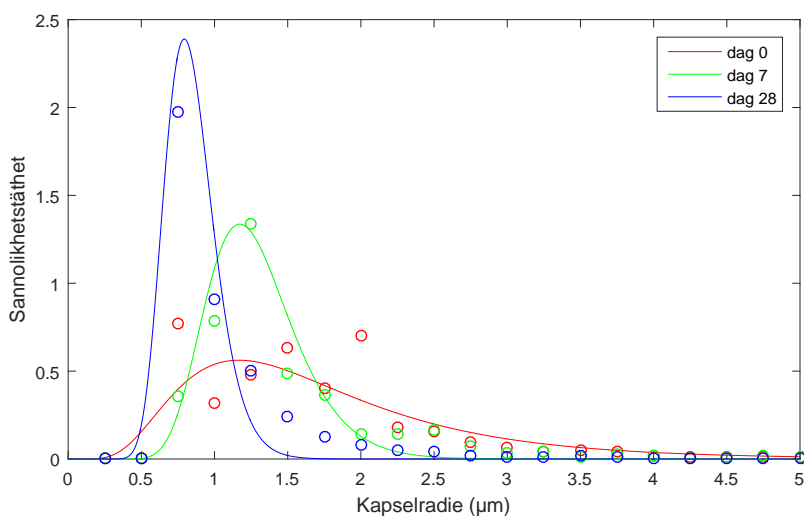
Provet med PMAA uppvisade inte denna tidigare nämnda flockulation, utan var i princip oförändrat efter en vecka och likaså efter en månad vad gäller både kapselkoncentration och storleksfördelning. Figur 27 visar storleksfördelningen över tid för provet med PMAA. En smal storleksfördelning som dessutom var nästan oförändrad efter 28 dagar observerades. Det skedde dock en liten förändring i mängden större kapslar, som troligtvis beror på att de har en större tendens att gå sönder än de mindre kapslarna.



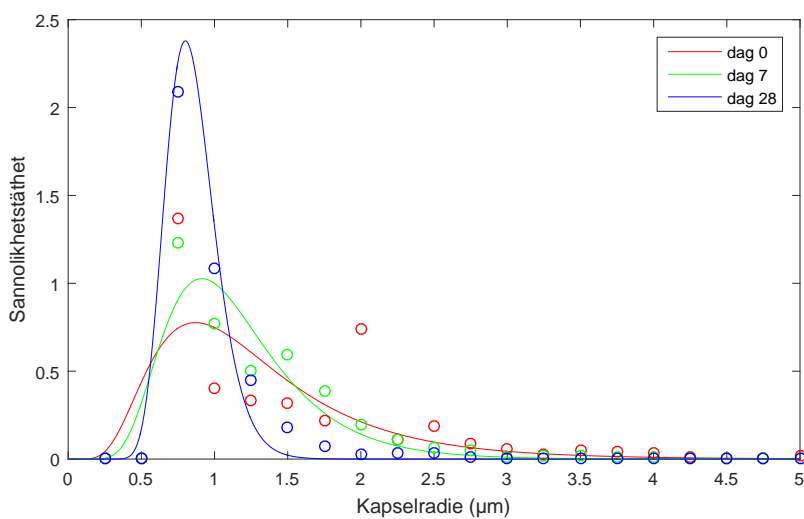
Figur 27: Lognormalfördelningar (kurvor) tillsammans med uppmätta data (cirklar) vid 0, 7 respektive 28 dagar efter tillverkning för provet med 5 % PMAA, oleylalkohol och titanbutoxid.

### 4.5.3 Titanbutoxid

Vid dag 0 observerades breda storleksfördelningar för provet med titanbutoxid vid både pH 6 och pH 8,5, se figur 28 och 29. Efter en dag observerades ingen signifikant skillnad, men efter 7 dagar kunde flockulationer observeras för båda proverna. Detta var däremot mer utmärkande vid pH 6. Även större kapslar hade spruckit medan de mindre var mer stabila, vilket ledde till smalare storleksfördelningar. Efter 28 dagar hade storleksfördelningarna för båda pH-proven smalnat av ännu mer, vilket igen indikerar på att de större kapslarna hade spruckit i allt högre grad och att kapslar av relativt små radier (ungefär 0,85 µm, där tätheten är som störst för båda pH-nivåer) kvarstod. Se figur 25-32 i bilaga 2 för mikrokapslarnas utseende vid de olika tidpunkterna för de två proverna. Användande av titanbutoxid och PVA vid pH 6 valdes till fortsatta studier av färginkapsling.



Figur 28: Lognormalfördelningar (kurvor) tillsammans med uppmätta data (cirklar) vid 0, 7 respektive 28 dagar efter tillverkning vid användande av titanbutoxid vid pH 6.



Figur 29: Lognormalfördelningar (kurvor) tillsammans med uppmätta data (cirklar) vid 0, 7 respektive 28 dagar efter tillverkning vid användande av titanbutoxid vid pH 8,5.

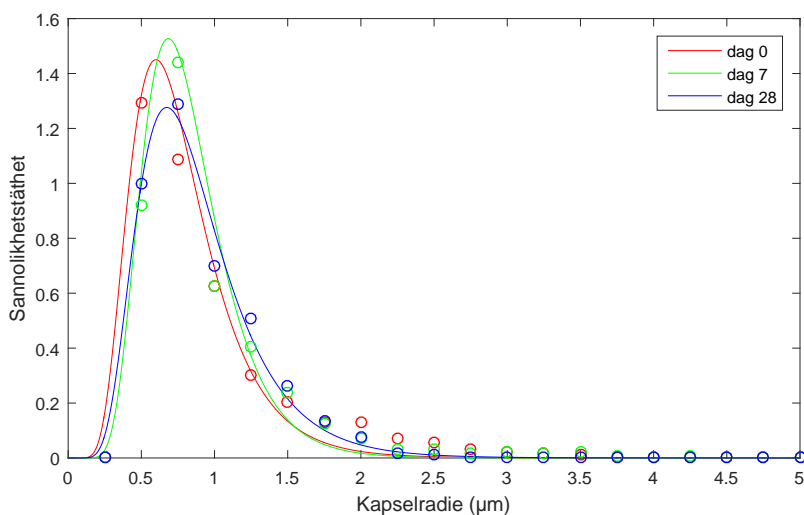
#### 4.5.4 Titanisopropoxid

För prekursorerna titanisopropoxid bildades marginellt fler kapslar vid pH 6 än vid pH 8,5, men storleksfördelningarna var likartade för båda fallen. Efter en dag för provet med pH 8,5 hade ett antal kapslar spruckit, något som inte var lika

förekommande för provet med pH 6. Sju dagar efter framtagningen av mikrokapslarna hade relativt sett stora mängder olja läckt i båda fallen, där pH 8,5 visade på större områden med icke-inkapslad oljefas. Fler flockulationer kunde identifieras för pH 8,5. Efter 28 dagar observerades färre spruckna kapslar, troligtvis på grund av att oljan gräddbildats och de spruckna  $\text{TiO}_2$ -skalerna sedimenterat. Centrifugering av proven bekräftade detta. Se figur 33-40 i bilaga 2 för mikrokapslarnas utseende vid de olika tidpunkterna för de två proven. På grund av att mikrokapslarna inte uppvisade lovande resultat, inkluderades inte dessa prover i senare studier av färginkapsling.

#### 4.5.5 Titan-2-etylhexyloxid

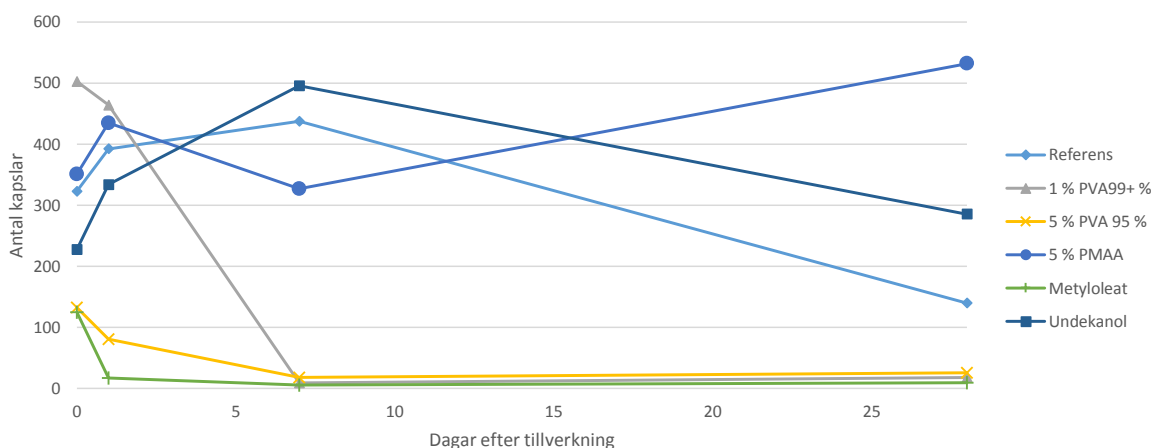
För prekursorerna titan-2-etylhexyloxid kunde relativt stora partiklar identifieras efter 7 dagar från laborationstillfället. Dessa var dock i stort sett obefintliga när provet analyserades i mikroskop efter 28 dagar, se bilaga 2. Storleksfördelningen var dock likartad över tid, se figur 30. Det blev en marginell utveckling där medelradien blev lite bredare, se 33. Detta tyder på att partiklar av mindre storlek går sönder med tiden, medan de som av större storlek är håller längre. Det talar dock mot tidigare resultat, där mindre kapslar varit stabilare över tid. Då skillnaden i medelradie är så låg är det mer troligt att det här beror på slumpen och medelradien inte ändras påtagligt över de 28 dagarna.



Figur 30: Lognormalfördelningar (kurvor) tillsammans med uppmätta data (cirklar) vid 0, 7 respektive 28 dagar efter tillverkning vid användande av titan-2-etylhexyloxid.

#### 4.5.6 Stabilitetsjämförelse mellan proverna

En sammanställning av hur kapselantalen i proverna för olika dispergeringsmedel samt oljor förändrades över tid kan ses i figur 31. I figuren syns det tydligt att PVA med den högre hydrolyseringsgraden 99+ %, metyloleat och 5 viktprocent PVA med 95 % hydrolyseringsgrad innehåller en betydligt mindre mängd kapslar än övriga prover. I vissa prover kan en ökning i kapselantal observeras över tid. Figur 31 indikerar dock att provet med undekanol visar på en bättre stabilitet över tid i jämförelse med referensprovet. Detta kan möjligen även sägas om provet med 5 % PMAA. Resultatet för provet med 5 % PMAA kan dock ifrågasättas, då kapselantalet varierar över tid och bland annat ökar från 7 dagar till 28 dagar, se figur 31. Detta beror förmodligen dels på att de analyserade bilderna inte är helt representativa för hela provet och dels för att den algoritm som används i ImageJ för att räkna kapslarna ibland inte ger ett helt korrekt resultat.

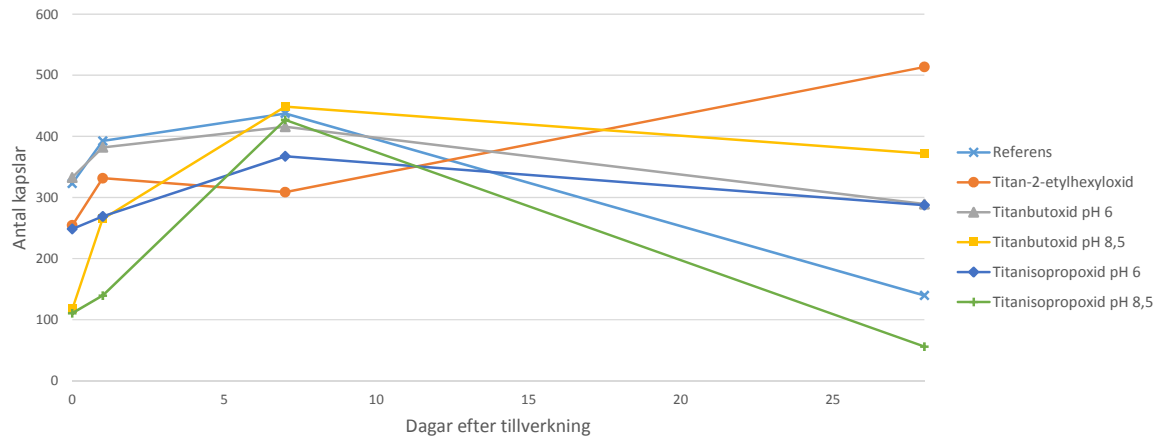


Figur 31: Kapselantal i en bild med 100x förstoring över tid för de undersökta dispergeringsmedlen och oljefaserna.

I figur 32 illustreras kapselantalet över tid för proven med titanisopropoxid och -butoxid för pH-nivåerna 6 och 8,5, samt provet med titan-2-etylhexyloxid som prekursor. I figuren syns det att provet med titanisopropoxid som prekursor med pH-nivå 8,5 har, efter 28 dagar, ett lägre antal kapslar än referensprovet över tid. Däremot visar resterande prov ett större antal kapslar efter 28 dagar än referensprovet. Det bör dock tilläggas att resultaten för titanisopropoxid är missvisade på grund av att många spruckna kapslar och olja i vattenfasen räknades som kapslar vid användande av ImageJ. Detta tillsammans med övrig information gällande stabilitetsundersökningarna (se kapitel 4.5.4), styrker tesen att titanisopropoxid inte lämpar sig som prekursor för dessa formuleringar. Samtidigt

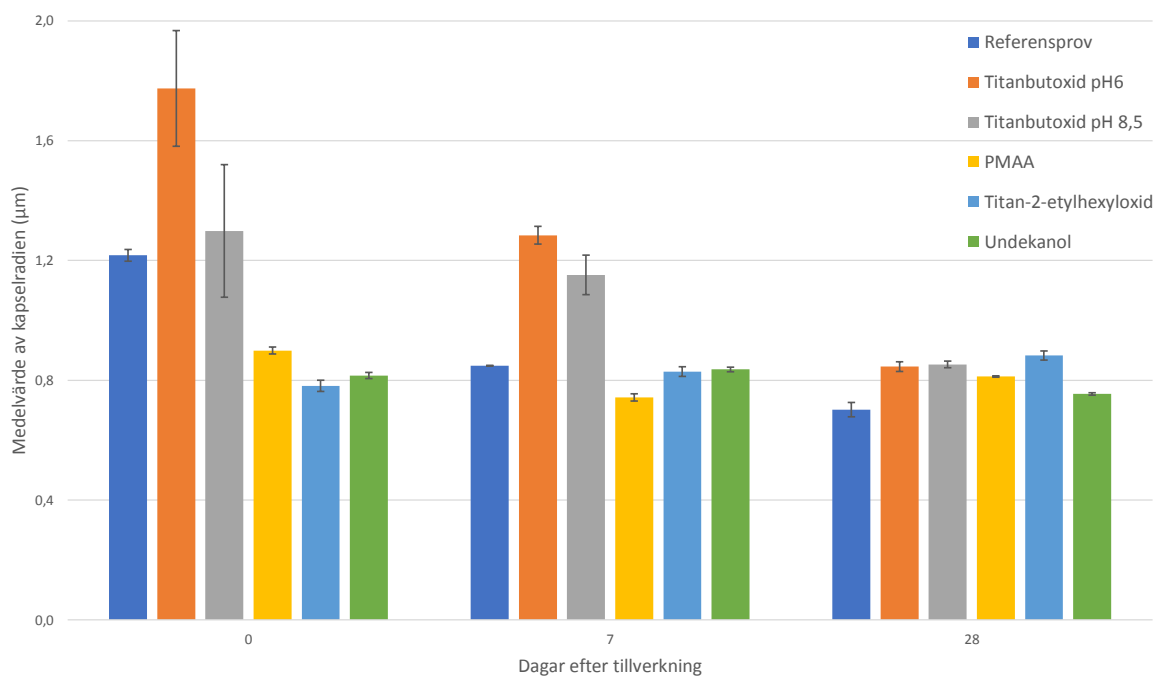


bör det dock tilläggas att det sker, för alla prov i figur 32, en del fluktuationer över tid. Detta belyser igen möjligheten att bilderna som analyserades inte var helt representativa, men också den algoritm som tillämpades i ImageJ inte var helt optimerad.



Figur 32: Kapselantal i en bild med 100x förstoring över tid för de undersökta prekursorerna samt proverna med varierat pH.

Medelvärdet av kapselradierna för de olika proverna presenteras i figur 33. För varje stapel presenteras en *felstapel* som illustrerar spridningen av de olika datapunkterna. En minskning av medelradien går att observera för nästan alla prover. Detta tyder alltså på att de mindre kapslarna i provet håller sig mer stabila över tid och att de stora kapslarna tenderar att gå sönder eller flockulera. Detta stämmer väl överens med observerade resultat från mikroskopsbilderna där det vanligen är de stora kapslarna som gått sönder.



Figur 33: Medelradier för samtliga prover där stabiliteten undersökts tillsammans med värdenas beräknade fel.

## 4.6 Tillämpning av bildbehandlingsprogrammet ImageJ

För beräkning av storlekarna och storleksfördelningen av mikrokapslarna tillämpades två olika metoder som beskrevs i 3.3.1. I den ena metoden mättes mikrokapslarna direkt, genom att manuellt dra avståndet för kapslarnas diametrar, utan någon form av förbehandling av bilden/bilderna. I den andra förbehandlades bilden/bilderna för att sedan låta programmet själv beräkna areorna av mikrokapslarna.

Dessa metoder har både fördelar och nackdelar gentemot varandra. Den stora fördelen med den manuella metoden var att man hade en större kontroll över vilka partiklar som räknas med. I de flesta bilder kunde mycket annat än hela mikrokapslar identifieras, exempelvis trasigt kapselmateriel, fri oljefas och större flockuleringar. Därav bidrog den manuella metoden till en större noggrannhet med avseende på databehandlingen. Då bedömningen av vad som skulle inkluderas i beräkningarna låg mer på själva programmet snarare än den som arbetade med programmet i den andra metoden, ökade risken att annat än mikrokapslar inkluderades i databehandlingen. Även om programmet i sig inte baserades på en smart funktionalitet fanns det emellertid verktyg som minskade risken för

inkludering av icke-relevant data. Ett sådant verktyg baserades på att ett krav på *cirkularitet* kunde sättas vid analysen av partiklarna, det vill säga endast kapslar/partiklar som var tillräckligt cirkulära inkluderades i beräkningarna av areorna.

Fördelen med den andra metoden var att den var tidseffektiv. Med andra ord var den relativt snabb att genomföra under förutsättningen att bilderna blivit förbehandlade. Det bör dock tilläggas att det var av olika svårighetsgrad att förbehandla bilderna. Bilder som hade tagits med en större upplösning uppvisade en större detaljrikedom av kapselinnehållet. Detta försvårade förbehandlingen markant, då kapslarna kunde få olika djup då bilderna skulle konverteras till svarta punkter/fläckar på en vit bakgrund. Detta ledde bland annat till att en del av kapslarna inte erhöll väldefinierade former för bilder med större upplösning. Detta problem förekom inte för bilder med en lägre upplösning. Därför var det av vikt att ett antal bilder med en lägre upplösning togs med hänsyn för analys i ImageJ.

Det var utifrån den andra metoden som kapselantalet beräknades över tid, se figur 31 och 32. Som det noterades i kapitel 4.5.6, fanns det en del variationer över tid gällande kapselantalet för de olika proverna. Detta faktum åskådliggjorde begränsningarna med ImageJ och hur programmet tillämpades. Därför var det igen viktigt att ett antal bilder med lägre upplösning togs med avseende på denna analys.

I slutändan noterades att båda metoder gav liknande log-normfördelningar, även om mindre avvikelser observerades. Detta illustrerar det faktum att de olika metoderna har fördelar och nackdelar av olika karaktär men trots det gav liknande resultat.

## 4.7 Inkapsling av färgämne

Vid blandning av  $\beta$ -karoten med oljefasen (oleylalkohol och titanbutoxid) observerades en fällning, och därför uteslöts  $\beta$ -karoten. En högre löslighet i oljefasen observerades för Sudan-1 jämfört med Disperse Red 13 och därför gjordes inkapsling med Sudan-1 som färgämne.

Efter att ha gjort en spädningsserie med Brij<sup>®</sup> L23 och Sudan-1 erhöles ekvation 16

$$A = 58C \quad (16)$$

där  $A$  är uppmätt absorptions och  $C$  är koncentrationen av Sudan-1 (g/l). Ekvationen användes sedan för att beräkna koncentrationen i de fem sprayade proverna, listade i tabell 4.

Av de fem prover som undersöktes gav fyra prover en fördelning av färgämnet mellan kapslarna och suspensionen som var så låg i vattenfasen att den låg under detektionsgränsen för spektrofotometern, även efter en vecka. Det enda provet som gav utslag var det med 5 % PMAA som ytaktivt ämne. Det släppte ut ungefär 85 % av den beräknade högsta koncentrationen som kunde finnas i kapslarna redan vid första mättilfället direkt efter tillverkning, vilket sedan inte ändrades märkvärt efter en dag respektive en vecka. Visuellt upptäcktes det att färgämne samlats på magnetlopporna som rörde om i suspensionerna.

Dessa resultaten skulle kunna förklaras av att den höga halten PMAA relativt de andra polymererna ökade lösligheten för det hydrofoba Sudan-1. En större löslighet skulle delvis innebära ett snabbare utsläpp från kapslarna då det utifrån entropin är mer gynnsamt. Det skulle även innebära att färgämnet fördelas jämnt i suspensionen vilket sedan kan mätas lätt i spektrometern. Om färgämnet inte kan lösa sig väl i vattenfasen kommer den att flockulera, vilket observerades i övriga prover. För att säkerställa detta skulle löslighetstester för Sudan-1 i olika vattenlösningar av polymerer och med olika polymerhalter behöva utföras.

## 4.8 Begränsningar med det laborativa utförandet

Det fanns vissa begränsningar med laborationsutförandet. Först och främst uppstod ett praktiskt problem när olje- eller vattenfasen hade för hög viskositet. Det blev då svårt att transportera ut den genom mynningen från respektive behållare på airbrushen vilket ledde till ett ofördelaktigt förhållande mellan de två faserna ut från spraymunstycket. Ytterligare ett problem med airbrushen var att det krävdes en viss teknik vid sprayningsprocessen. Det var därför svårt att replikera försök med exakt samma utförande. Dessutom skulle alternativ till aluminiumskärmen som användes som uppsamlingsyta för aerosolen behöva undersökas. Aluminiumskärmen hade fördelen att den var väldigt enkel, men samtidigt fastnade en del kapslar på den. Möjligen skulle en större andel hela kapslar fås om en annan skärm hade använts istället.

Ett alternativt tillvägagångssätt för att undersöka vilka kombinationer av vattenfaser och oljefaser som är kompatibla hade varit att utnyttja spridningsvillkoren beskrivna i avsnitt 2.4.1. Genom att bestämma

spridningskoefficienterna, antingen med numeriska värden från litteraturen eller genom experiment, skulle det gå att förutsäga vilka kombinationer av oljefas och dispergeringsmedel som skulle producera partiklar med den önskade kärnstrukturen. Vidare skulle möjligen spridningsvillkoren kunna förklara varför vissa av de genomförda försöken misslyckades.

## 5 Slutsats

I detta projekt förbättrades en metod för tillverkning av titandioxidmikrokapslar utifrån en artikel av Jonatan Bergek [4]. Kvaliteten på mikrokapslarna förbättrades genom vissa modifikationer av grundreceptet. Med avseende på dispergeringsmedel observerades en förbättring av stabiliteten vid användandet av PMAA (5 viktprocent) jämfört med PVA (1 viktprocent). En ytterligare förbättring gjordes genom att använda undekanol som olja. Gällande prekursorer var titan-2-etylhexyloxid stabilast över tid, och det observerades att ökat pH gav stabilare kapslar inom intervallet 5-8,5 för titanbutoxid.

Förutom de kvalitetsförbättringar som gjordes identifierades även viktiga förbättringsområden för fortsatta studier. Dessa presenteras nedan.

Inledningsvis undersöktes inte synergien mellan olika parametrar, vilket kan vara viktigt för optimerade kapslar. Det undersöktes inte heller om aluminiumskärmen som användes för att fånga upp de sprayade kapslarna kunde ersättas av någon bättre yta eller metod, vilket skulle kunna ge ett högre utbyte. Ännu en möjlig parameter att undersöka är att använda två stycken olika ytaktiva ämnen med olika molekylmassa samtidigt. Ämnet med lägre molekylmassa skulle då kunna stabilisera vid kapseltillverkning och det med en högre molekylmassa skulle stabilisera över en längre tid.

Tjockleken på kapslarna undersöktes endast översiktligt och ger därmed för lite information om den viktigaste faktorn för frisättningshastigheten.

Frisättningsstudier där en diffusionsmodell formuleras bör utföras. Även alternativa metoder för att undersöka kapseltjocklek kan vara av intresse.

Slutligen så var viskositeten på olje- och vattenfasen en faktor som begränsade om det var möjligt att tillverka kapslarna då båda faserna måste rinna ut ur sina behållare. Det var således en teknisk och inte en kemisk begränsning, vilket hindrar kombinationer av olje- och vattenfaser som potentiellt skulle bilda bra kapslar om de kunde sprayas. En möjlig lösning är att använda en sprayanordning som sprutar in faserna i den gemensamma kammaren.

## Referenser

- [1] Lars Nordstierna. "Färg - en kort introduktion". I: Chalmers tekniska högskola, Göteborg, 2016.
- [2] ECHA. *Understanding BPR*. URL: <https://echa.europa.eu/regulations/biocidal-products-regulation/understanding-bpr>.
- [3] Jonatan Bergek. *Experimental Design and Evaluation of Biocide Release from Microcapsules*. Institutionen för kemi- och bioteknik, Teknisk ytkemi, Chalmers tekniska högskola, 2014.
- [4] Jonatan Bergek. *Evaluation of Biocide Release from Modified Microcapsules*. Institutionen för kemi och kemiteknik, Teknisk ytkemi, Chalmers tekniska högskola, 2017. ISBN: 978-91-7597-524-5.
- [5] Andrew Loxley och Brian Vincent. "Preparation of Poly(methylmethacrylate) Microcapsules with Liquid Cores". I: *Journal of Colloid and Interface Science* 208.1 (1998), s. 49–62. ISSN: 0021-9797. DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1998.5698>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979798956983>.
- [6] ICIS. *Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Uses and Market Data*. URL: <http://www.icis.com/resources/news/2007/11/07/9076546/titanium-dioxide-tio2-uses-and-market-data/>.
- [7] Viktoria Davidsson. *Formulation and Controlled Release - Titania Core-shell Particles with Biocide*. 2016.
- [8] Krister Holmberg. *Yt- och kolloidkemi*. Chalmers tekniska högskola, Göteborg, aug. 2007.
- [9] IUPAC Compendium of Chemical Terminology. *Dispersion (in polymer chemistry)*. Öppnad den 2 Februari 2017. 2007. URL: <http://old.iupac.org/goldbook/DT07265.pdf>.
- [10] Erik Kissa. *Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement*. Vol. 84. Marcel Dekker, Inc, 1999. Kap. Dipersion: The System, s. 1–2. ISBN: 9780824719944.
- [11] University of Illinois: Department of animal sciences. *Milk Composition Physicochemical Properties*. Öppnad den 17 Februari 2017. URL: [http://ansci.illinois.edu/static/ansc438/Milkcompsynth/milkcomp\\_physicochem.html](http://ansci.illinois.edu/static/ansc438/Milkcompsynth/milkcomp_physicochem.html).

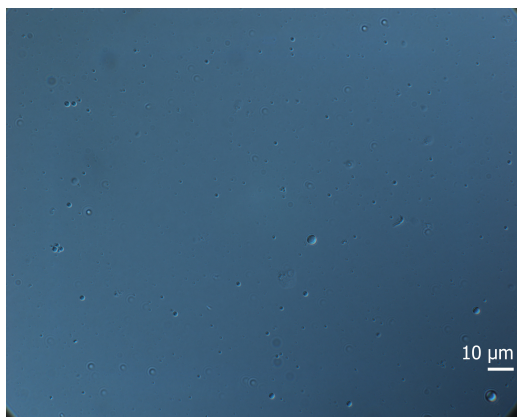
- [12] Edinformatics. *SUSPENSIONS AND COLLOIDS*. Öppnad den 21 Februari 2017. 1999. URL: [http://www.edinformatics.com/math\\_science/suspensions\\_colloids.htm](http://www.edinformatics.com/math_science/suspensions_colloids.htm).
- [13] Tharwat F. Tadros. *Emulsion Formation, Stability, and Rheology*. John Wiley & Sons, Inc, 2013. Kap. Introduction. ISBN: 9783527319916. DOI: 10.1002/9783527647941.
- [14] Food Additives. *Emulsifiers*. Öppnad den 21 Februari 2017. 2013. URL: <http://www.foodadditivesworld.com/emulsifiers.html>.
- [15] Dictionary. *Paint*. Öppnad den 21 Februari 2017. 2012. URL: <http://www.dictionary.com/browse/paint>.
- [16] Bharat Baldewa och Yogesh M. Joshi. *Thixotropy and Physical Aging in Acrylic Emulsion Paint*. Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Kanpur, 2016.
- [17] IUPAC. *Aerosol*. Öppnad den 17 Februari 2017. URL: <https://goldbook.iupac.org/A00176.html>.
- [18] Gregory Benko. *AIRBRUSH PAINT, PROCESSES, PIGMENTS, & POLYMERS*. Öppnad den 17 Februari 2017. Juli 2014. URL: <http://www.gellnerindustrial.com/airbrush-paint-processes-pigments-polymers>.
- [19] Tutorvista. *Flocculation*. Öppnad den 21 Februari 2017. 2017. URL: <http://chemistry.tutorvista.com/physical-chemistry/flocculation.html>.
- [20] Jean-Louis Salager. *SURFACTANTS Types and Uses*. Vol. 2. Marcel Dekker, Inc, 2002. Kap. AMPHIPHILES and SURFACTANTS, s. 3–4.
- [21] Jon Hogdal. *Polymerers egenskaper och ytaktivitet*. Öppnad den 21 Februari 2017. 25 maj 1999. URL: [www.uu.se/press/pressmeddelanden/pressmeddelande-visning/?id=764&na=disputation](http://www.uu.se/press/pressmeddelanden/pressmeddelande-visning/?id=764&na=disputation).
- [22] Saeed Farrokhpay. "A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment". I: *Advances in Colloid and Interface Science* 151.1–2 (2009), s. 24–32. ISSN: 0001-8686. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.07.004>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868609000554>.
- [23] Robert Joseph Young och Peter A Lovell. *Introduction to polymers*. Tredje upplagan. Chapman & Hall London, 2011. ISBN: 9780849339295.

- [24] Jacob N. Israelachvili. "Intermolecular and Surface Forces". I: Tredje Upplagan. San Diego: Academic Press, 2011. Kap. 17 - Adhesion and Wetting Phenomena, s. 416–417. ISBN: 978-0-12-375182-9. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-375182-9.10017-X>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012375182910017X>.
- [25] Daniel Bonn m. fl. "Wetting and spreading". I: *Rev. Mod. Phys.* 81 (2 maj 2009), s. 4–5. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.739. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.739>.
- [26] IUPAC. *Morphology*. Öppnad den 17 Mars 2017. URL: <https://goldbook.iupac.org/MT07285.html>.
- [27] Markus Andersson Trojer m. fl. "Encapsulation of actives for sustained release". I: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (41 2013), s. 17730. DOI: 10.1039/C3CP52686K. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP52686K>.
- [28] Christopher Rulison. *Two-Component Surface Energy Characterization As a Predictor of Wettability and Dispersability. Application Note # 213*. Krüss GmbH, jan. 2000.
- [29] TRONOX. *Titanium dioxide pigment*. Öppnad den 21 Februari 2017. 2017. URL: <http://www.tronox.com/titanium-dioxide-pigment/>.
- [30] TDMA. *About Titanium Dioxide*. Öppnad den 21 Februari 2017. Juli 2013. URL: [www.tdma.info/images/Documents/About\\_TiO2\\_\\_Brochure\\_-\\_July\\_2013.pdf](http://www.tdma.info/images/Documents/About_TiO2__Brochure_-_July_2013.pdf).
- [31] Department of Chemistry University of York. *Titanium dioxide*. Öppnad den 21 Februari 2017. 18 Mars 2013. URL: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html>.
- [32] EWG. *Nanoparticles in Sunscreens*. Öppnad den 21 Februari 2017. 2017. URL: <http://www.ewg.org/sunscreen/report/nanoparticles-in-sunscreen/>.
- [33] Solubility of Things. *Solubility of alcohols (eg. ethanol)*. Öppnad 2 maj 2017. URL: <http://www.solubilityofthings.com/water/alcohols>.
- [34] Learn Chemistry. *TiO<sub>2</sub>: Manufacture of Titanium Dioxide*. Öppnad den 23 Mars 2017. URL: <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/download/res00001267/cmp00002617/pdf>.
- [35] AEA Energy & Environment. "Analysis of the Simplification of the Titanium Dioxide Directives". I: (2007).

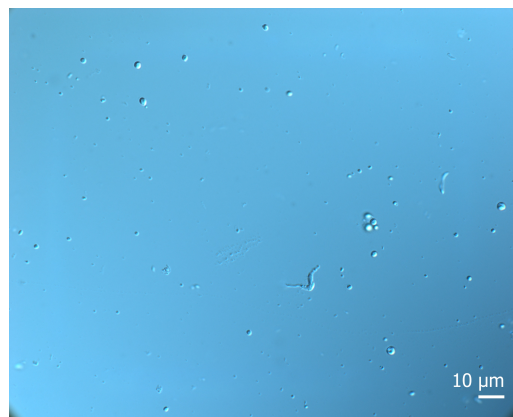


- [36] Kemikalieinspektionen. *Vanliga typer av biocidprodukter*. Öppnad den 21 Februari 2017. Febr. 2017. URL: <http://www.kemi.se/hitta-direkt/bekampningsmedel/biocidprodukter/vanliga-typer-av-biocidprodukter>.
- [37] Melzer. *Saving the Paints from Constant Threat of Microbial Attack*. Öppnad den 21 Februari 2017. URL: [http://www.sme.in/melzerchemicals/paint\\_micorbial\\_deterioration\\_copy2.pdf](http://www.sme.in/melzerchemicals/paint_micorbial_deterioration_copy2.pdf).
- [38] A J McBain, A H Rickard och P. Gilbert. "Possible implications of biocide accumulation in the environment on the prevalence of bacterial antibiotic resistance". I: *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 29.6 (2002), s. 326–330. ISSN: 1476-5535. DOI: 10.1038/sj.jim.7000324. URL: <http://dx.doi.org/10.1038/sj.jim.7000324>.
- [39] Solunetti. *Spektrofotometri*. Öppnad den 20 April 2017. URL: <http://www.solunetti.fi/se/solubiologia/spektrofotometria/>.
- [40] Jörgen Malmquist och Jozef Kowalewski. *NMR*. Öppnad 2 maj 2017. URL: <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/nmr>.
- [41] Bimal P. Singh m.fl. "The role of poly(methacrylic acid) conformation on dispersion behavior of nano TiO<sub>2</sub> powder". I: *Applied Surface Science* 258.8 (2012), s. 3524–3531. ISSN: 0169-4332. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.107>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211018666>.
- [42] Tobias Persson m.fl. *Metodoptimering för syntetisering av titandioxid-mikrokapslar genom en lösningsmedelsburen emulsion*. Institutionen för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, 2016.

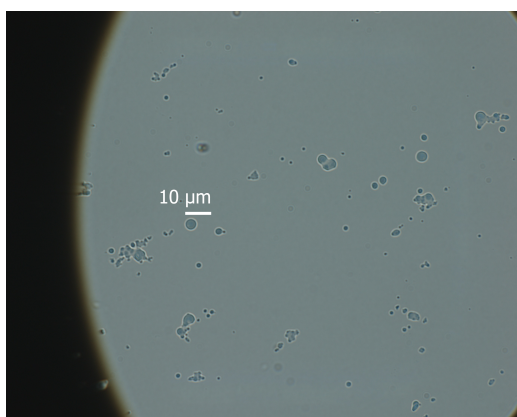
## A Bilaga 1



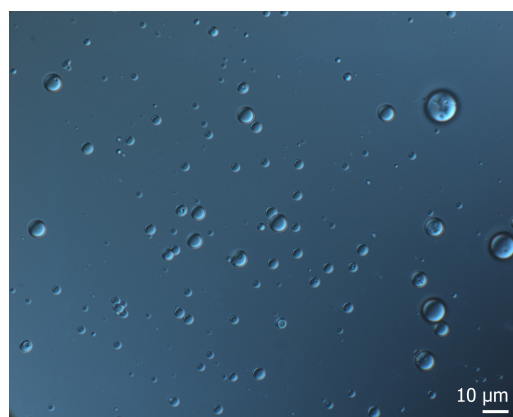
Figur 1: Kapslar tillverkade med 1 % PVA (95 % hydrolyserad), cykloheptanon och  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$



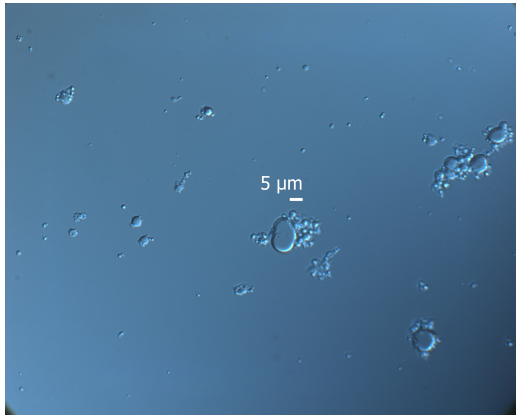
Figur 2: Prov av kapslar tillverkade med 1 % PVA (95 % hydrolyserad), en blandning av långa fettalkoholer och  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ .



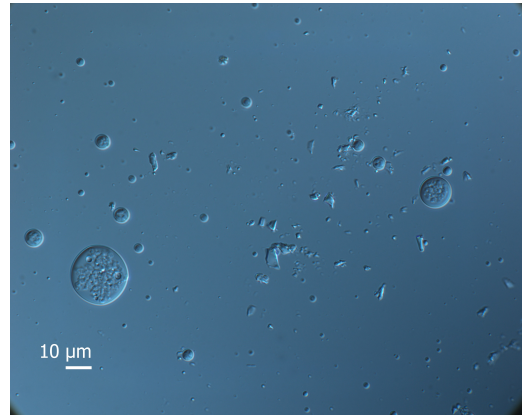
Figur 3: Mikrokaplar skapade med 1 % PAA som hade molekylmassan  $M_w = 350\,000$  g/mol som ytaktivt ämne. Den udda bilden beror på en felaktig inställning på mikroskopet



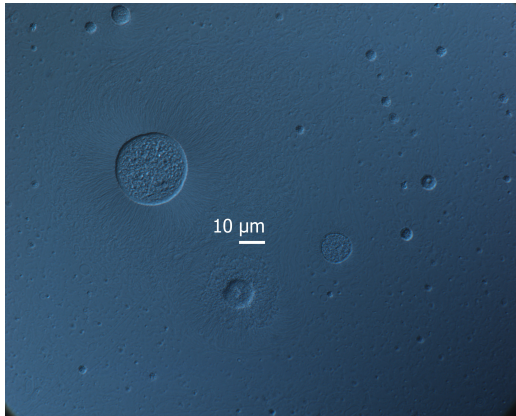
Figur 4: Mikrokaplar skapade med 1 % PAA som hade molekylmassan  $M_w = 5000$  g/mol som ytaktivt ämne.



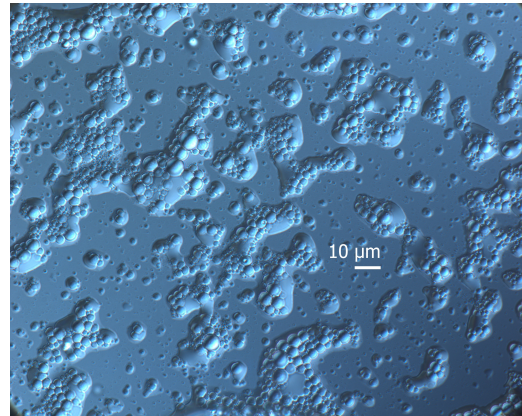
Figur 5: Mikrokapslar skapade med 1 % PMAA som hade molekylmassan  $M_w = 9500$  g/mol som ytaktivt ämne.



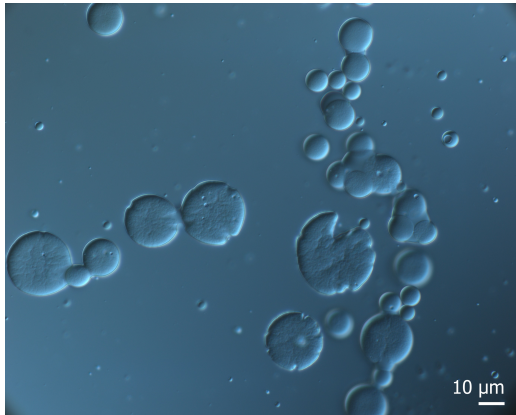
Figur 6: 1 viktprocent PEG-PPG-PEG med molekylvikt 14 600 g/mol i vattenfasen.



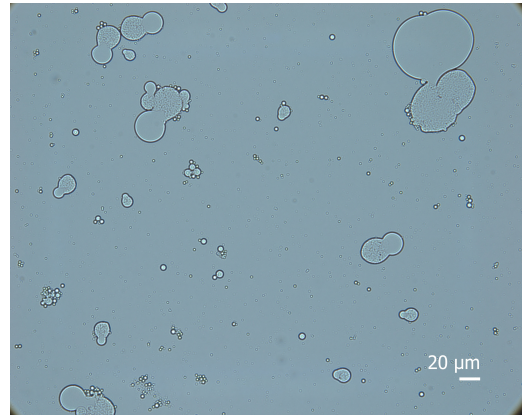
Figur 7: Mikrokapslar skapade med 1 % Pluronic<sup>®</sup> P103 som ytaktivt ämne.



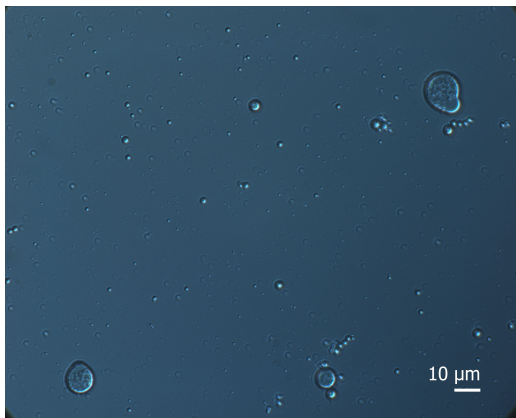
Figur 8: Mikrokapslar skapade med 1 % PEG 8000 som ytaktivt ämne.



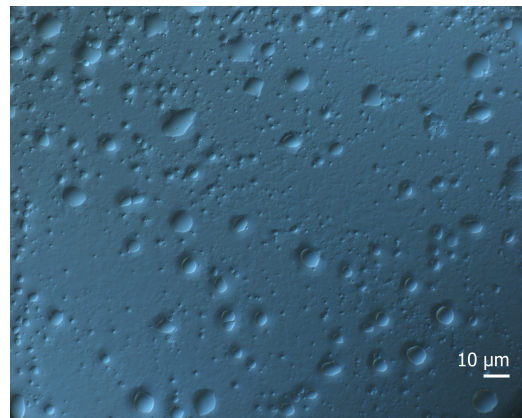
Figur 9: Mikrokapslar skapade med 1 % Tween<sup>®</sup> 80 som ytaktivt ämne.



Figur 10: Mikrokapslar vid användande av titanisopropoxid som prekursor med en vattenfas innehållande 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 4.

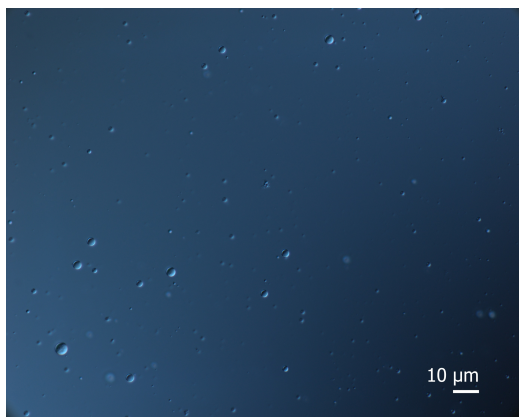


Figur 11: Mikrokapslar vid användande av titanbutoxid som prekursor med en vattenfas innehållande 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 4.

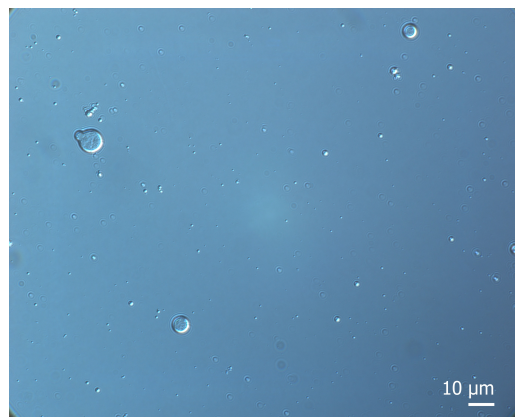


Figur 12: Mikrokapslar skapade med titan(IV)-(trietylaminato)isopropoxid som prekursor.

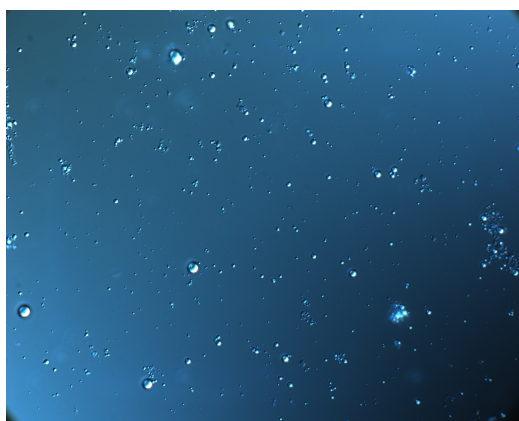
## B Bilaga 2



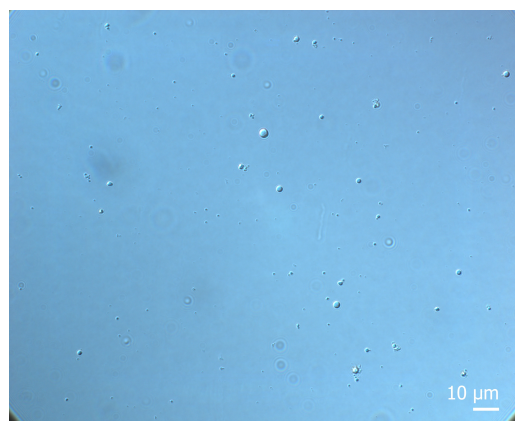
Figur 1: Mikrokapslar skapade med referensreceptet vid dag 0.



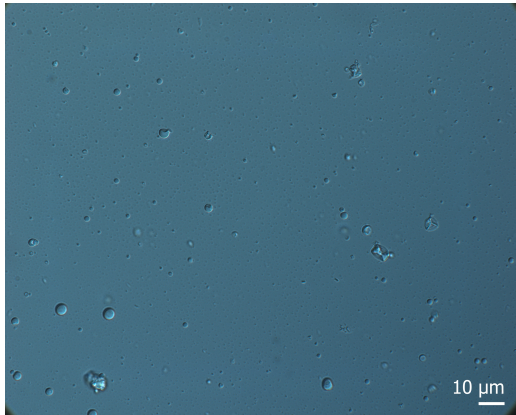
Figur 2: Mikrokapslar skapade med referensreceptet vid dag 1.



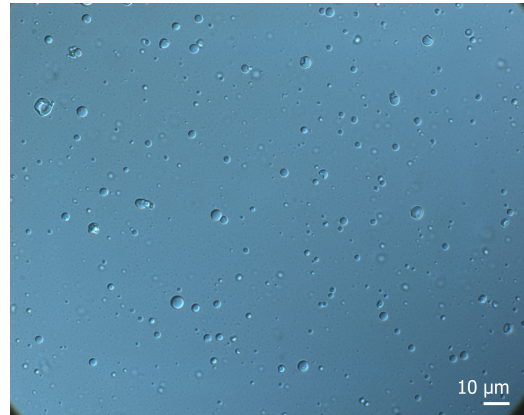
Figur 3: Mikrokapslar skapade med referensreceptet vid dag 7.



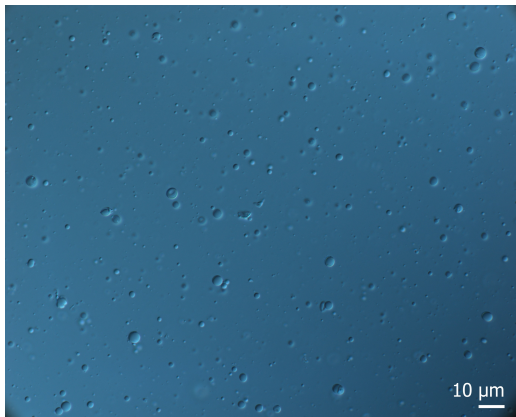
Figur 4: Mikrokapslar skapade med referensreceptet vid dag 28.



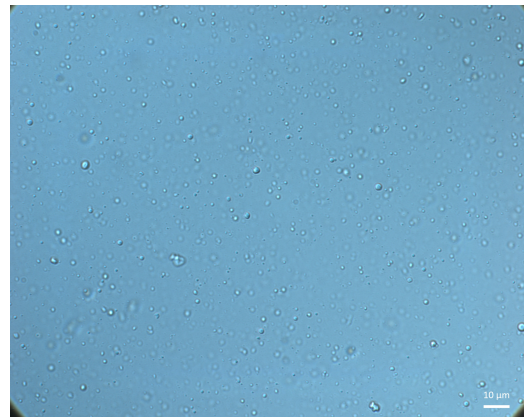
Figur 5: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid, 1 % PVA (95 % hydrolyserad) och undekanol vid dag 0.



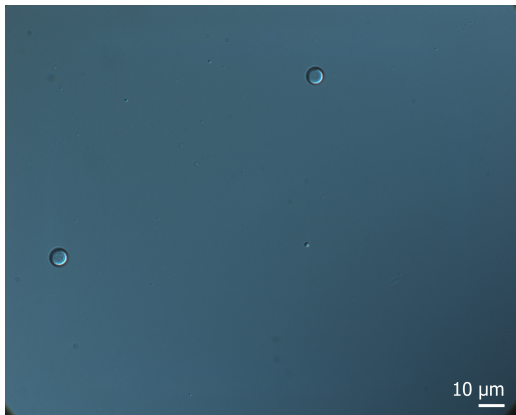
Figur 6: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid, 1 % PVA (95 % hydrolyserad) och undekanol vid dag 1.



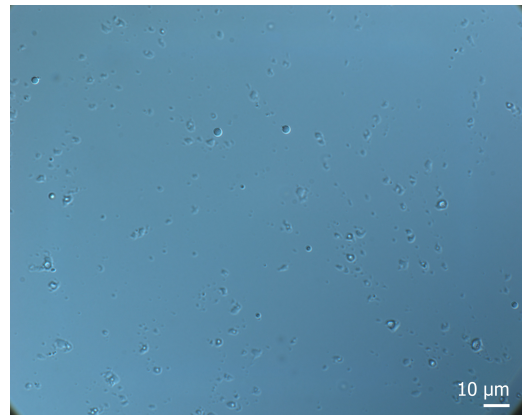
Figur 7: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid, 1 % PVA (95 % hydrolyserad) och undekanol vid dag 7.



Figur 8: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid, 1 % PVA (95 % hydrolyserad) och undekanol vid dag 28.



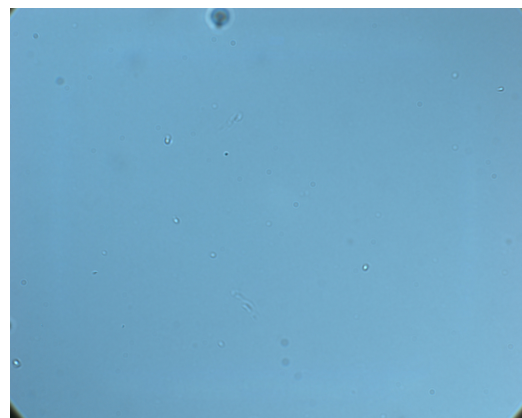
Figur 9: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid, 1 % PVA (95 % hydrolyserad) och metyloleat vid dag 0.



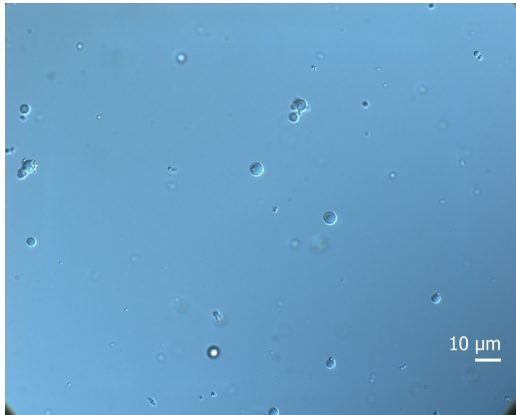
Figur 10: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid, 1 % PVA (95 % hydrolyserad) och metyloleat vid dag 1.



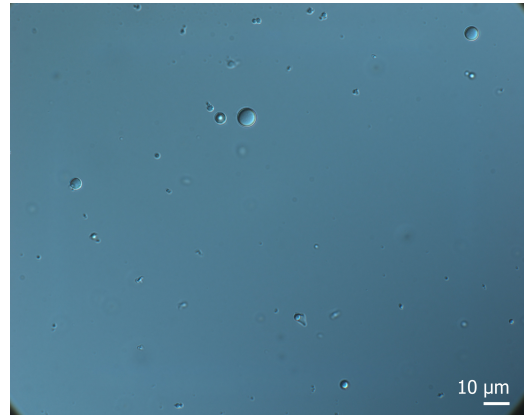
Figur 11: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid, 1 % PVA (95 % hydrolyserad) och metyloleat vid dag 7.



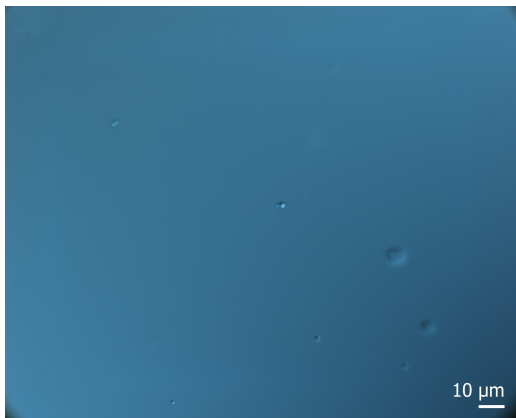
Figur 12: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid, 1 % PVA (95 % hydrolyserad) och metyloleat vid dag 28. Skalan är lika stor som tidigare bilder.



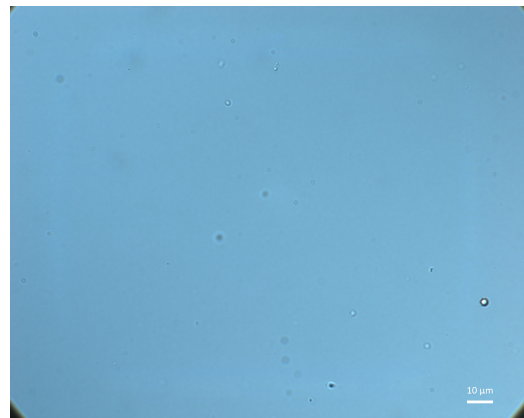
Figur 13: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 5 % PVA med 95 % hydrolyseringsgrad vid dag 0.



Figur 14: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 5 % PVA med 95 % hydrolyseringsgrad vid dag 1.

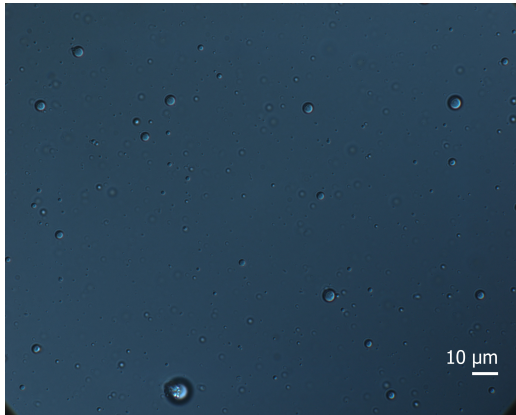


Figur 15: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 5 % PVA med 95 % hydrolyseringsgrad vid dag 7.

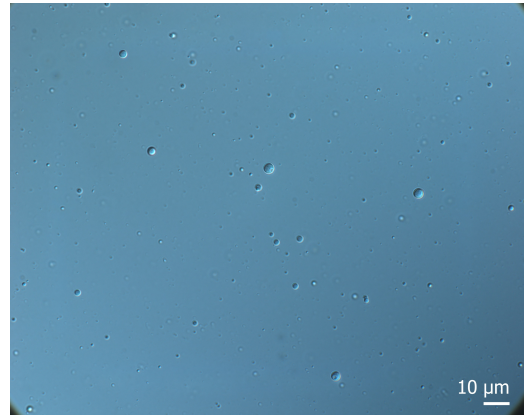


Figur 16: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 5 % PVA med 95 % hydrolyseringsgrad vid dag 28.





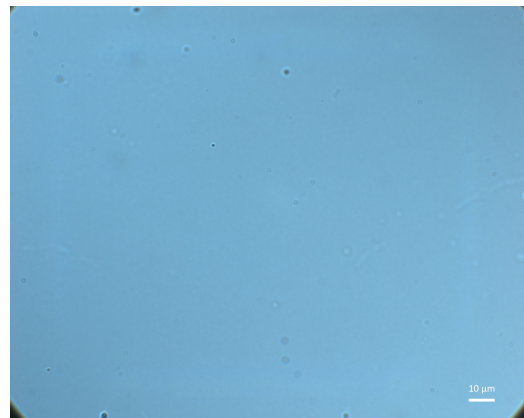
Figur 17: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA med 99+ % hydrolyseringsgrad vid dag 0.



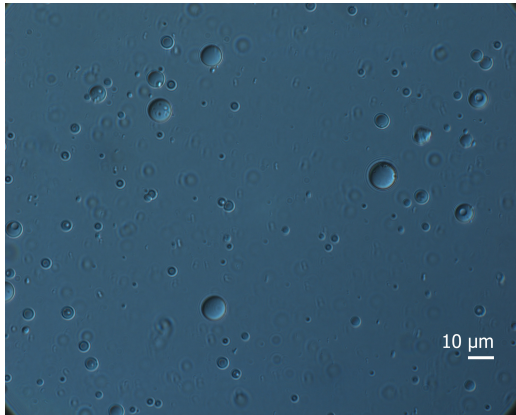
Figur 18: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA med 99+ % hydrolyseringsgrad vid dag 1.



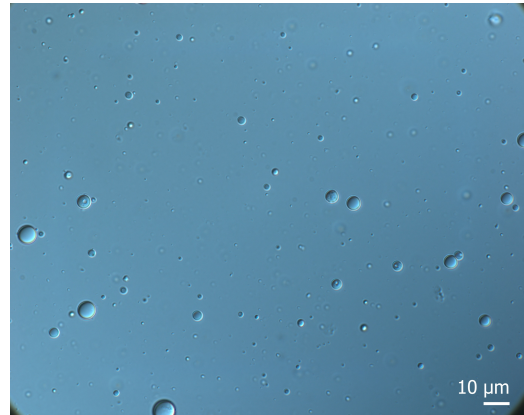
Figur 19: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA med 99+ % hydrolyseringsgrad vid dag 7.



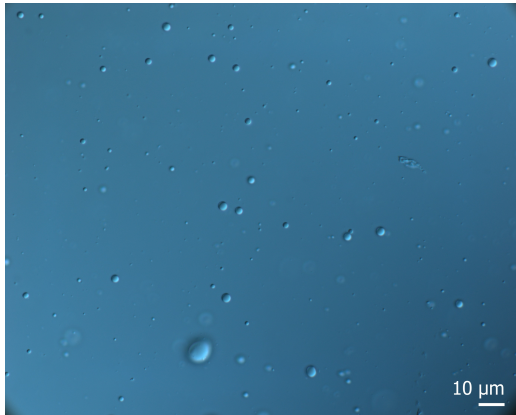
Figur 20: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA med 99+ % hydrolyseringsgrad vid dag 28.



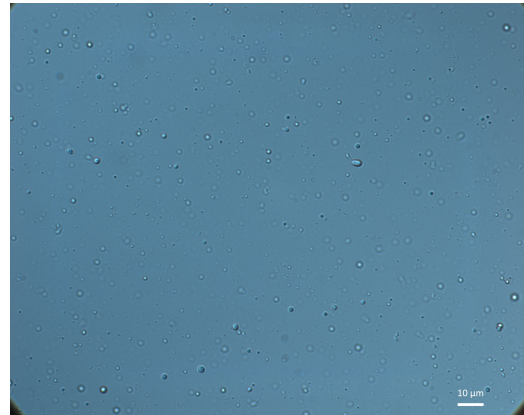
Figur 21: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 5 % PMAA vid dag 0.



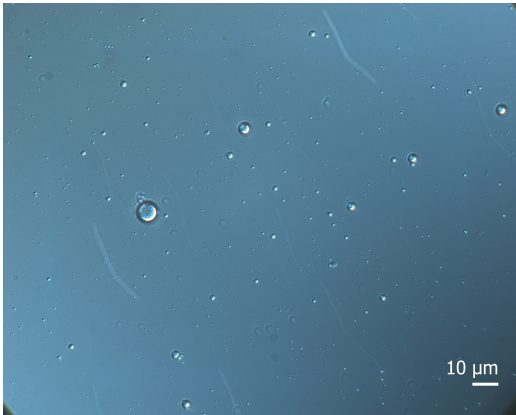
Figur 22: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 5 % PMAA vid dag 1.



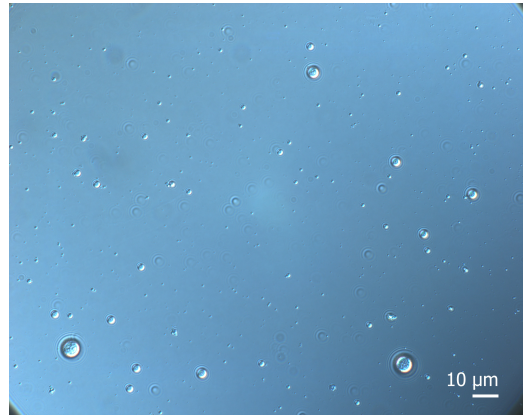
Figur 23: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 5 % PMAA vid dag 7.



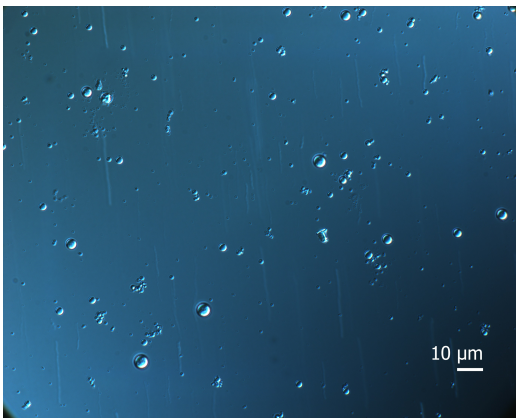
Figur 24: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 5 % PMAA vid dag 28.



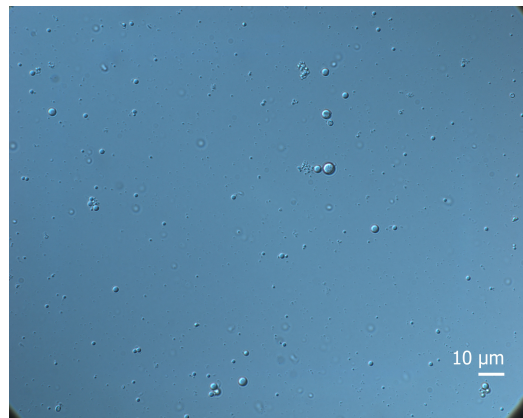
Figur 25: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 6 vid dag 0.



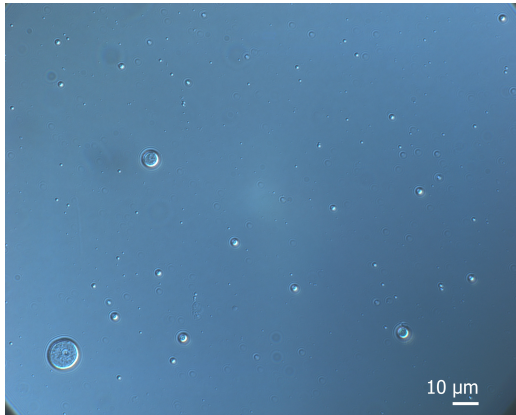
Figur 26: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 6 vid dag 1.



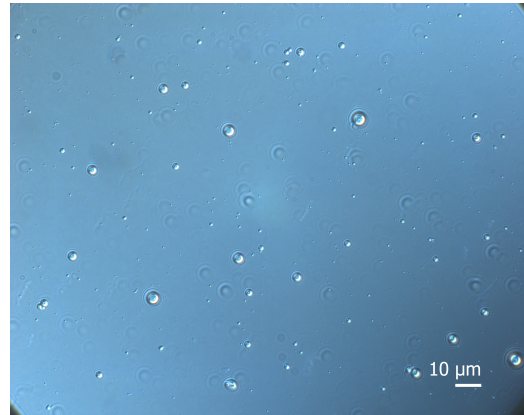
Figur 27: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 6 vid dag 7.



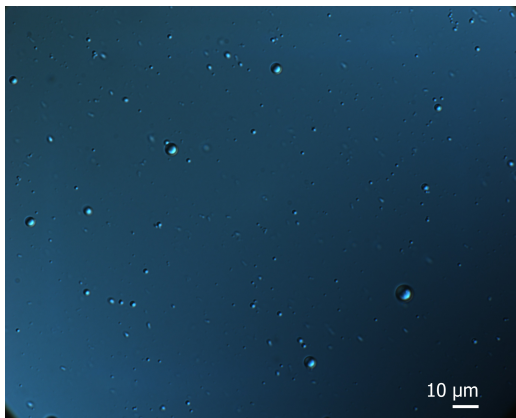
Figur 28: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 6 vid dag 28.



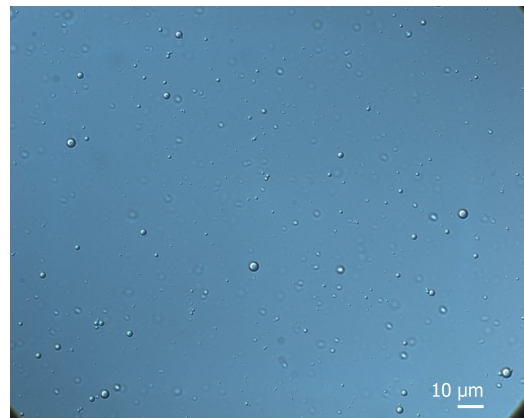
Figur 29: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5 vid dag 0.



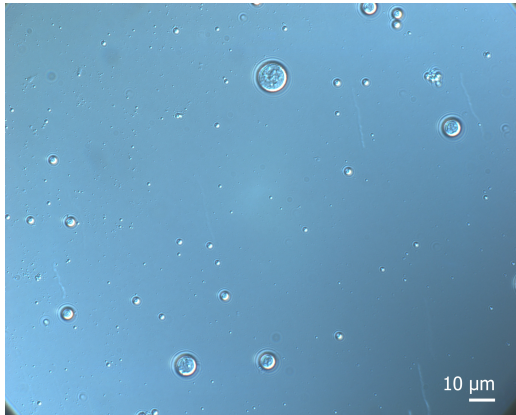
Figur 30: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5 vid dag 1.



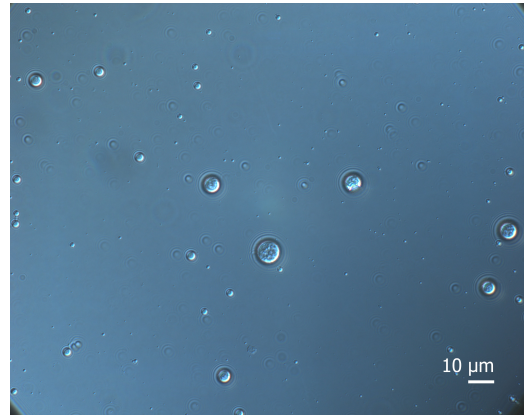
Figur 31: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5 vid dag 7.



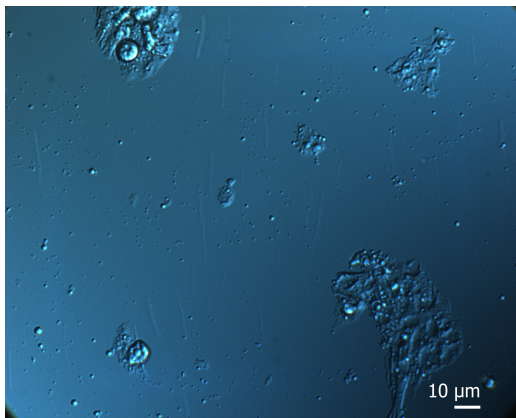
Figur 32: Mikrokapslar skapade med titanbutoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5 vid dag 28.



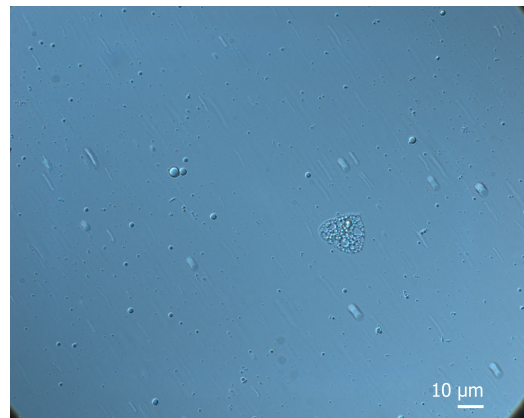
Figur 33: Mikrokapslar skapade med titanisopropoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 6 vid dag 0.



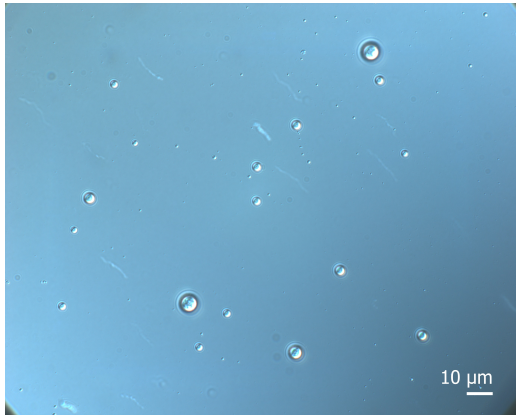
Figur 34: Mikrokapslar skapade med titanisopropoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 6 vid dag 1.



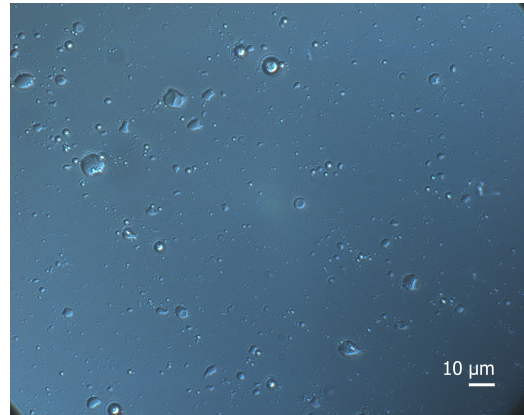
Figur 35: Mikrokapslar skapade med titanisopropoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 6 vid dag 7.



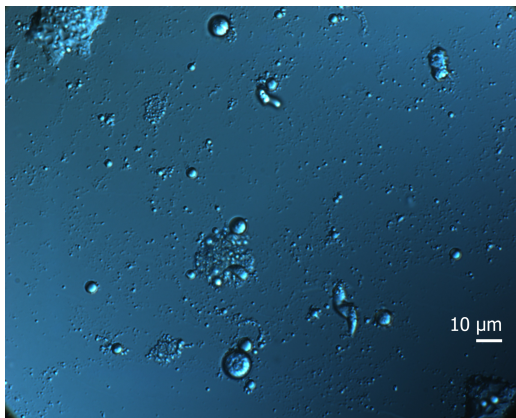
Figur 36: Mikrokapslar skapade med titanisopropoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5 vid dag 28.



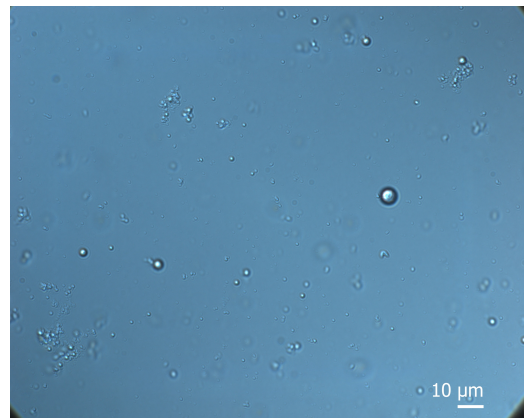
Figur 37: Mikrokapslar skapade med titanisopropoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5 vid dag 0.



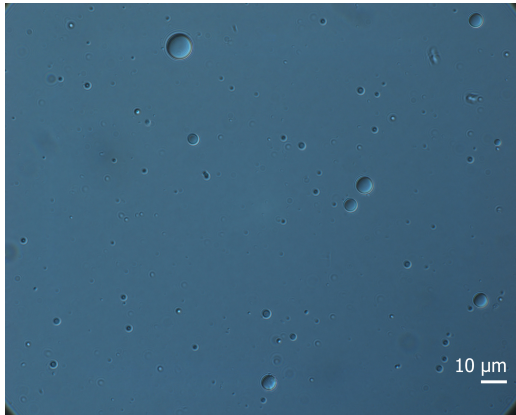
Figur 38: Mikrokapslar skapade med titanisopropoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5 vid dag 1.



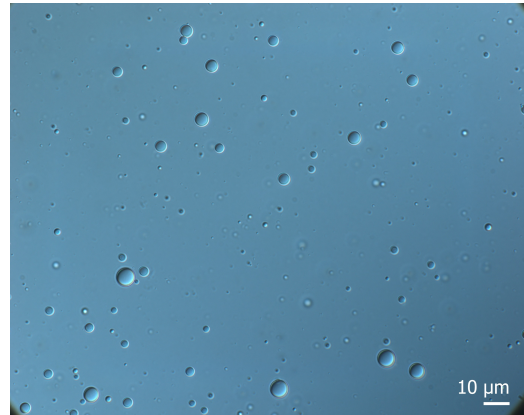
Figur 39: Mikrokapslar skapade med titanisopropoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5 vid dag 7.



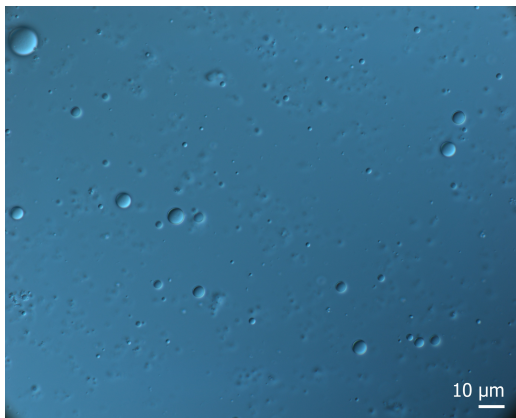
Figur 40: Mikrokapslar skapade med titanisopropoxid och 1 % PVA (95 % hydrolyserad) vid pH 8,5 vid dag 28.



Figur 41: Mikrokapslar skapade med titan-2-etylhexyloxid och 1 % PVA med 95 % hydrolyseringsgrad vid dag 0.



Figur 42: Mikrokapslar skapade med titan-2-etylhexyloxid och 1 % PVA med 95 % hydrolyseringsgrad vid vid dag 1.



Figur 43: Mikrokapslar skapade med titan-2-etylhexyloxid och 1 % PVA med 95 % hydrolyseringsgrad vid dag 7.



Figur 44: Mikrokapslar skapade med titan-2-etylhexyloxid och 1 % PVA med 95 % hydrolyseringsgrad vid dag 28.