



Academiejaar 2014 – 2015
30 april 2015

UNIVERSITEIT ANTWERPEN

FACULTEIT WETENSCHAPPEN

Departement Fysica

Microcapsules

Door: Dockx Kristof

Promotor: Prof. Dr. Schryvers Dominique

Voorwoord

Toen ik met dit onderzoek begon, was ik heel enthousiast. Ik leerde de basis van de elektronenmicroscopie kennen en mocht al snel alleen met de microscoop werken. Het was een hele eer om fysica op deze manier toegepast te zien, beelden maken bij een vergroting van meer dan 30 000x en dit bij een geweldig grote resolutie.

Dit zou echter niet mogelijk zijn geweest zonder een aantal mensen. Daarom wil ik Lousberg Nicolaas bedanken om zijn kennis over de gebruikte microscoop en de theorie van de elektronen microscopie met mij te delen. Verder wil ik ook Dhanya R. Puthenmadom bedanken voor haar hulp bij de verschillende microscoopsessies. Maar ten slotte gaat mijn grootste dank uit naar mijn promotor, Prof. Dr. Dominique (Nick) Schryvers. Zonder zijn kritische feedback en aanvullingen zou deze thesis niet zijn wat hij nu is en hiervoor wil ik hem bedanken. Hij heeft me geleerd kritisch te kijken naar wat er te zien was op de verschillende afbeeldingen en hielp mee na te denken over wat mogelijke oorzaken zijn voor bepaalde verschijnselen. Ik heb tijdens dit onderzoek veel geleerd en daarom dank ik ook EMAT en de Universiteit Antwerpen voor deze ervaring.

INHOUDSOPGAVE

Abstract	9
1 Inleiding	10
2 Microscoop	10
2.1 Opstelling	10
2.2 Werking	11
2.3 Beeldvorming	14
2.4 EDX	14
3 Staalbereiding	16
4 Microcapsules	17
4.1 Groottedistributie	17
4.2 Wanddikte ten opzichte van de diameter	25
4.3 EDX	30
5 Dwarsdoorsnede	36
5.1 Uniformiteit van de wanddikte	37
5.2 EDX spectrum	39
5.2.1 Wand	39
5.2.2 Mapping	43
6 Verwijderen van kerninhoud op het oppervlak	45
6.1 Broomantracene	46
6.1.1 Gewassen met ethanol (50%)	47
6.1.2 Gewassen met water	48
6.1.3 Gewassen met aceton	49
6.2 Resultaten cyclohexaan + gesoniceerd 1,2-dibroombenzeen	50
6.2.1 Gewassen met ethanol (50%)	50
6.2.2 Gewassen met water	51
6.2.3 Gewassen met aceton	52
6.3 Bespreking	53
7 Besluit	54
8 Bijlagen	56
8.1 Bijlage A: EDX spectra van de dwarsdoorsneden	56
8.2 Bijlage B: Mapping van de dwarsdoorsneden	63
9 Bronnen	69

LIJST MET FIGUREN

Figuur 1: FEI Quanta 250 FEG ESEM, EMAT, Universiteit Antwerpen.....	11
Figuur 2: Schematische voorstelling van een Schottky-type emitter.....	12
Figuur 3: Schematische voorstelling van de werking van een SEM ^[2]	13
Figuur 4: Astigmatisme ^[3]	13
Figuur 5: Principe van de vorming van de verschillende elektronen en X-stralen ^[4]	14
Figuur 6 Principe van het werkvolume ^[6]	15
Figuur 7: Instellen threshold.....	17
Figuur 8: Resultaat instellen threshold.....	18
Figuur 9: Set measurements venster.....	19
Figuur 10: Analyze particle venster en instellingen.....	19
Figuur 12: Resultaat van “analyze particles” met een “circularity” tussen 0,75 en 1.....	20
Figuur 13: Histogram van de diameter van de microcapsules en de normale verdeling.....	22
Figuur 14: Voorbeeld van een meer perfecte capsule (A) en een minder perfecte capsule (B).....	23
Figuur 15: Histogram van de diameter van de meer perfecte microcapsules en de normale verdeling.....	24
Figuur 16: Aanduiden van ten minste 3 punten.....	25
Figuur 17: Toepassen van de “Fit Circle” functie.....	26
Figuur 18: Resultaat.....	26
Figuur 19: Wanddikte ten opzichte van de diameter.....	27
Figuur 20: Theoretisch verband van de wanddikte in functie van de diameter bij een vast volume van 9000 μm^3	28
Figuur 21: Experimentele en theoretische wanddikte in functie van de diameter.....	29
Figuur 22: EDX spectrum van de oppervlakte van een microcapsule.....	30
Figuur 23: EDX spectrum van een licht uitsteeksel op een microcapsule.....	31
Figuur 24: EDX spectrum van een donker uitsteeksel op een microcapsule.....	32
Figuur 25: Dwarsdoorsnede van een microcapsule ingebed in een epoxy matrix.....	36
Figuur 26: Uniformiteit van de wanddikte (a).....	37
Figuur 27: Uniformiteit van de wanddikte (b).....	38
Figuur 28: Uniformiteit van de wanddikte (c).....	38

Figuur 29: Uniformiteit van de wanddikte (d).....	39
Figuur 30: EDX spectrum van de wand, aanduiding (rode kaders).....	40
Figuur 31: Aanduiding waar het spectrum bepaald wordt.....	41
Figuur 32: Bekomen EDX spectrum van de plaats aangeduid in figuur 32	42
Figuur 33: Map van stikstof (Rood), zuurstof (groen) en een mix van beide ...	44
Figuur 34: Structuurformule van (a) 9-broomantracene en (b) 1,2 dibroombenzeen[7][8]	45
Figuur 35: Voorbeeld van het sample gebruikt bij 5.2.1	46

LIJST MET TABELLEN

Tabel 1 Gemiddelde diameter en standaard deviatie	21
Tabel 2 Gemiddelde diameter en standaard deviatie van de meer perfecte capsules	23
Tabel 3 Gemiddelde wanddikte en standaard error	27
Tabel 4 Gemiddelde wt% en standaard error van het oppervlakte van de capsules.....	33
Tabel 5 Gemiddelde wt% en standaard error van lichte uitsteeksels van de capsules.....	34
Tabel 6 Gemiddelde wt% en standaard error van donkere uitsteeksels van de capsules.....	34
Tabel 7 Gemiddelde wt% en standaard error van uitsteeksels van de capsule	35
Tabel 8 Vergelijking van de aanwezigheid van stikstof in het oppervlak en in de uitsteeksels	35
Tabel 9 Gemiddelde wt% van de aanwezigheid van stikstof en zuurstof in de wand (van buiten naar binnen).....	40
Tabel 10 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van stikstof in de wand.....	41
Tabel 11 wt% van de aanwezigheid van stikstof aan de interface (in de epoxy zoals in figuur 31).....	42
Tabel 12 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van stikstof aan de interface	42
Tabel 13 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van stikstof aan de interface zonder de gevallen waar dit nul is.....	43
Tabel 14 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met ethanol (50%)	47
Tabel 15 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met ethanol (50%)	47

Tabel 16 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met ethanol (50%)	47
Tabel 17 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met water	48
Tabel 18 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met water	48
Tabel 19 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met water.....	48
Tabel 20 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met aceton	49
Tabel 21 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met aceton	49
Tabel 22 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met aceton	49
Tabel 23 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met ethanol (50%)	50
Tabel 24 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met ethanol (50%)	50
Tabel 25 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met ethanol (50%)	50
Tabel 26 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met water	51
Tabel 27 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met water	51
Tabel 28 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met water.....	51

Tabel 29 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met aceton	52
Tabel 30 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met aceton	52
Tabel 31 Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met aceton	52
Tabel 32 Resultaat voor kern inhoud cyclohexaan en gesoniceerd 9-broomantraceen	53
Tabel 33 Resultaat voor kern inhoud cyclohexaan en gesoniceerd 1,2-dibroombenzeen	53
Tabel 34 Vergelijking van de aanwezigheid van stikstof in het oppervlak en in de uitsteeksels	54

Abstract

The microcapsules studied in this thesis have a diameter of a few tens of micrometers and have a melanin formaldehyde shell wall. They are supplied by the Polymer Research Group at the University of Ghent.

The capsules are created via in situ polymerisation. Using this means they are created with a core content which is not practical for studying them. For this reason a soxhlet extraction is performed.

In this thesis, a number of characteristics of the MF III (internal code at the University of Ghent) are studied. In particular: size distribution, wall thickness relative to the diameter and the composition of the shell. Also, cross-sections in an epoxy matrix are studied in order to get a better look at the shell and whether or not the size of the shell is uniformly distributed. Finally EDX spectra of the shell and the epoxy are acquired and a mapping was done to study the amount and location of the present elements.

The diameter of the microcapsules was found to be normally distributed around a mean of $45,8 \mu\text{m}$ with a standard deviation of $10,3 \mu\text{m}$. The thickness of the shell was investigated and it is hard to say whether or not the thickness is meant to be a constant value or if the amount of shell material used for each capsule is a constant (larger capsules, thinner wall). It seems as if the shell thickness is stable around $1,448 \pm 0,002 \mu\text{m}$, but the theoretical formula can't be ignored, because for the microcapsules studied, the shell thickness doesn't deviate a lot.

Using cross-sections, it was found that the shell thickness isn't uniformly distributed. Also, the amount of nitrogen in respect to the amount of oxygen present in the shell was studied and found to be $68 \pm 2 \text{ wt\%}$.

Cross-linking was studied by investigating EDX spectra of the epoxy close to the interface. In respect to the amount of oxygen present in the epoxy, a wt% nitrogen of $9,7 \pm 0,7$ was found, which shows that there is indeed cross linking between the shell and the epoxy. A mapping was done to support this finding, but it was rather hard to conclude anything using these maps.

Finally, the best method of washing the remaining core material on the surface of the shell was studied. It was found that all three investigated methods (water, ethanol (50%) and acetone) only left a small trace of core material.

Keywords: microcapsules, morphology, composition, melanine formaldehyde, MF III

Number of pages: 69

1 Inleiding

Microcapsules worden al gebruikt in verschillende gebieden, waaronder: geneesmiddeldragers, cosmetica en insecticiden. De microcapsules hebben, zoals de naam het al zegt, een diameter van enkele tientallen micrometer. Het handige aan deze capsules is dat men op microscopische schaal kan controleren wanneer de kerninhoud wordt vrijgegeven en dit zo kan bijdragen tot bijvoorbeeld het sneller behandelen van ziektes in het menselijk lichaam. De capsules die hier bekeken worden hebben een melanine formaldehyde (MF) schil en worden geleverd door de Polymer Research Group aan de universiteit van Gent.

De capsules worden aangemaakt via in situ polymerisatie (in het polymerisatiemengsel, polymerisatie is het samenvoegen van koolwaterstofketens tot langere ketens). Het aanwezige kernmateriaal is cyclohexaan en eventueel nog ander materiaal. Deze emulsie van schilmateriaal en kernmateriaal wordt in een kolf geplaatst. Er wordt gezorgd dat de pH van het mengsel ongeveer 8 bedraagt (toevoegen van bijvoorbeeld NaOH oplossing). Vervolgens wordt er geroerd met een bepaalde snelheid (500-1000 rpm) terwijl men de pH geleidelijk laat dalen van 8 naar 6,5 om het MF prepolymeer te scheiden uit het vloeibare mengsel. Door middel van cross linking tussen de cyclohexaan en het schilmateriaal ontstaat er nu een capsule met kerninhoud. De resulterende microcapsules bevatten echter ook kernmateriaal op het buitenoppervlak van de schil. Hiervoor zullen ook enkele methoden van wassen bestudeerd worden en zal de beste methode worden bepaald. Hierna worden de capsules gedroogd en zijn ze klaar voor gebruik.

De kerninhoud wordt voor een onderdeel in deze thesis verwijderd door middel van soxhlet extractie, dit is een methode om materiaal te filteren.

In deze thesis worden een aantal eigenschappen van deze MF microcapsules bekeken. Met name grootteverdeling, wanddikte ten opzichte van de diameter en samenstelling (via EDX). Ook worden dwarsdoorsneden bekeken om de uniformiteit van de wand te bestuderen, alsook of er eventuele cross linking aanwezig is.

2 Microscoop

2.1 Opstelling

Voor deze thesis wordt gewerkt met FEI Quanta 250 FEG ESEM. Deze microscoop heeft drie standen, hoog vacuüm, laag vacuüm en ESEM. ESEM staat voor Environmental Scanning Electron Microscope. Aangezien er echter enkel gewerkt wordt in de hoog vacuüm modus wordt hier geen extra uitleg over gegeven. Men werkt met een hoog vacuüm (10^{-3} - 10^{-5} Pa). Hoe hoger het vacuüm, hoe groter de vrije weglengte en dus hoe minder kans dat de elektronen uit de elektronenbundel zullen botsen met luchtmoleculen. Dit zorgt voor een hoger rendement van de elektronenbundel en een hogere resolutie. De

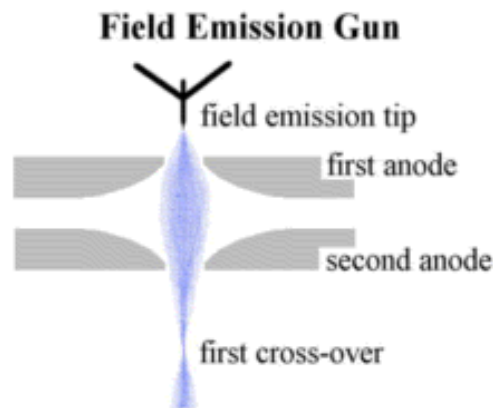
microscop heeft een spatiale resolutie van ongeveer 1 nm, dit wil zeggen dat punten die op een afstand staan van minimaal 1 nm onderscheiden kunnen worden. Wat een zeer hoge resolutie is voor een SEM toestel.



Figuur 1: FEI Quanta 250 FEG ESEM, EMAT, Universiteit Antwerpen

2.2 Werking

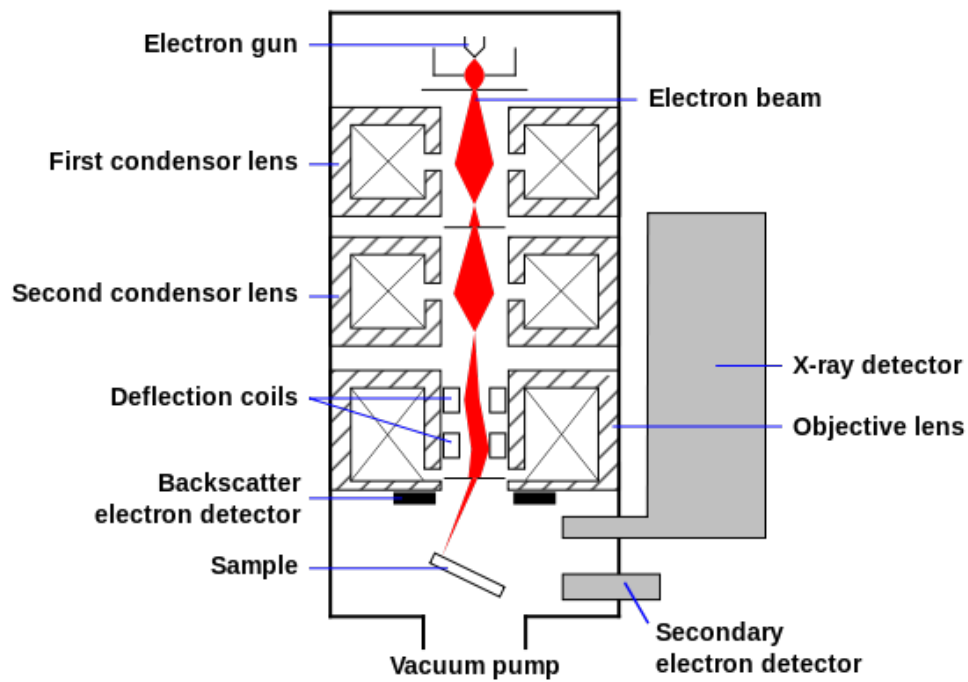
De elektronenbundel in de microscoop wordt geleverd door het elektronenkanon. Het elektronenkanon in de FEI Quanta 250 ESEM is een veld emissie bron. Hierbij wordt een puntvormige emitter gehouden op een potentiaalverschil van 4 kV ten opzichte van de naburige elektrode. Hierdoor ontstaat er een voldoende grote potentiaalgradiënt, waardoor er elektronen worden onttrokken van het filament (het filament in dit geval is een tot een tip gedraaide wolframdraad, de tip is van de orde van enkele 100 nm). Er zijn twee soorten emitters. Men heeft degene met een koude kathode en men heeft de zogenaamde Schottky-type emitters. In dit geval wordt er gebruik gemaakt van een Schottky-type emitter, deze bestaat erin de wolframdraad van de emitter op te warmen tot temperaturen tussen kamertemperatuur en 2300 K. Dit maakt het makkelijker om de elektronen los te trekken van de emitter.



Figuur 2: Schematische voorstelling van een Schottky-type emitter

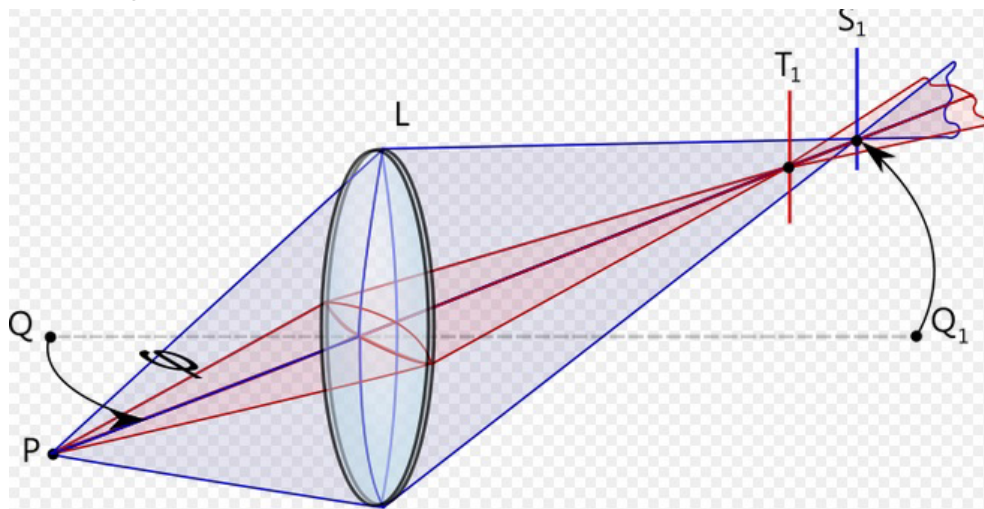
Een schematische voorstelling van een Schottky-type emitter is te zien in figuur 2. De elektronen worden dus uit het filament onttrokken en worden dan door middel van twee anoden gefocuseerd tot wat men de cross-over noemt. Indien men dit niet zou doen, gaan er veel elektronen verloren en heeft men dus geen hoog rendement. De cross-over noemt men soms ook wel de virtuele bron.

Vervolgens maakt men gebruik van magnetische en elektrostatische lenzen. Men noemt deze lenzen, aangezien deze de elektronenbundel beïnvloeden op dezelfde manier als optische lenzen licht beïnvloeden. Men gebruikt elektromagnetische velden om de bundel op de gewenste plaats te focuseren alsook de elektronen te versnellen, zoals te zien in figuur 2. Om het sample dan af te scannen wordt gebruik gemaakt van een spoel die men de afbuigspoel noemt. Om een grotere vergroting te bekomen wordt een kleiner stuk afgescand in eenzelfde tijd. Hierdoor blijft de resolutie gelijk, maar krijgt men een grotere vergroting.^[1]



Figuur 3: Schematische voorstelling van de werking van een SEM^[2]

Nu heeft men nog het probleem van het astigmatisme. Astigmatisme is een lensfout die ontstaat doordat twee bundels die door loodrechte vlakken gaan in een lens een verschillende focus hebben (figuur 4). Dit is het gevolg van het niet rond zijn van de lens, wat zeker kan voorkomen in het geval van elektromagnetische lenzen. Bij zulke lenzen past men immers steeds de vorm van het veld aan. Men kan dit dan ook oplossen door corrigerende stigmator lenzen te gebruiken.



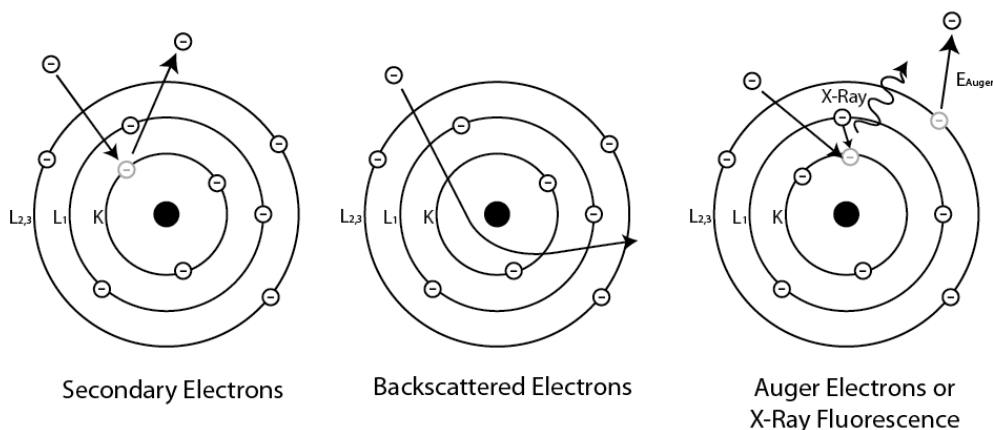
Figuur 4: Astigmatisme^[3]

2.3 Beeldvorming

In dit werk worden de secundaire elektronen gebruikt voor de beeldvorming. Het aantal secundaire elektronen hangt sterk af van de topografie van het sample.

Deze elektronen ontstaan doordat de elektronenbundel botst met de elektronen die zich bevinden op orbitalen van atomen aanwezig in het sample. Deze elektronen worden dan uit de orbitalen geschoten en worden de secundaire elektronen. Ook de elektronen afkomstig van de bron worden weggekaatst, dit zijn de backscatter elektronen. Omdat er nu een elektron (dat niet afkomstig moet zijn van de valentieband) afwezig is, zal er een elektron van een hogere schil terugvallen, waardoor er energie vrijkomt, meestal onder de vorm van röntgenstralen.

De secundaire elektronen kunnen op twee manieren gedetecteerd worden: met behulp van een scintillatie- of een halfgeleiderdetector. Bij deze eerste raken de elektronen een fluorescerend scherm waarvan de uitgezonden fotonen via een fotomultiplicatorbuis worden omgezet in een elektrisch signaal dat men verder versterkt. Bij de tweede wordt in de halfgeleider een stroom opgewekt door de elektronen die dan ook versterkt wordt.



Figuur 5: Principe van de vorming van de verschillende elektronen en X-stralen^[4]

2.4 EDX

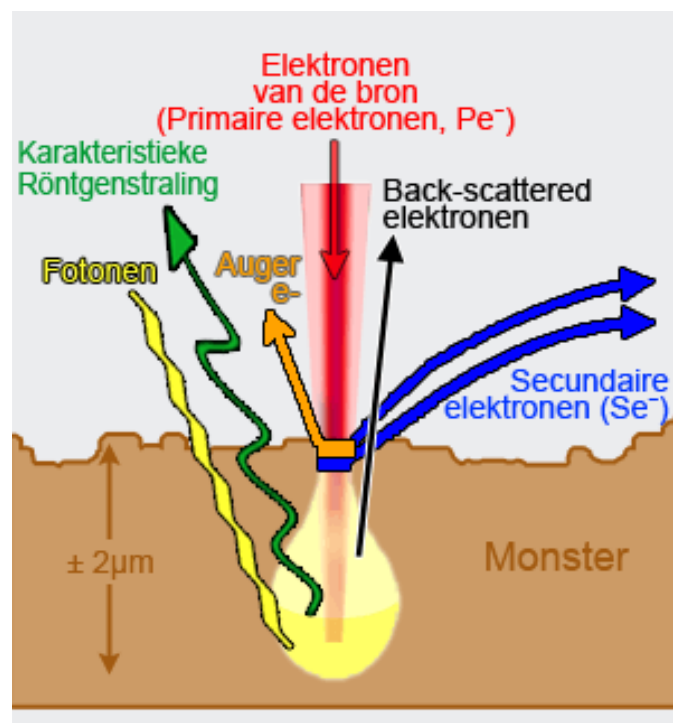
Energie dispersieve X-Ray spectroscopie of EDX is een chemische micro-analyse techniek die gebruikt wordt in combinatie met scanning elektronen microscopie (SEM). De EDX detector detecteert röntgenstralen uitgezonden door het monster wanneer de elektronenbundel erop invalt.

Zoals te zien in figuur 5 en hierboven al verklaard, gaat een elektron uit de elektronenbundel botsen met een elektron dat zich bevindt in een orbitaal rond een atoom. Dit elektron wordt uit de schil geschoten en wordt een secundair elektron. Indien dit elektron geen valentie elektron is, dan zal er een elektron uit een hogere schil (en dus met een hogere energietoestand) terugvallen naar de lege plaats (en dus met een lagere energietoestand). Omdat het elektron

terugvalt van een hogere naar een lagere energietoestand zal er energie vrijkomen, meestal onder de vorm van een X-Ray.

Een EDX detector bevat een halfgeleiderkristal dat de energie van inkomende röntgenstralen absorbeert door ionisatie, waardoor vrije elektronen en gaten in het kristal zullen beginnen te geleiden en dus een elektrische spanning creëren. De X-Ray absorptie zet aldus de energie van afzonderlijke röntgenstralen om in elektrische spanningen van proportionele grootte. Door gebruik te maken van een goed gekende ijking kan men uit deze spanningen dan afleiden om welk element het gaat en met hoeveel wt% (massafractie) dit voorkomt.

Het is belangrijk op te merken dat, wanneer men een oppervlakte aanduidt waar men het spectrum van wil bepalen, er een bepaald werkvolume is. Dit werkvolume heeft een peervorm en het bepaalde spectrum is dus niet enkel afkomstig van het aangeduide oppervlak, maar ook van een deel buiten het aangeduide oppervlak. Het principe is te zien in figuur 6.^[5]



Figuur 6 Principe van het werkvolume^[6]

3 Staalbereiding

In een Scanning Elektronen Microscoop werkt de beeldvorming dus door middel van ofwel secundaire ofwel backscatter elektronen. Aangezien de meeste biologische samples (zo ook polymeren) niet of weinig geleiden zullen de elektronen die op het sample worden afgeschoten door het elektronenkanon niet weggraven. Hierdoor ontstaat het zogenaamde opladen. Enkele gevolgen van dit opladen zijn beeldvervalsing of drift, dit is niet gewenst.

Om dit te verhelpen maakt men gebruik van een coating. Een coating kan men aanbrengen met eender welk metaal. In deze thesis wordt gewerkt met koolstof, dit geleidt de stroom zeer goed. Enkel een coating aanleggen is echter niet voldoende. Indien de samples gemonteerd zijn op een glazen plaatje en zich dus op een bepaalde hoogte (enkele mm) bevinden boven het montagestuk, is het ook nodig om het glazen plaatje te monteren met behulp van een geleidende tape (in dit geval koolstoftape).

Het is op te merken dat wanneer men een EDX spectrum wil opmaken van een sample dat gecoat is met koolstof, men niets kan zeggen over de eventuele aanwezigheid van koolstof in het te bekijken sample.

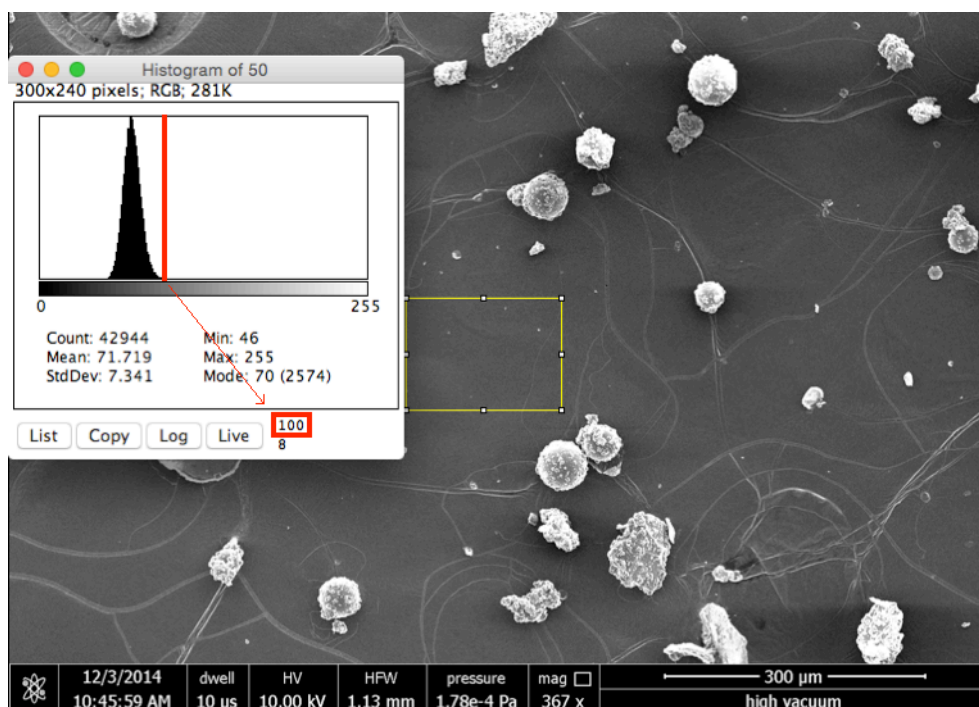
In sectie 5 van dit werk wordt gewerkt met dwarsdoorsneden. De dwarsdoorsneden worden gemaakt door de capsules in te bedden in een epoxy matrix. Wanneer deze epoxy hard geworden is, kunnen hier secties van gemaakt worden. Dit gebeurt door middel van een diamant mes, waardoor doorsneden kunnen bekomen worden met een dikte van 30 nm. Deze messen zijn echter duur en moeten met veel precisie gebruikt worden, aangezien de minste hapering ervoor zorgt dat het mes breekt. Voor het maken van de dwarsdoorsneden wordt het diamant mes nat gemaakt, wat zorgt voor verminderde compressie, beter behoud van de structuur en gladdere oppervlakken. Het is echter zo dat aangezien de kern van de capsules leeg is wanneer deze dwarsdoorsneden gemaakt worden, er een aantal breuken ontstaan in de wand (zie figuur 25 in sectie 5).

4 Microcapsules

Voor de beeldverwerking wordt er gewerkt met ImageJ van het National Institute of Health. De bekeken capsules zijn van het type MF III, dit is een interne code van de UGent.

4.1 Groottedistributie

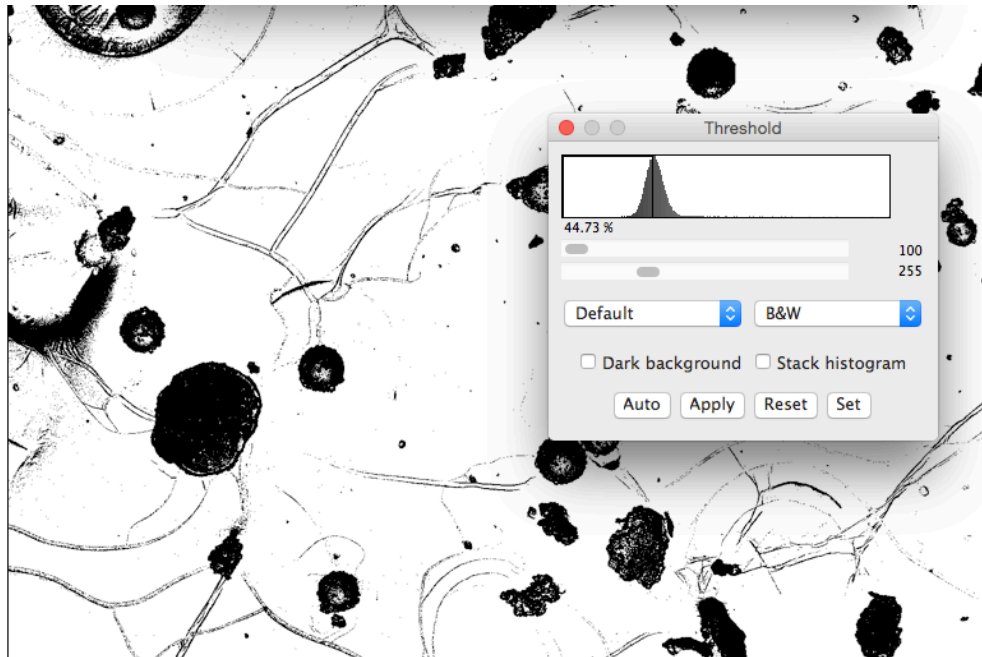
Voor het bepalen van de diameter van de capsules gaat men werken met de functie “Analyse particles” in ImageJ. Er wordt gewerkt bij een vergroting van 367x, zodat er voldoende capsules aanwezig zijn op iedere afbeelding en de hoeveelheid te nemen afbeeldingen beperkt blijft. Alvorens dit kan gebeuren moeten de afbeeldingen bewerkt worden, zodat enkel de microcapsules zichtbaar zijn op de afbeelding. Dit gebeurt door een bepaalde threshold in te stellen voor de pixelwaarde, wat gedaan wordt door een deel van de achtergrond te bekijken, de grootste pixelwaarde vast te stellen en deze in te stellen als threshold.



Figuur 7: Instellen threshold

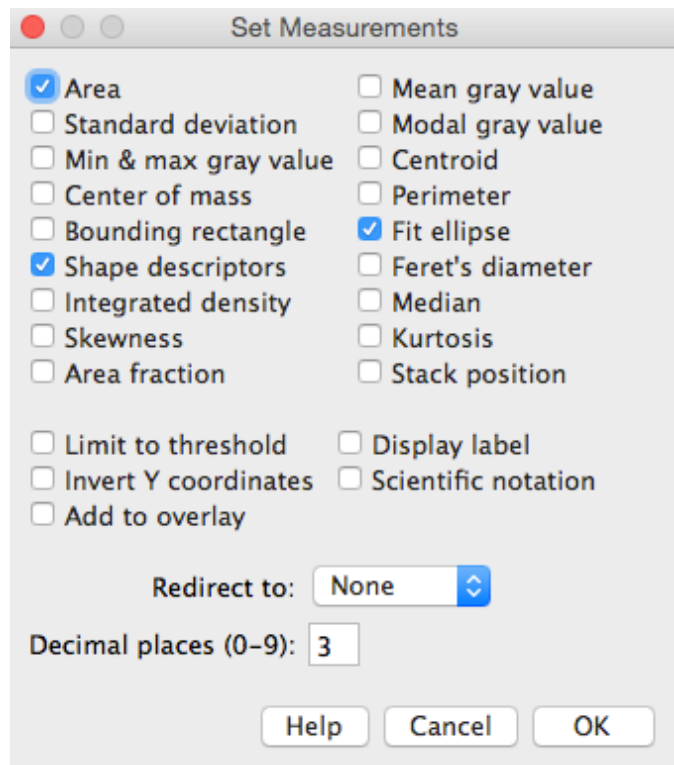
Zoals te zien is in figuur 7 kan men de threshold instellen op 100 (aangeduid met rode lijn), dit is de maximum grijswaarde van de achtergrond.

Men krijgt dan volgend resultaat:

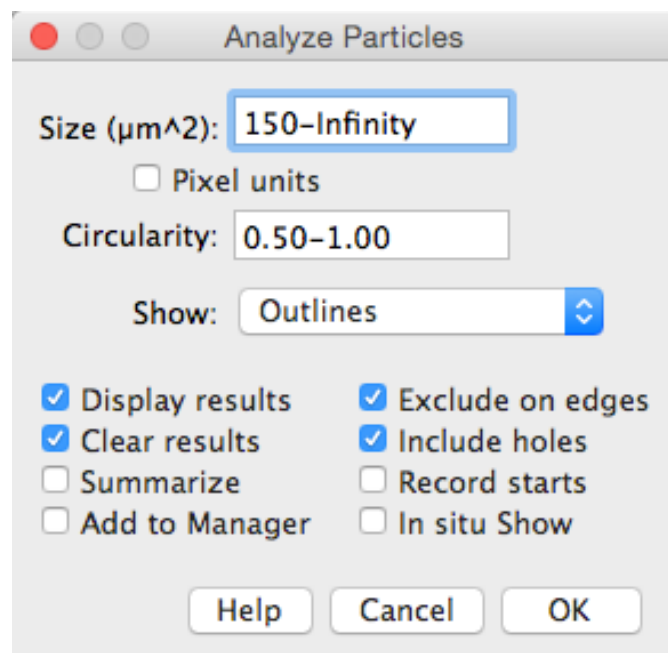


Figuur 8: Resultaat instellen threshold

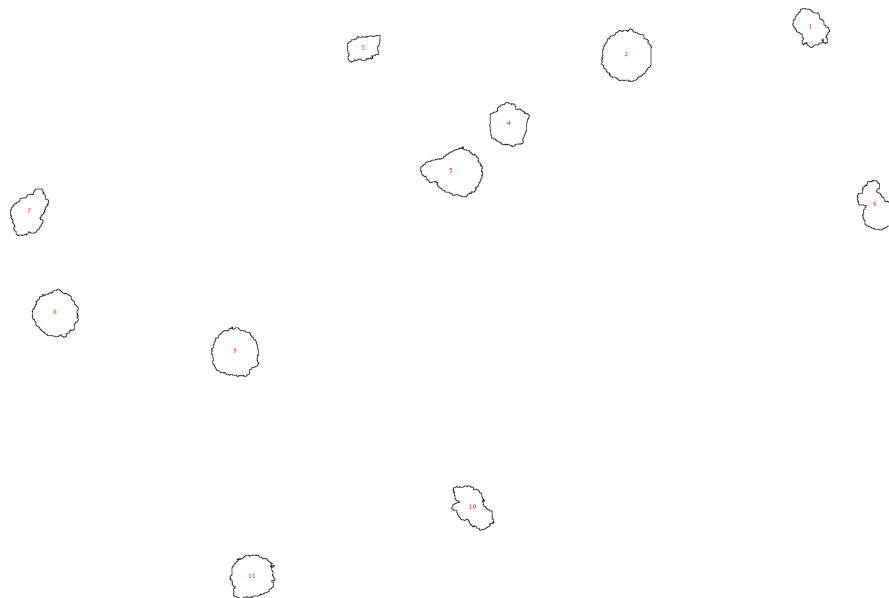
Met deze afbeelding kan nu aan particle analysis worden gedaan de instellingen zijn weergegeven in figuur 10. Als grootte (oppervlakte) neemt men $150-\infty \mu m^2$ zodat de kleine objecten niet worden meegenomen, 150 is echter klein genoeg opdat geen capsules gefilterd worden. De “circularity” wordt ingesteld van 0,5-1 (met 1 een perfecte cirkel), 0,5 lijkt klein maar van de minste oppervlaktecontaminatie die aanwezig is, verandert deze waarde al sterk (zie figuur 11 en 12). Ter bepaling van de diameter gebruikt men bij “set measurements” (figuur 9) de optie fit ellipse. Deze optie fit de best mogelijke ellips door de microcapsules en geeft de afmetingen van de grote en kleine as.



Figuur 9: Set measurements venster



Figuur 10: Analyze particle venster en instellingen



Figuur 11: Resultaat van “analyze particles” met een “circularity” tussen 0,5 en 1



Figuur 11: Resultaat van “analyze particles” met een “circularity” tussen 0,75 en 1

Om alle capsules mee te nemen wordt de circularity op 0,5-1 gezet. En verkrijgt men het resultaat als in figuur 11.

Aangezien de microcapsules bijna volledig rond zijn (op oppervlaktecontaminatie na), zullen de lengten van de grote en kleine as ongeveer gelijk zijn en kunnen deze uitgemiddeld worden. Het selecteren van de capsules doet men als volgt: bij de “set measurements” is er een optie “shape descriptors” die de “roundness” (ligt tussen 0 en 1 met 1 perfect rond) van

ieder object meegeeft. Via deze roundness kan men nu de resultaten filteren. Het is op te merken dat er een verschil is tussen de “circularity” en de “roundness”, “roundness” beschrijft namelijk hoe glad het oppervlak is terwijl “circularity” beschrijft hoe rond een object is. Dit is een belangrijke opmerking voor het filteren van de capsules.

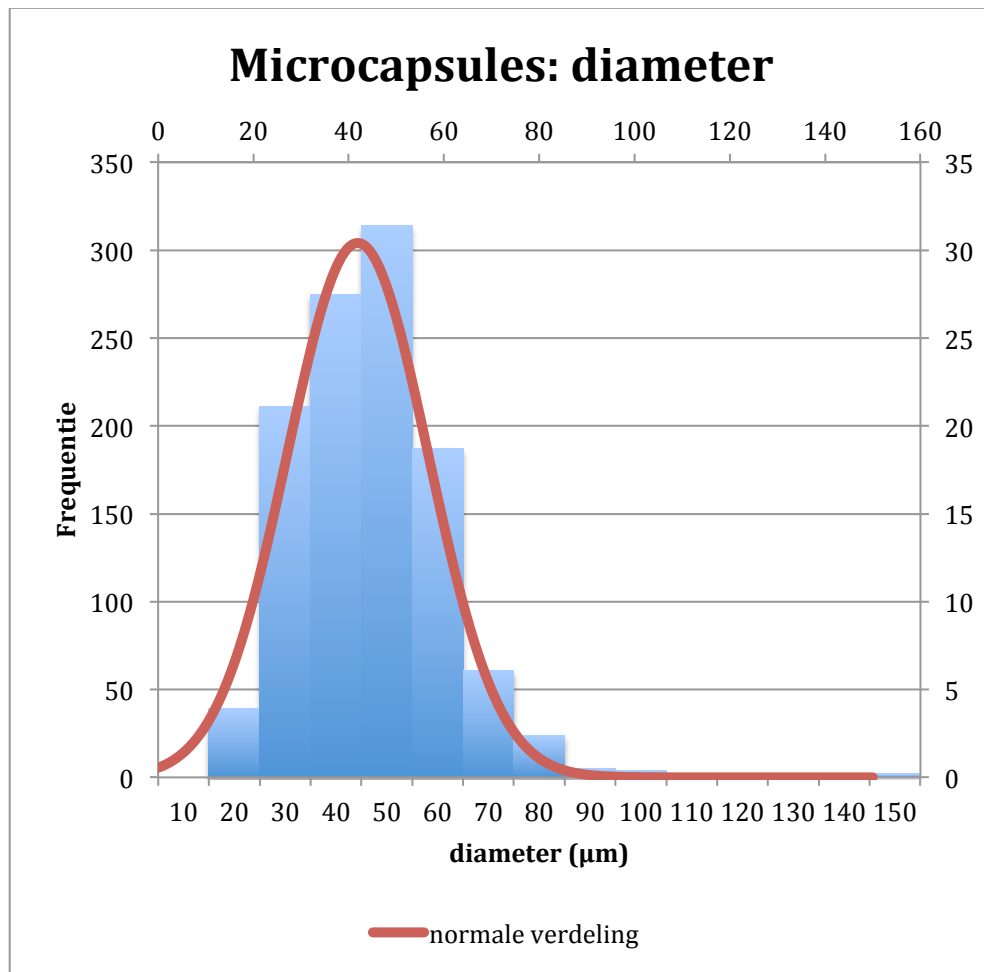
Hier werden enkel objecten met een roundness hoger dan 0,8 meegenomen in de berekeningen. Zo bekomt men 1126 capsules waarvan men het gemiddelde kan bepalen.

Als resultaat verkrijgt men:

Tabel 1: Gemiddelde diameter en standaard deviatie

Diameter (μm)	σ_D (μm)
41,89	14,76

Men kan van de verkregen afmetingen een histogram maken, dat er dan als volgt uitziet:



Figuur 12: Histogram van de diameter van de microcapsules en de normale verdeling

Zoals te zien is in bovenstaand histogram, kan men spreken van een normale verdeling rond het gemiddelde. Er zijn slechts enkele capsules die de grens van 100 μm diameter overschrijden.

Nu is het interessanter om enkel de echt goede capsules te gebruiken in de berekeningen. Om deze te selecteren werd gekeken hoe de grote en kleine as van de gefitte ellipsen verschillen van elkaar. Het relatief verschil in lengte werd bepaald en enkel de capsules waarbij dit verschil kleiner of gelijk aan 10% was werden gebruikt. Zo bleven er 598 capsules over van de 1126 die men eerder had.



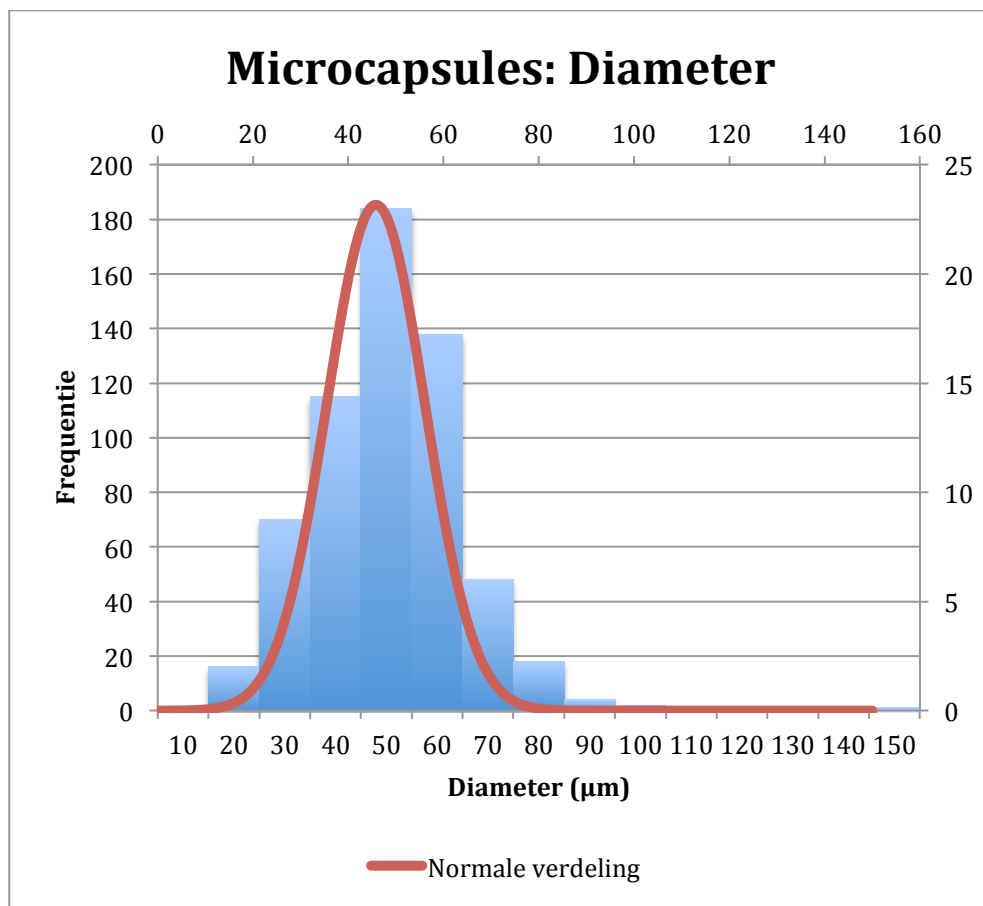
Figuur 13: Voorbeeld van een meer perfecte capsule (A) en een minder perfecte capsule (B)

Als resultaat bekomt men dan voor de gemiddelde diameter:

Tabel 2: Gemiddelde diameter en standaard deviatie van de meer perfecte capsules

Diameter (μm)	σ_D (μm)
45,79	10,30

Men kan dan ook weer een histogram maken:

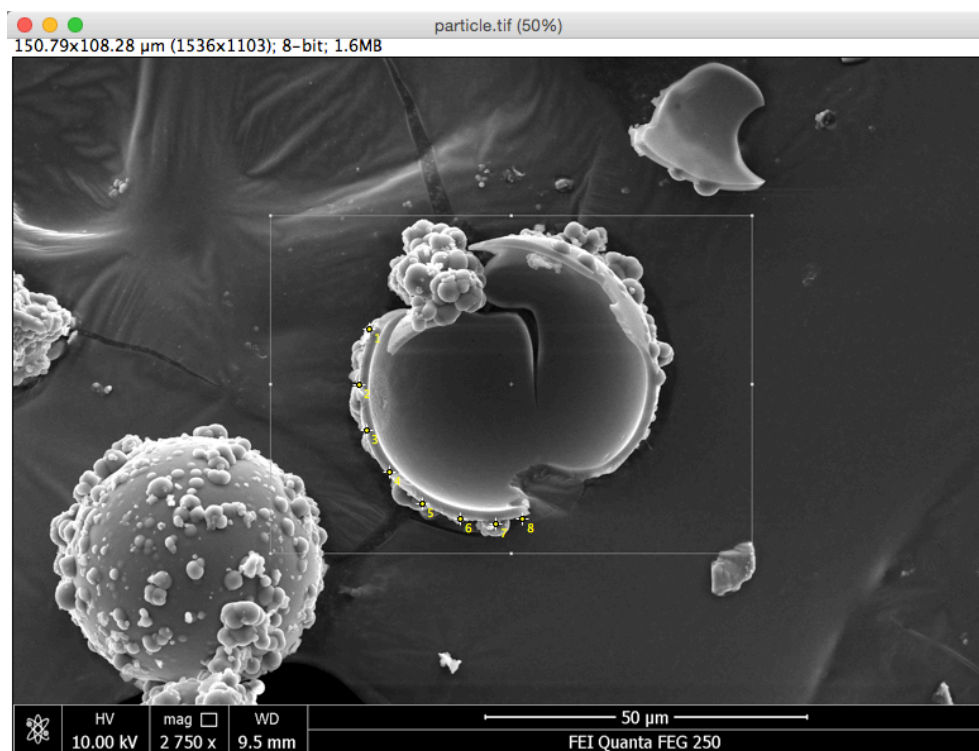


Figuur 14: Histogram van de diameter van de meer perfecte microcapsules en de normale verdeling

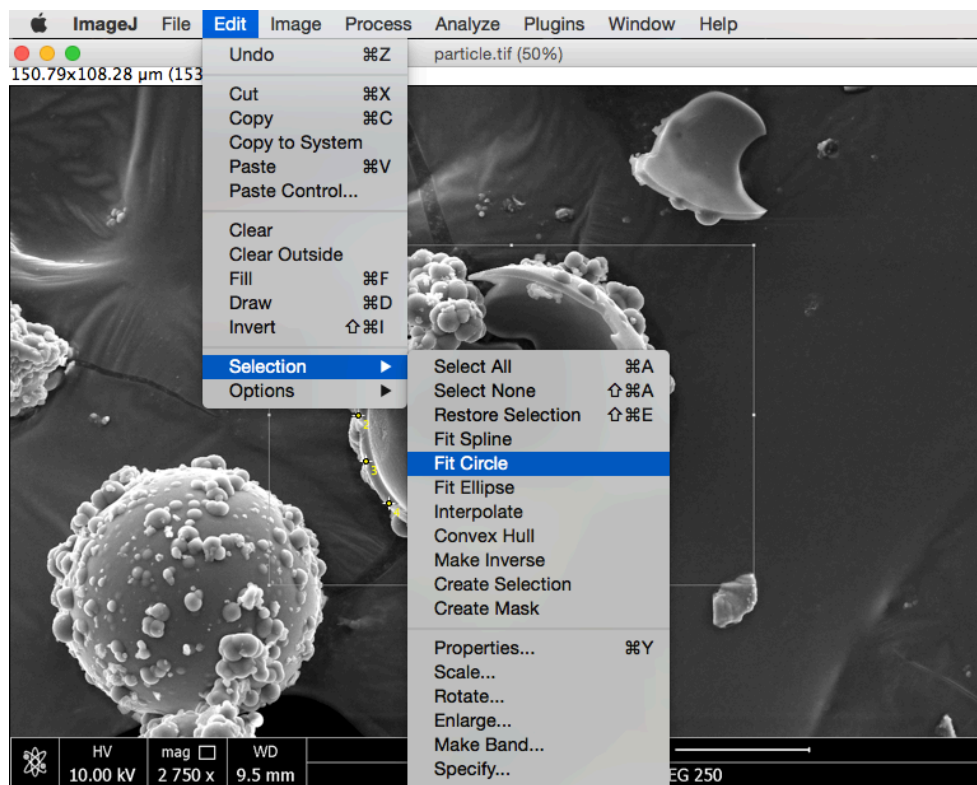
Zoals te zien in figuur 15 is de grootteverdeling opnieuw normaal verdeeld rond het gemiddelde. De gemiddelde waarde van de diameter van de meer perfecte capsules is 45,8. Het zou dus een goed idee zijn voor de producent om te proberen capsules te produceren die rond deze diameter liggen.

4.2 Wanddikte ten opzichte van de diameter

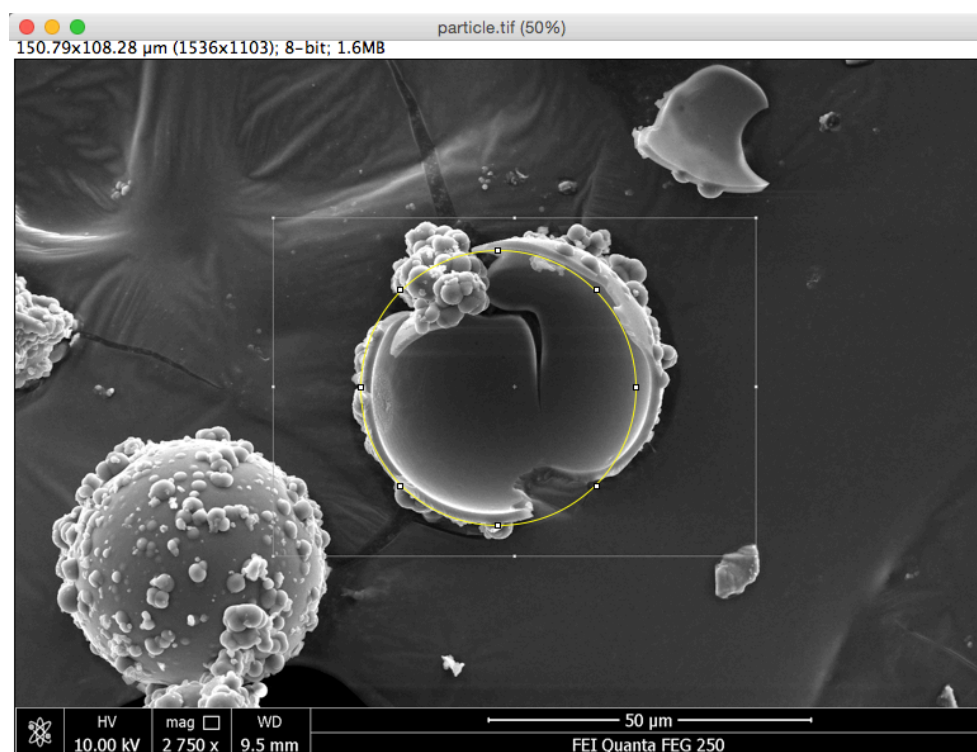
Om de wanddikte te bepalen werd manueel gewerkt. Aangezien de capsules kapot zijn, is het moeilijk om de diameter van de capsules te bepalen. Toch is er een handige functie in ImageJ waardoor dit wel kan. Men kan namelijk een cirkel fitten door ten minste 3 aangeduide punten (zie figuur 16-18), waarna van deze gefitte cirkel dan makkelijk de diameter bepaald kan worden via “measure”. De vergroting is nu veel groter (hangt af van capsule tot capsule) en wordt zo gekozen dat de capsule zo groot mogelijk in beeld is, hierdoor is het eenvoudiger om punten aan te duiden op de wand. Dit met de bedoeling het verband, indien bestaande, tussen de diameter en wanddikte te bepalen. Er wordt opnieuw met de capsules van het type MF III gewerkt (nu tijdens de preparatie iets ruwer opdat er enkele gebroken capsules ontstaan).



Figuur 15: Aanduiden van ten minste 3 punten

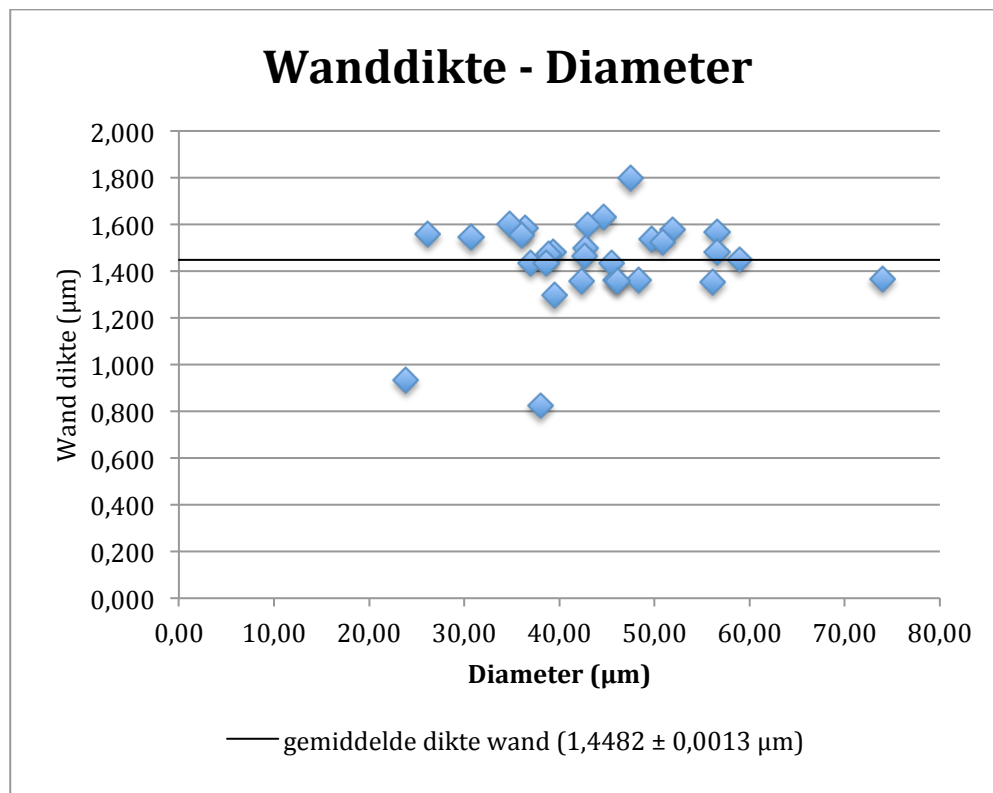


Figuur 16: Toepassen van de “Fit Circle” functie



Figuur 17: Resultaat

Om de dikte van de wand te bepalen werden iedere keer een aantal handmatige metingen gedaan en werden deze vervolgens uitgemiddeld. Indien men deze dan plot in functie van de diameter van de microcapsule, verkrijgt men:



Figuur 18: Wanddikte ten opzichte van de diameter

Zoals te zien in figuur 19, blijkt dat de wanddikte min of meer constant is in functie van de diameter. Om deze reden werd de gemiddelde dikte dan ook bepaald. Men vindt als waarde:

Tabel 3: Gemiddelde wanddikte en standaard error

Wanddikte (µm)	s _{<D>} (µm)
1,4482	0,0013

Het resultaat dat men bekomt is echter niet wat men verwacht toch kan men fysisch beredeneren dat, hoe groter de capsules zijn, hoe dunner de wanddikte zou moeten zijn. Dit geldt echter alleen wanneer men een vaste hoeveelheid materiaal per capsule gebruikt. Er zal nu een theoretische afschatting gemaakt worden van de wanddikte in functie van de diameter wanneer er een vaste hoeveelheid materiaal per capsule gebruikt wordt.

Het volume van het aanwezige materiaal in de wand van de capsule wordt gegeven door:

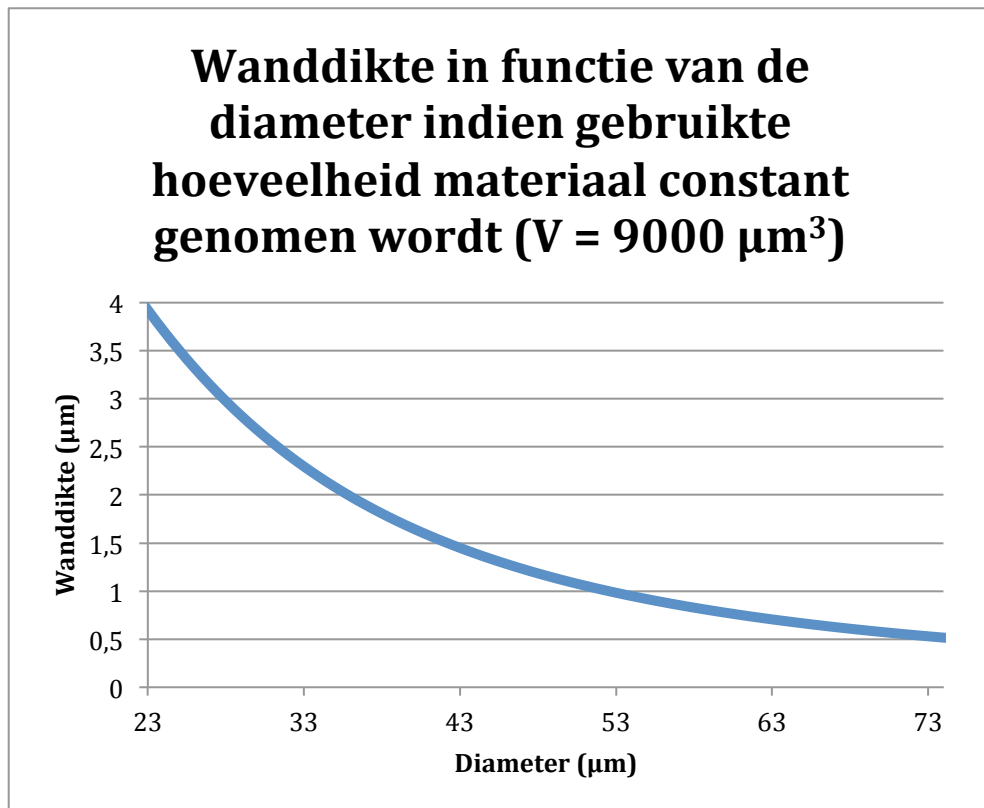
$$V_{wand} = \frac{4}{3}\pi((R + d_{wand})^3 - R^3)$$

Met R de straal tot aan de binnenste wand van de capsule. $R+d$ is dan de straal van de capsule, deze keuze werd gemaakt omdat het anders mogelijk was om een wanddikte te hebben die groter is dan de straal en dit is fysisch niet mogelijk.

Dit kan men expliciet schrijven naar d_{wand} :

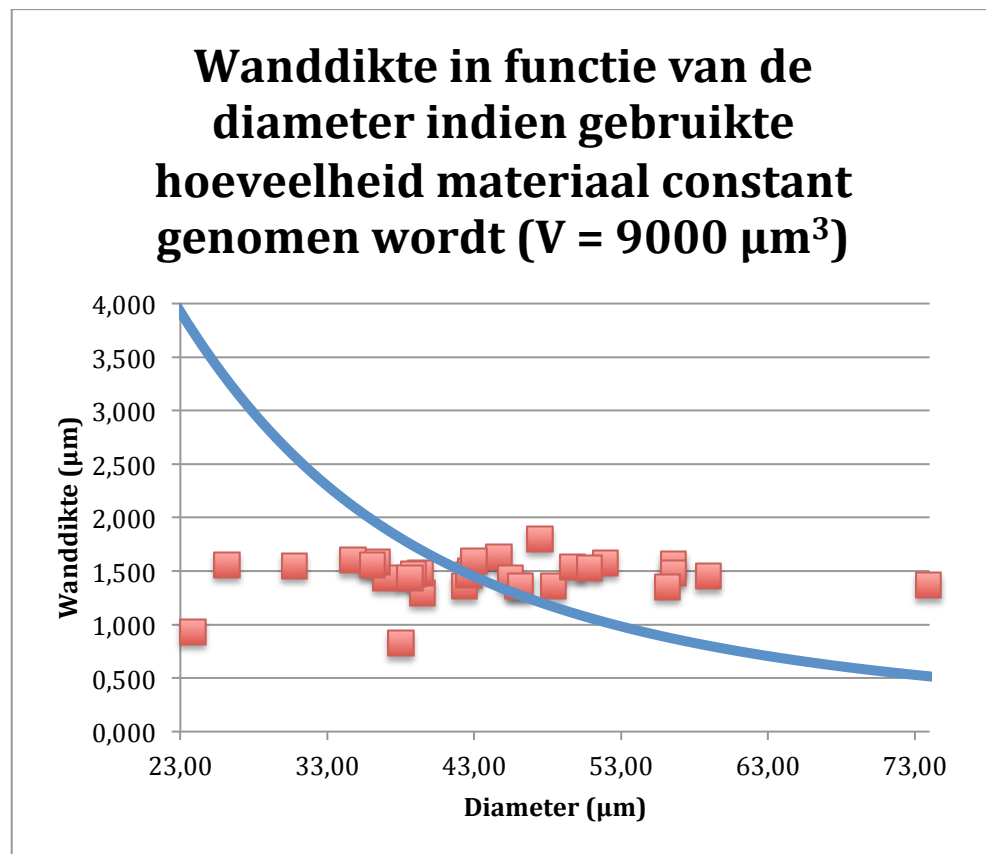
$$d_{wand} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}V_{wand} + R^3} - R$$

Wanneer men de waarde van V_{wand} constant op $9000 \mu m^3$ stelt (dit is de waarde die men krijgt wanneer men in bovenstaande formule de gemiddelde diameter en gemiddelde wanddikte gebruikt als berekend in tabel 2 en tabel 3), verkrijgt men volgende figuur:



Figuur 19: Theoretisch verband van de wanddikte in functie van de diameter bij een vast volume van $9000 \mu m^3$

In één figuur wordt dit:

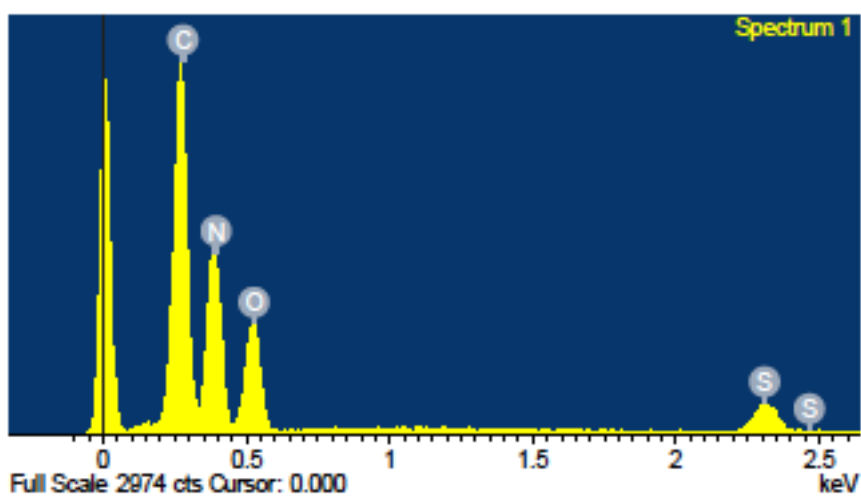


Figuur 20: Experimentele en theoretische wanddikte in functie van de diameter

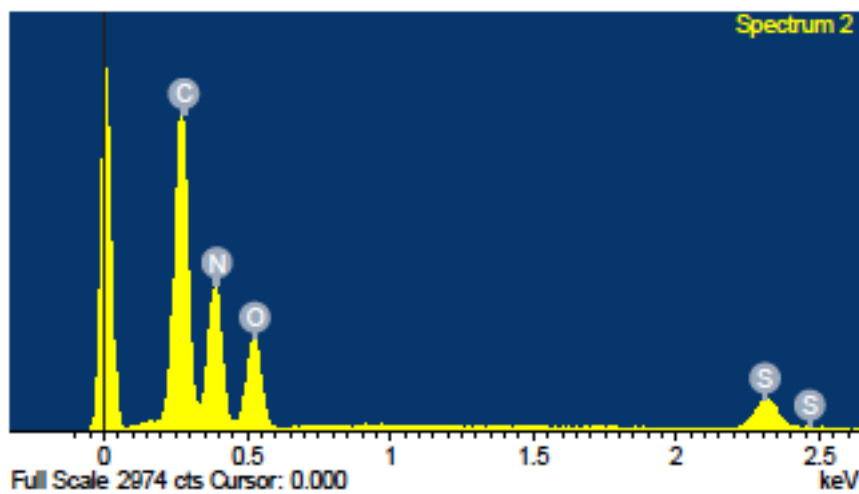
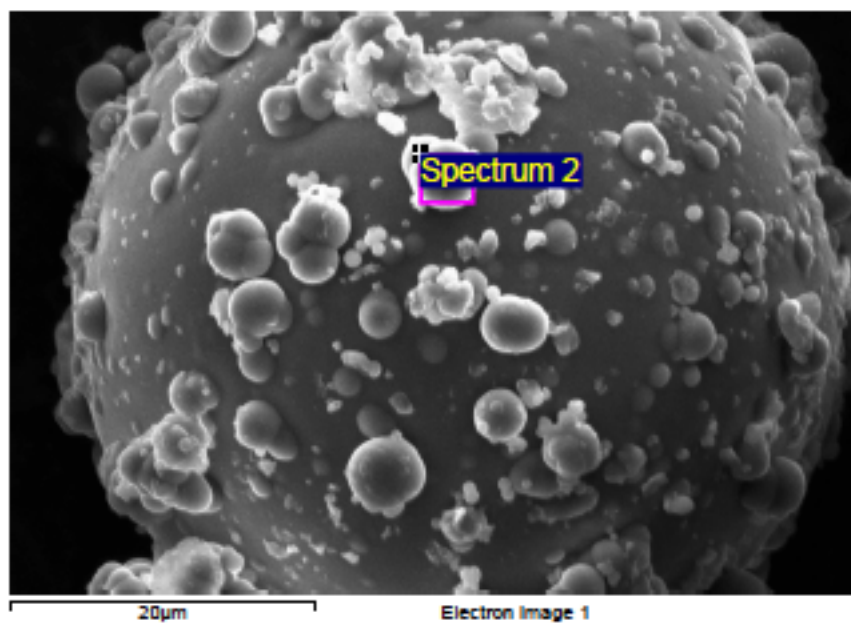
Aangezien de experimentele waarden de theoretische wanddikte in functie van de diameter niet ondersteunen, kan men besluiten dat de gebruikte hoeveelheid materiaal per capsule niet constant is, maar dat men er eerder voor gezorgd heeft dat de wanddikte van iedere capsule hetzelfde is. Het is echter zo dat het grootste deel van de experimentele waarden redelijk dicht in de buurt liggen van de theoretische waarden en het theoretische model wel zou kunnen kloppen voor de meeste capsules.

4.3 EDX

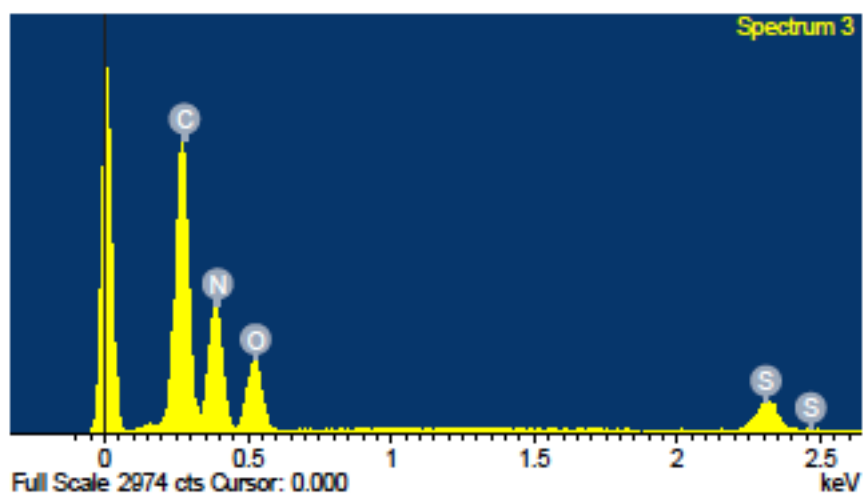
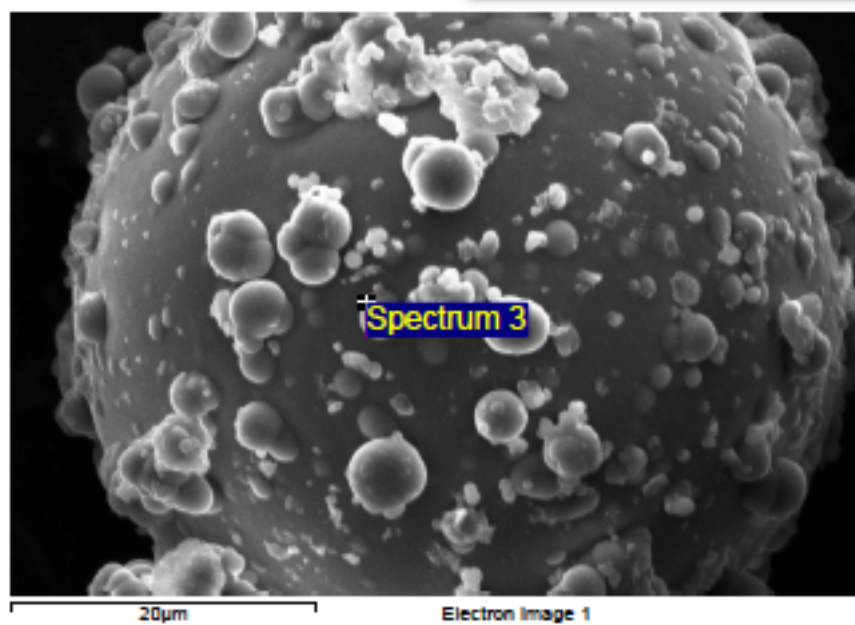
Hier wordt het EDX spectrum bekeken van het oppervlak van 10 capsules, hun lichte en hun donkere uitsteeksels en vervolgens wordt hiervan het gemiddelde en de standaard error bepaald. Zo verkrijgt men een beeld van welke chemische elementen en waar deze aanwezig zijn.



Figuur 21: EDX spectrum van de oppervlakte van een microcapsule



Figuur 22: EDX spectrum van een licht uitsteeksel op een microcapsule



Figuur 23: EDX spectrum van een donker uitsteeksel op een microcapsule

Zoals te zien in figuren 22-24 verkrijgt men 3 duidelijke pieken, C (koolstof), O (zuurstof) en N (stikstof). De koolstofpiek wordt hier echter niet meegenomen in de resultaten, aangezien de samples opgedampt zijn met koolstof en er dus niet met zekerheid gezegd kan worden of er koolstof aanwezig is in het materiaal van de capsule.

Men bekomt zo de volgende resultaten:

Tabel 4: Gemiddelde wt% en standaard error van het oppervlakte van de capsulen

capsule	oppervlakte (N) (wt%)	oppervlakte (O) (wt%)
1	55,13	44,87
2	52,9	47,1
3	53,43	46,57
4	53,3	46,7
5	53,14	46,86
6	53,61	46,39
7	54,04	45,96
8	53,33	46,67
9	54,56	45,44
10	53,55	46,45
gemiddelde wt%	53,70	46,30
st. err. wt%	0,22	0,22

Tabel 5: Gemiddelde wt% en standaard error van lichte uitsteeksels van de capsules

capsule	licht uitsteeksel (N) (wt%)	licht uitsteeksel (O) (wt%)
1	56,03	43,97
2	54,5	45,5
3	53,06	46,94
4	52,49	47,51
5	55,47	44,53
6	56,99	43,01
7	54,45	45,55
8	53,51	46,49
9	53,79	46,21
10	53,05	46,95
gemiddelde wt%	54,33	45,67
st. err. wt%	0,46	0,46

Tabel 6: Gemiddelde wt% en standaard error van donkere uitsteeksels van de capsules

capsule	donker uitsteeksel (N) (wt%)	donker uitsteeksel (O) (wt%)
1	55,8	44,2
2	55,03	44,97
3	53,37	46,63
4	54,71	45,29
5	53,7	46,3
6	53,76	46,24
7	54,65	45,35
8	54,12	45,88
9	54,49	45,51
10	54,88	45,12
gemiddelde wt%	54,45	45,55
st. err. wt%	0,24	0,24

Indien men de wt% waarden van de donkere uitsteeksels vergelijkt met deze van de lichte uitsteeksels, merkt men weinig verschil. Men kan dus besluiten dat de lichtheid van de uitsteeksels niet te maken heeft met de samenstelling, maar eerder met de vorm. Om deze reden kunnen we de resultaten van de lichte en donkere uitsteeksels ook nog samen nemen. Men verkrijgt dan:

Tabel 7: Gemiddelde wt% en standaard error van uitsteeksels van de capsule

	uitsteeksel N (wt%)	uitsteeksel O (wt%)
gemiddelde wt%	54,39	45,61
st. err. wt%	0,25	0,25

Indien men dan de waarden van de uitsteeksels vergelijkt met de waarden van het oppervlak voor stikstof:

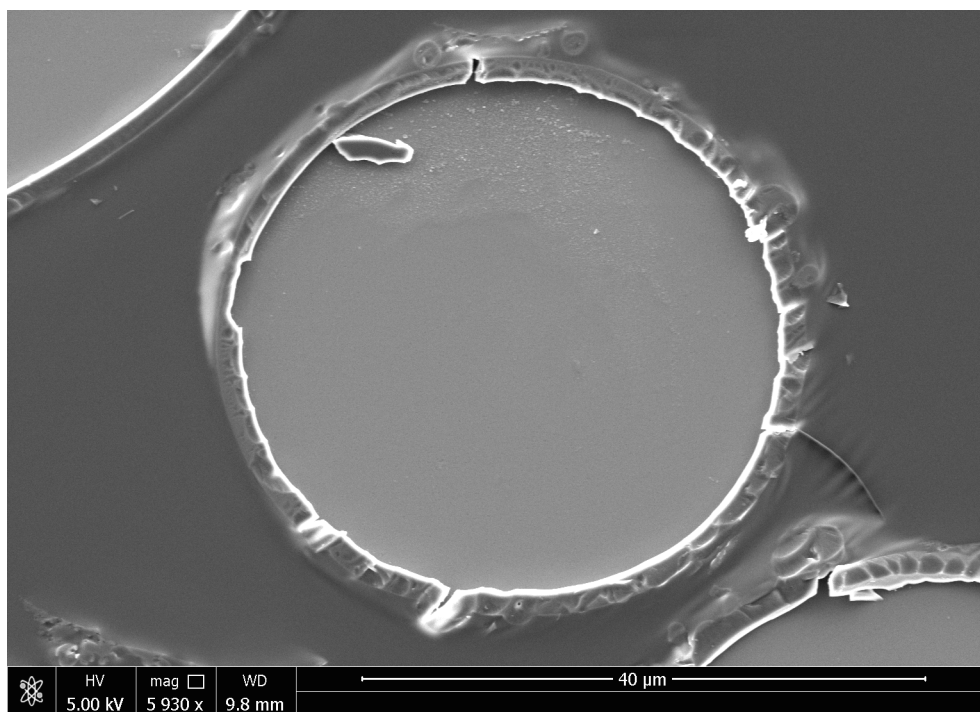
Tabel 8: Vergelijking van de aanwezigheid van stikstof in het oppervlak en in de uitsteeksels

	oppervlakte N (wt%)	uitsteeksel N (wt%)
gemiddelde wt%	53,6	54,3
st. err. wt%	0,3	0,3

Er is dus in verhouding tot de hoeveelheid zuurstof een weinig meer stikstof aanwezig in de uitsteeksels dan in het oppervlak van de capsules. Dit kan verklaard worden aan de hand van hoe de capsules gemaakt worden. Aangezien stikstof zwaarder is dan zuurstof en de capsules gemaakt worden door te roteren, zullen de zwaardere elementen meer naar buiten komen te zitten, wat overeenkomt met de resultaten.

5 Dwarsdoorsnede

Vervolgens wordt er gekeken naar dwarsdoorsneden van dezelfde capsules als degene die hierboven bekeken werden (MFIII). Een voorbeeld van de dwarsdoorsnede van een microcapsule wordt weergegeven in figuur 25.

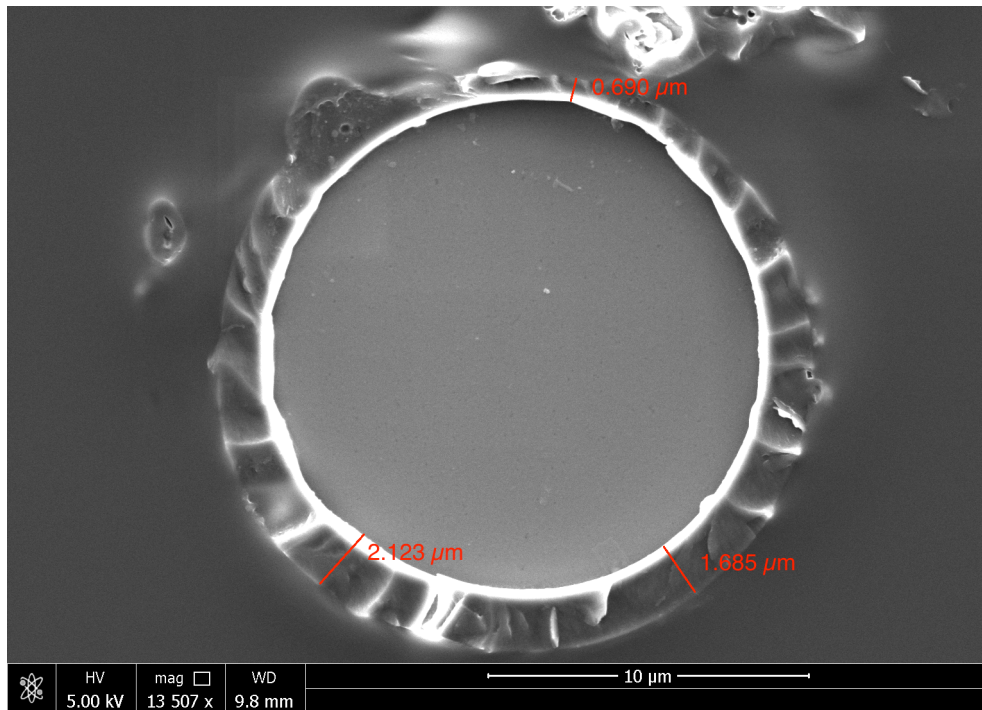


Figuur 24: Dwarsdoorsnede van een microcapsule ingebed in een epoxy matrix

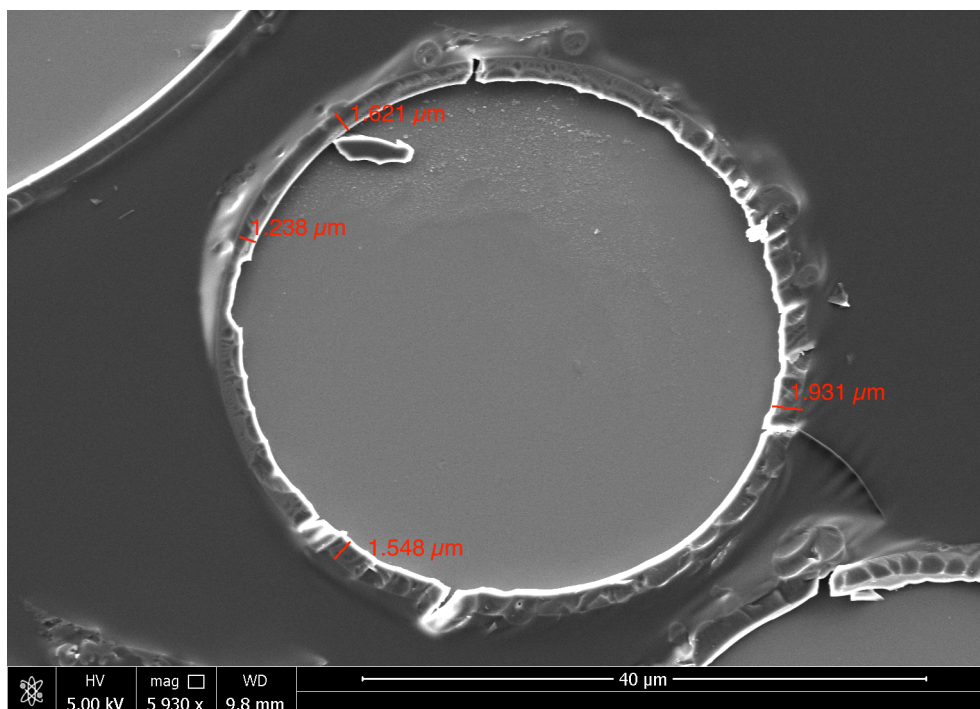
Zoals te zien in figuur 25 (en in sectie 3 beschreven) zijn de doorsneden niet perfect, de wand is op verschillende plaatsen gebroken. Dit is een gevolg van het feit dat de capsules niet gevuld zijn en dus geen weerstand kunnen bieden tegen de druk die ontwikkeld wordt tijdens het snijden van de secties. De wand is echter wel nog geconserveerd genoeg, zodat men er een aantal eigenschappen van kan bestuderen. Men kan namelijk opnieuw de wanddikte bepalen (en met een grotere precisie dan in 4.2) en de uniformiteit van de wanddikte onderzoeken (m.a.w. kijken of de dikte van de wand overal gelijk is). Er kan ook opnieuw EDX worden toegepast. Men wil namelijk ook weten of er cross linking aanwezig is tussen de epoxy matrix en het materiaal waaruit de microcapsules bestaan (met name stikstof en zuurstof, koolstof zal opnieuw niet bekeken worden aangezien de doorsneden gecoat zijn met koolstof). Cross linking is het fenomeen waarbij elementen van een polymeerketen (epoxy) bindingen gaan vormen met andere polymeerketens (melanine formaldehyde van de microcapsules). Ook zal er een mapping van deze twee elementen gedaan worden om resultaten van de EDX spectra te ondersteunen of te weerleggen. De EDX spectra worden weergegeven in bijlage A.

5.1 Uniformiteit van de wanddikte

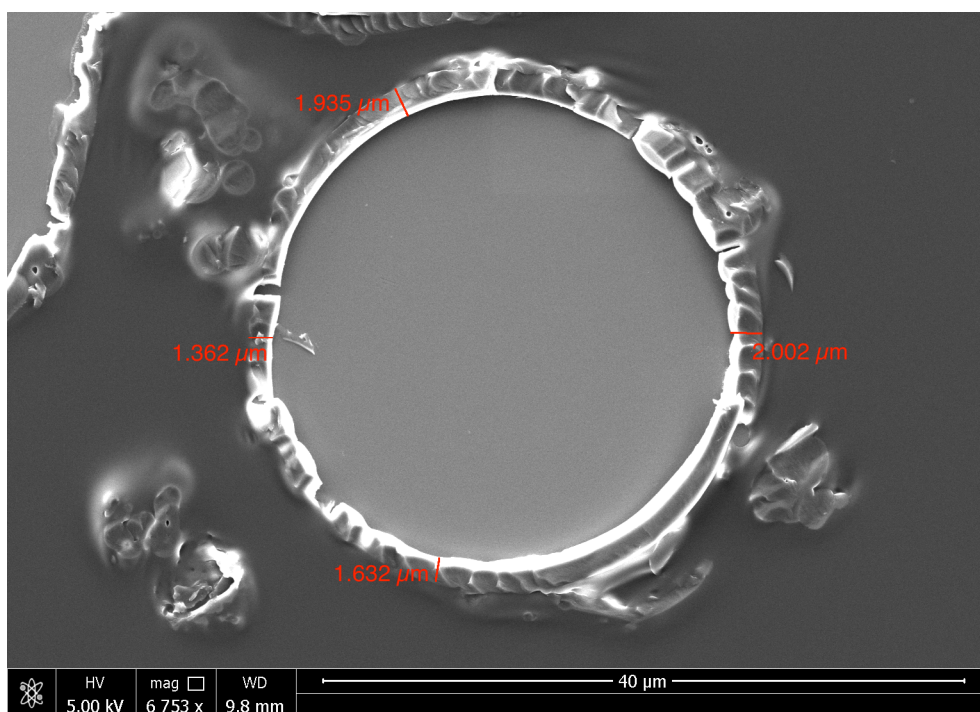
Om de uniformiteit van de wanddikte te bepalen, werden verschillende afbeeldingen gemaakt van verschillende capsules. Het is echter moeilijk om de uniformiteit kwantitatief te beschrijven. Om deze reden zullen er in figuur 26-29 een aantal voorbeelden worden weergegeven.



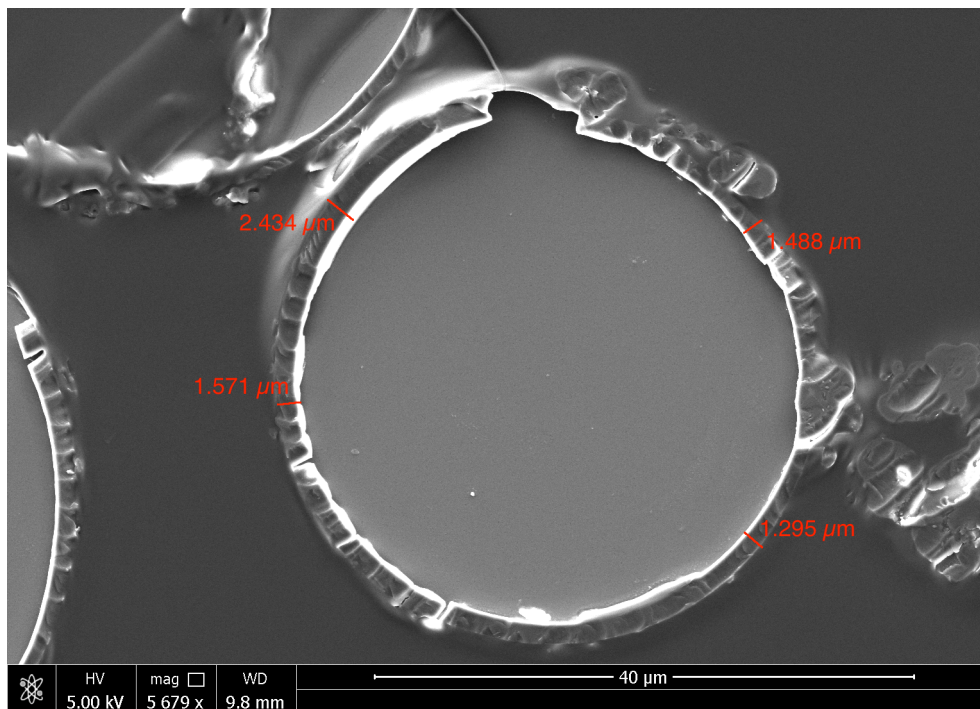
Figuur 25: Uniformiteit van de wanddikte (a)



Figuur 26: Uniformiteit van de wanddikte (b)



Figuur 27: Uniformiteit van de wanddikte (c)



Figuur 28: Uniformiteit van de wanddikte (d)

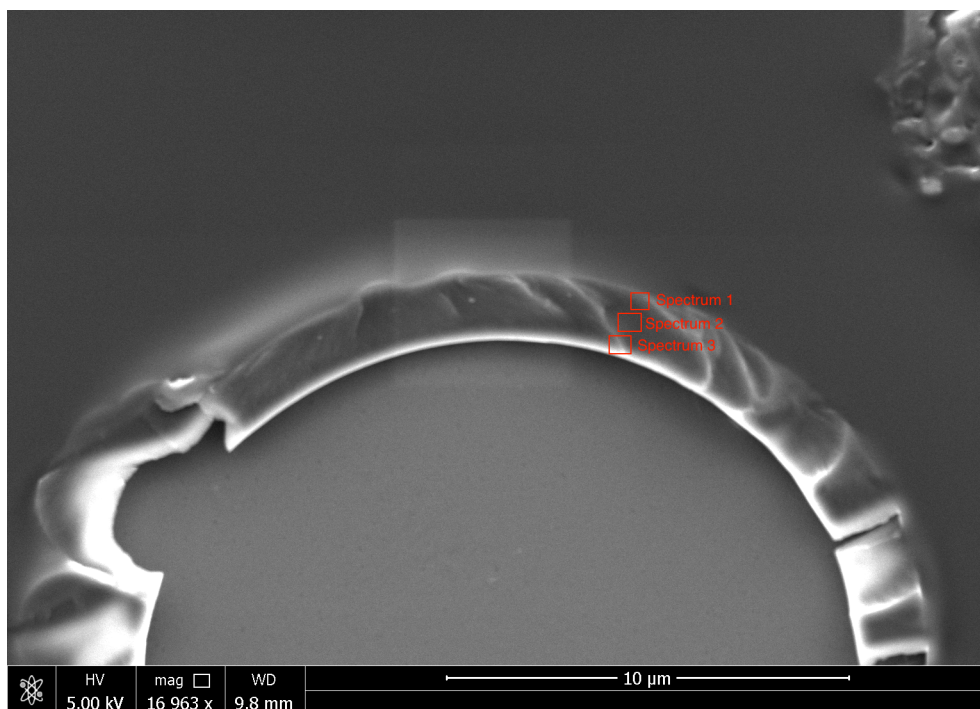
Zoals te zien in figuur 26 – 29 is de wanddikte zeker niet uniform. In figuur 20 bijvoorbeeld is het dikste deel (2.123 μm) zelfs 3 keer dikker dan het dunste deel (0.690 μm). Men moet wel opmerken dat de capsule in figuur 20 een kleine capsule is (diameter = 18.474 μm) en dat in grotere capsules het verschil niet zo groot is. Omwille van het feit dat de wanddikte niet uniform is zal niet opnieuw een verband gezocht worden tussen de wanddikte en de diameter van de capsules.

5.2 EDX spectrum

Het EDX spectrum van zowel de wand als de epoxy zal bestudeerd worden. Men wilt kijken naar de verdeling van de elementen in de wand en of er eventuele cross linking aanwezig is dicht bij de interface (de interface is het gebied waar de epoxy matrix en de capsule met elkaar in contact staan). Het wel of niet aanwezig zijn van cross linking heeft namelijk grote gevolgen voor een aantal eigenschappen van het materiaal, met name de hardheid en de smeltemperatuur. De eventuele cross linking kan men echter met een SEM niet zien, wel kan men een EDX spectrum maken van de epoxy vlak bij de schil van de capsule en onderzoeken of er stikstof pieken ontstaan.

5.2.1 Wand

Om het EDX spectrum van de wand te bestuderen, gaat men op een lijn van buiten naar binnen telkens een kleine oppervlakte bekijken zoals aangegeven in figuur 30.



Figuur 29: EDX spectrum van de wand, aanduiding (rode kaders)

Als voorbeeld worden de resultaten van het EDX spectrum als bepaald in figuur 30 meegegeven:

Tabel 9: Gemiddelde wt% van de aanwezigheid van stikstof en zuurstof in de wand (van buiten naar binnen)

	afstand (µm)	wt% N	wt% O
Spectrum 1	0	69,85	30,15
Spectrum 2	0,516	77,62	22,38
Spectrum 3	1,415	78,06	21,94

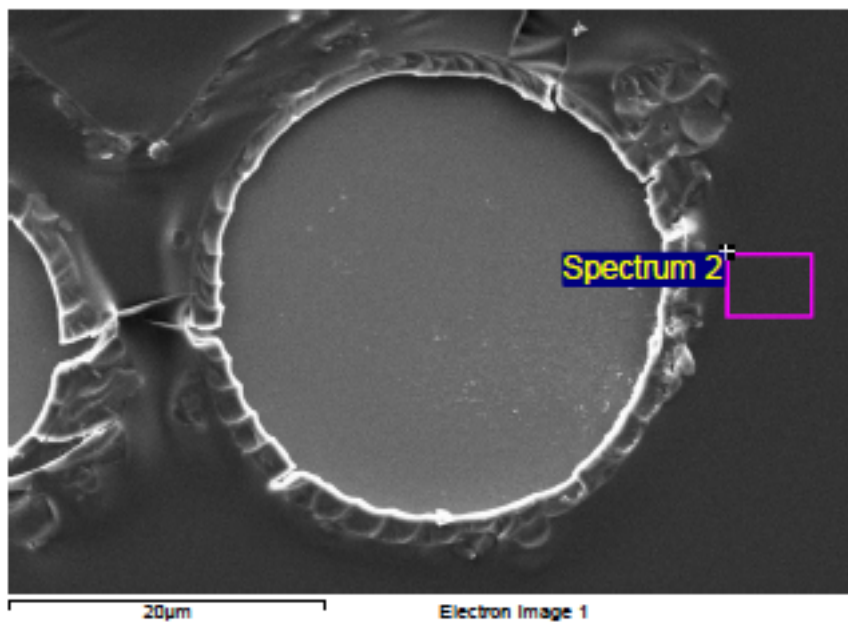
Zoals te zien in tabel 9, neemt het wt% N van buiten naar binnen toe. Dit is echter in tegenstelling tot wat men heeft verkregen in 4.3. Het blijkt nu uit andere waarnemingen dat in het ene spectrum het wt% van buiten naar binnen toeneemt en in het andere van buiten naar binnen afneemt. Het is dus niet mogelijk om een besluit te trekken over waar er meer stikstof aanwezig is in de wand. Dit zou kunnen liggen aan de manier waarop EDX werkt, het werkvolume strekt namelijk uit tot buiten de kaders van het aangeduide oppervlak.

Wel bevinden de wt% van stikstof zich steeds tussen de 55 wt% en 75 wt% en is het dus nuttig om een gemiddelde waarde te berekenen. Zo vindt men:

Tabel 10: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van stikstof in de wand

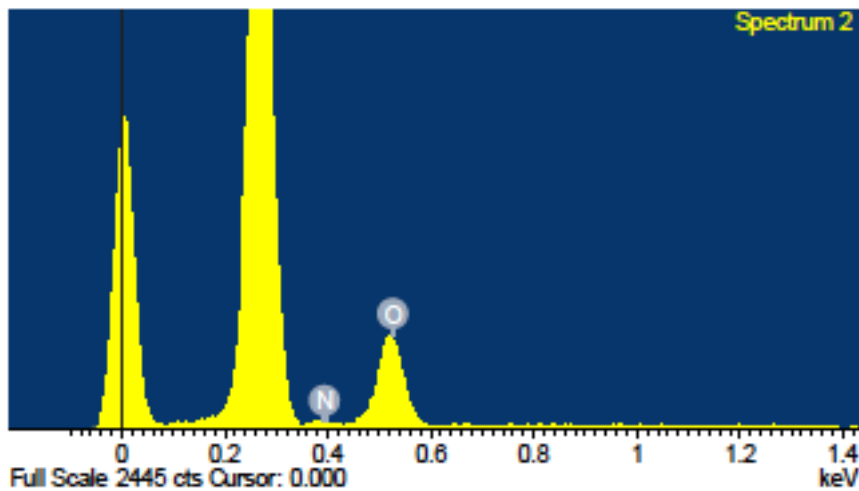
	wt% N
gemiddelde wt%	68,4
st. err. wt%	1,1

Om te bestuderen of er wel of geen cross linking optreedt aan de interface, werd het EDX spectrum dicht bij de wand van de capsule bekeken zoals aangegeven in figuur 31.



Figuur 30: Aanduiding waar het spectrum bepaald wordt

Dit EDX spectrum werd bepaald (figuur 32) van een aantal interfaces. De resultaten zijn weergegeven in tabel 11.



Figuur 31: Bekomen EDX spectrum van de plaats aangeduid in figuur 32

Tabel 11: wt% van de aanwezigheid van stikstof aan de interface (in de epoxy zoals in figuur 31)

interface	wt% N
1	9,91
2	9,63
3	9,16
4	9,67
5	12,09
6	0
7	0
8	7,41
9	0

Het is duidelijk te zien dat er wel degelijk cross linking ontstaat aan de interface en er dus een binding ontstaat tussen de epoxy en de stikstof afkomstig van de microcapsulen. Indien men het gemiddelde en de standaard error berekent van alle bovenstaande waarden, bekomt men:

Tabel 12: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van stikstof aan de interface

	wt% N
gemiddelde wt%	6,4
st. err. wt%	1,7

Men merkt wel dat aan de interfaces 6, 7 en 9 geen stikstof aanwezig is. Dit is puur toevallig en indien er meer beelden genomen worden, zal men vinden dat er in deze gevallen ook stikstof aanwezig is. Om deze reden werd het

gemiddelde en de standaard error ook berekend zonder deze drie. Men bekommt dan volgend resultaat.

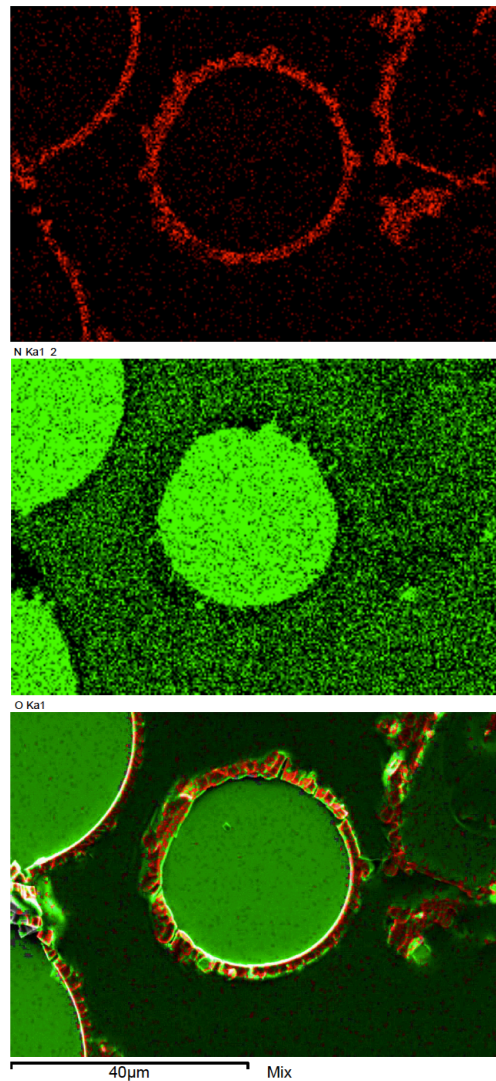
Tabel 13: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van stikstof aan de interface zonder de gevallen waar dit nul is

	wt% N
gemiddelde wt%	9,65
st. err. wt%	0,62

Er zijn verschillende redenen waarom er cross linking kan ontstaan. Eén ervan is warmte. Aangezien de sample preparation erin bestaat microcapsules te mengen met vloeibare epoxy en dit mengsel in een oven te plaatsen zodat dit hard wordt, is er dus wel degelijk warmteoverdracht. Wat cross linking doet met het materiaal is dit zeer stabiel maken, waardoor het zeer moeilijk wordt deze binding te breken. Het is dus zeer belangrijk om deze eigenschap in rekening te brengen bij het gebruik van de microcapsules.

5.2.2 Mapping

Ter ondersteuning van het bekomen resultaat werden maps gemaakt van de aanwezige elementen. Maps geven geen kwantitatieve resultaten, maar kunnen gebruikt worden om de locatie van de elementen weer te geven. Het is dus een betere methode om vast te stellen of er al dan niet stikstof aanwezig is aan de interface. Ook kan mooi de vergelijking gemaakt worden met waar er meer stikstof aanwezig is en waar meer zuurstof. Een resultaat is weergegeven in figuur 32. De overige resultaten zijn te vinden in bijlage B.



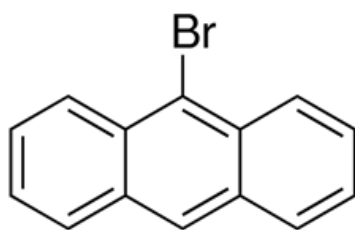
Figuur 32: Map van stikstof (Rood), zuurstof (groen) en een mix van beide

Uit figuur 32 blijkt dat er vooral stikstof in de wand aanwezig is. Het is echter niet duidelijk of er stikstof aanwezig is in de epoxy. Er zijn namelijk wel rode punten aanwezig op de locatie van de epoxy, maar zo ook in de capsule. Afgaande van het resultaat dat men in 5.2.2 bekommt besluit men echter dat er cross linking aanwezig is.

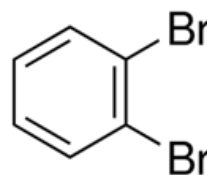
6 Verwijderen van kerninhoud op het oppervlak

De capsules (MF III, zie figuur 34) worden geprepareerd met een bepaalde inhoud en worden vervolgens gefilterd, gewassen en gedroogd gedurende anderhalf uur in een vacuüm oven op 40 °C (Dit aan de UGent). Nu wordt nagegaan wat de beste manier van wassen is. Dit kan men doen door het EDX spectrum te bekijken en, naargelang wat de kerninhoud was, te kijken of er nog elementen afkomstig van de kerninhoud aanwezig zijn. Er worden twee kerninhouden bekeken: cyclohexaan (53 g) + gesoniceerd 9-Broomantraceen (6 g) en cyclohexaan (53 g) + gesoniceerd 1,2-dibroombenzeen (6 g). De samples zijn gecoat met goud.

Sonicatie is de handeling waarbij er geluidsenergie wordt gebruikt om deeltjes van een sample te agiteren. Dit heeft verschillende toepassingen, waaronder het verwijderen van bellen in een vloeistof. Het is namelijk belangrijk dat bij het hard worden van de kern er geen bellen aanwezig zijn.



(a) 9-broomantraceen

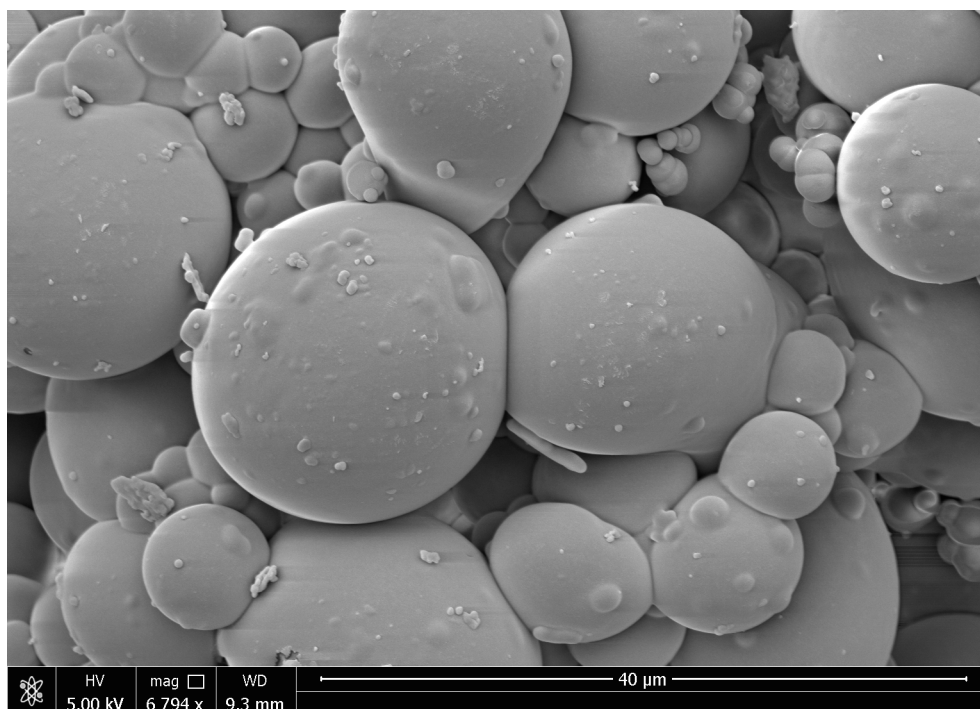


(b) 1,2-dibroombenzeen

Figuur 33: Structuurformule van (a) 9-broomantraceen en (b) 1,2-dibroombenzeen^{[7][8]}

De verschillende methoden van wassen zijn:

- met ethanol (50%)
- met water
- met aceton



Figuur 34: Voorbeeld van het sample gebruikt bij 5.2.1

6.1 Broomantraceneen

In wat volgt zijn de resultaten weergegeven van hele en kapotte capsules, alsook van de twee tesamen. Om een besluit te nemen over welke methode van wassen de beste is, wordt gekeken voor welke methode het gemiddelde wt% Br het laagst is.

6.1.1 Gewassen met ethanol (50%)

Tabel 14: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met ethanol (50%)

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	41,55	47,31	9,82	1,32
st. err. wt%	0,55	0,67	0,37	0,3

Tabel 15: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met ethanol (50%)

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	64,4	22	6,39	7,23
st. err. wt%	3,1	4,2	0,12	0,98

Tabel 16: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met ethanol (50%)

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	45,71	42,7	9,2	2,39
st. err. wt%	0,31	0,31	0,31	0,31

6.1.2 Gewassen met water

Tabel 17: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met water

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	42,52	46,59	10,89	0
st. err. wt%	0,70	0,93	0,61	0

Tabel 18: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met water

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	69,8	24	7,46	0
st. err. wt%	2,1	2,2	0,56	0

Tabel 19: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met water

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	51,6	39,1	9,74	0
st. err. wt%	4,0	3,4	0,65	0

6.1.3 Gewassen met aceton

Tabel 20: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met aceton

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	40,29	44,09	14,43	1,19
st. err. wt%	0,13	0,78	0,60	0,61

Tabel 21: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met aceton

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	59,2	31,4	8,9	0,44
st. err. wt%	3,6	3,0	1,0	0,44

Tabel 22: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met aceton

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	47,2	39,5	12,4	0,91
st. err. wt%	3,2	2,3	1,0	0,42

6.2 Resultaten cyclohexaan + gesoniceerd 1,2-dibroombenzeen

In wat volgt zijn de resultaten weergegeven van hele en kapotte capsules, alsook van de twee tesamen. Om een besluit te nemen over welke methode van wassen de beste is, wordt gekeken voor welke methode het gemiddelde wt% Br het laagst is.

6.2.1 Gewassen met ethanol (50%)

Tabel 23: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met ethanol (50%)

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	44,07	42,3	13,23	0,43
st. err. wt%	0,90	1,4	0,39	0,29

Tabel 24: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met ethanol (50%)

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	55,4	33	11,6	0
st. err. wt%	3,4	2,4	1,1	0

Tabel 25: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met ethanol (50%)

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	47,8	39,2	12,68	0,28
st. err. wt%	2,0	1,8	0,46	0,20

6.2.2 Gewassen met water

Tabel 26: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met water

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	41,2	43,9	12,90	1,92
st. err. wt%	1,2	1,4	0,60	0,86

Tabel 27: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met water

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	65,4	23,3	7,6	3,8
st. err. wt%	3,5	3,2	1,3	1,1

Tabel 28: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met water

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	50,5	36	10,9	2,62
st. err. wt%	3,7	3,3	1,0	0,67

6.2.3 Gewassen met aceton

Tabel 29: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in hele capsules gewassen met aceton

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	36,3	39,4	23,4	0,95
st. err. wt%	1,3	1,6	2,7	0,36

Tabel 30: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in kapotte capsules gewassen met aceton

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	53,7	32,4	12,9	0,98
st. err. wt%	2,4	1,5	1,3	0,6

Tabel 31: Gemiddelde wt% en standaard error van de aanwezigheid van koolstof (C), stikstof (N), zuurstof (O) en broom (Br) in zowel hele als kapotte capsules gewassen met aceton

	wt% C	wt% N	wt% O	wt% Br
gemiddelde wt%	42,6	36,9	19,5	0,96
st. err. wt%	2,9	1,6	2,4	0,30

6.3 Bespreking

Indien de kern gevuld was met cyclohexaan (53 g) en gesoniceerd 9-broomantraceen, verkrijgt men volgend resultaat:

Tabel 32: Resultaat voor kern inhoud cyclohexaan en gesoniceerd 9-broomantraceen

	ethanol (50%)	water	aceton
gemiddelde wt% Br	2,39	0	0,91
st. err wt% Br	0,31	0	0,42

Uit tabel 32 volgt dat de beste manier om de overgebleven kerninhoud te verwijderen wanneer deze cyclohexaan en gesoniceerd 9-broomantraceen bevat, water blijkt te zijn. Het is echter op te merken dat het gemiddelde wt% aan broom dat overblijft wanneer men aceton gebruikt $0,91 \text{ wt\%} \pm 0,42 \text{ wt\%}$ is. Dit is een zeer groot fouteninterval en het is dus moeilijk om een goed besluit te kunnen trekken over welke methode de beste is. Hiervoor zouden veel meer spectra bepaald moeten worden, wat veel tijd vergt. De hoeveelheden broom die overblijven zijn echter heel laag en hebben geen invloed op andere eigenschappen van de microcapsules.

Wanneer de de kern gevuld was met cyclohexaan (53 g) en gesoniceerd 1,2-dibroombenzeen, verkrijgt men volgend resultaat:

Tabel 33: Resultaat voor kern inhoud cyclohexaan en gesoniceerd 1,2-dibroombenzeen

	ethanol (50%)	water	aceton
gemiddelde wt% Br	0,28	2,62	0,96
st. err wt% Br	0,20	0,67	0,30

Uit tabel 33 volgt dat de beste manier om de overgebleven kerninhoud te verwijderen wanneer deze cyclohexaan en gesoniceerd 1,2-dibroombenzeen bevat, ethanol (50%) blijkt te zijn. Opnieuw zijn de foutenintervallen echter zeer groot en is het dus moeilijk om een besluit te trekken over welke methode de beste is. Meer metingen zouden ervoor zorgen dat er een beter besluit getrokken kan worden.

Wanneer men nu de resultaten in tabel 32 en 33 vergelijkt, blijkt dat de beste methode om de overgebleven kerninhoud te verwijderen, aceton is. Deze laat een gemiddeld wt% Br achter van $0,94 \text{ wt\%} \pm 0,25 \text{ wt\%}$.

7 Besluit

Melanine Formaldehyde microcapsules die aangemaakt werden door middel van in situ polymerisatie werden onderzocht op een aantal morfologische kenmerken (groottedistributie, wanddikte en uniformiteit van de wanddikte), alsook de samenstelling en of er cross linking optreedt aan de interface van de capsule. Bij de aanmaak van de capsules door middel van in situ polymerisatie is er ook kerninhoud die achterblijft op het oppervlak van de capsule, waarvoor de beste methode van wassen om deze te verwijderen werd onderzocht.

De grootte van de microcapsules werd bepaald voor alle capsules, alsook enkel de meer perfectere capsules (hogere rondheid). Wat blijkt is dat de grootte van de microcapsules normaal verdeeld is rond een gemiddelde van $42,1 \pm 0,5 \mu\text{m}$ en een standaard deviatie van $14,76 \mu\text{m}$ voor alle capsules (zie ook figuur 13). Voor de meer perfectere capsules verkrijgt men een diameter van $45,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$ en een standaard deviatie van $10,30 \mu\text{m}$ (figuur 15).

Voor de wanddikte werd onderzocht of er een verband is met de diameter van de capsules. Uit de experimentele waarden kan men besluiten dat er gestreefd wordt om voor iedere capsule een even dikke wand te bekomen, het is echter zo dat de meeste experimentele waarden zich wel gedragen als het theoretisch voorspelde verband. Het gemiddelde werd berekend en men bekomt dat de wanddikte $1,448 \pm 0,002 \mu\text{m}$ bedraagt. Uit figuur 26-29 blijkt echter dat de wanddikte niet uniform is.

De samenstelling van de capsule werd bestudeerd en er werd gekeken waar de verschillende elementen zich net bevinden. Men verkreeg volgend resultaat (tabel 8):

Tabel 34: Vergelijking van de aanwezigheid van stikstof in het oppervlak en in de uitsteeksels

	oppervlakte N (wt%)	uitsteeksel N (wt%)
gemiddelde wt%	53,6	54,3
st. err. wt%	0,3	0,3

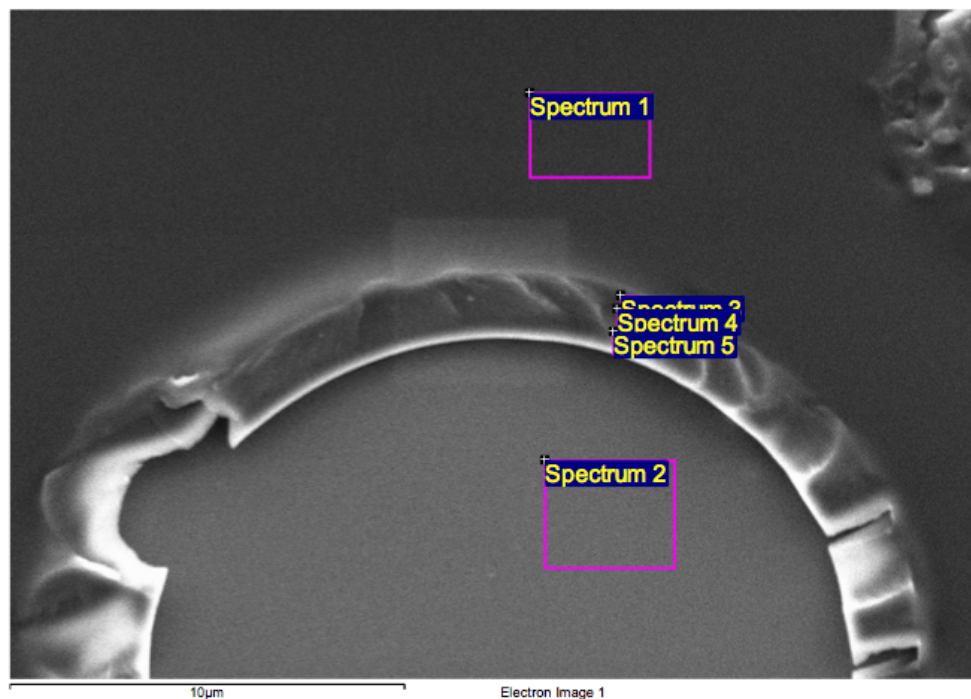
Zoals al eerder gezegd, bevindt er zich een fractie meer stikstof in de uitsteeksels dan in het oppervlak. Wat echter blijkt uit de resultaten van de dwarsdoorsneden is dat er zich de ene keer meer stikstof aan de binnenkant van de capsule bevindt dan aan de buitenkant en de andere keer net omgekeerd. Het is dus niet mogelijk om een besluit te maken over de locatie van de stikstof. Wel werd een gemiddelde waarde bepaald van de hoeveelheid stikstof in de wand (uit het bestuderen van de dwarsdoorsneden). Deze bedraagt $68 \pm 2 \text{ wt}\%$ ten opzichte van de hoeveelheid zuurstof (de hoeveelheid koolstof werd niet bepaald, aangezien de samples gecoat waren in koolstof).

Verder werd er onderzocht of er cross linking aanwezig is aan de interface. Uit de resultaten bekomt men 6 ± 2 wt% stikstof. De standaard error is in dit geval groot, aangezien er maar een beperkt aantal metingen gedaan werden en aangezien men een aantal keer de waarde nul kreeg. Om deze reden werd ook het gemiddelde bepaald zonder de nul waarden: $9,7 \pm 0,7$ wt%, waarbij de standaard error al veel kleiner is. Uit beide waarden blijkt echter dat er wel degelijk cross linking optreedt aan de interface, uit de mapping (figuur 32 en bijlagen is dit echter moeilijk te besluiten.

Ten slotte werd de beste methode van wassen bepaald ter verwijdering van overgebleven kernmateriaal aan het oppervlak dat ontstaan is tijdens het aanmaken van de capsules. Er werden 3 methoden van wassen onderzocht en twee kerninhouden. Voor cyclohexaan en gesoniceerd 9-broomantraceen blijkt water de beste methode te zijn met een achtergebleven wt% aan broom van 0 wt%, dit kan echter een toevallige waarde zijn. Voor cyclohexaan en gesoniceerd 1,2-dibroombenzeen blijkt ethanol (50%) de beste methode te zijn met een overgebleven wt% aan broom van $0,3 \pm 0,2$ wt%. De foutenintervallen zijn in het algemeen voor dit onderdeel zeer groot en het is dus zeer moeilijk om een besluit te trekken. Het is echter op te merken dat de hoeveelheid broom die overblijft steeds heel klein is en men dus kan besluiten dat het alle drie goede methoden zijn. Aceton is wel de meest betrouwbare methode met een overgebleven wt% van respectievelijk $0,9 \pm 0,5$ wt% en $1,0 \pm 0,3$ wt%.

8 Bijlagen

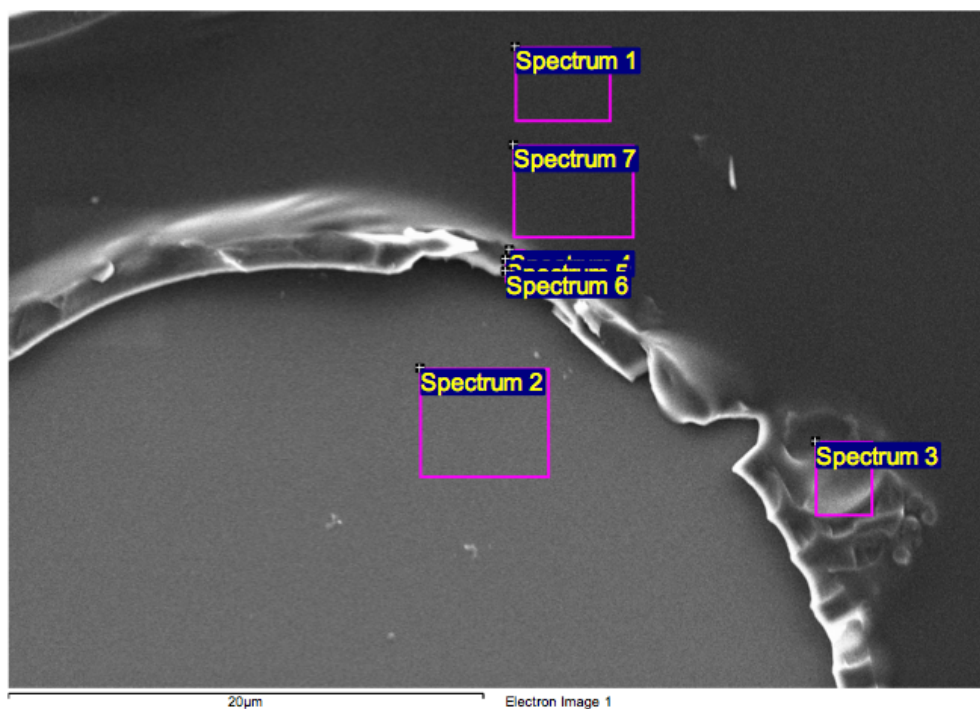
8.1 Bijlage A: EDX spectra van de dwarsdoorsneden



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	N	O	Total
Spectrum 1	Yes	9.63	90.37	100.00
Spectrum 2	Yes	0.00	100.00	100.00
Spectrum 3	Yes	69.85	30.15	100.00
Spectrum 4	Yes	77.62	22.38	100.00
Spectrum 5	Yes	78.06	21.94	100.00
Mean		47.03	52.97	100.00
Std. deviation		38.83	38.83	
Max.		78.06	100.00	
Min.		0.00	21.94	

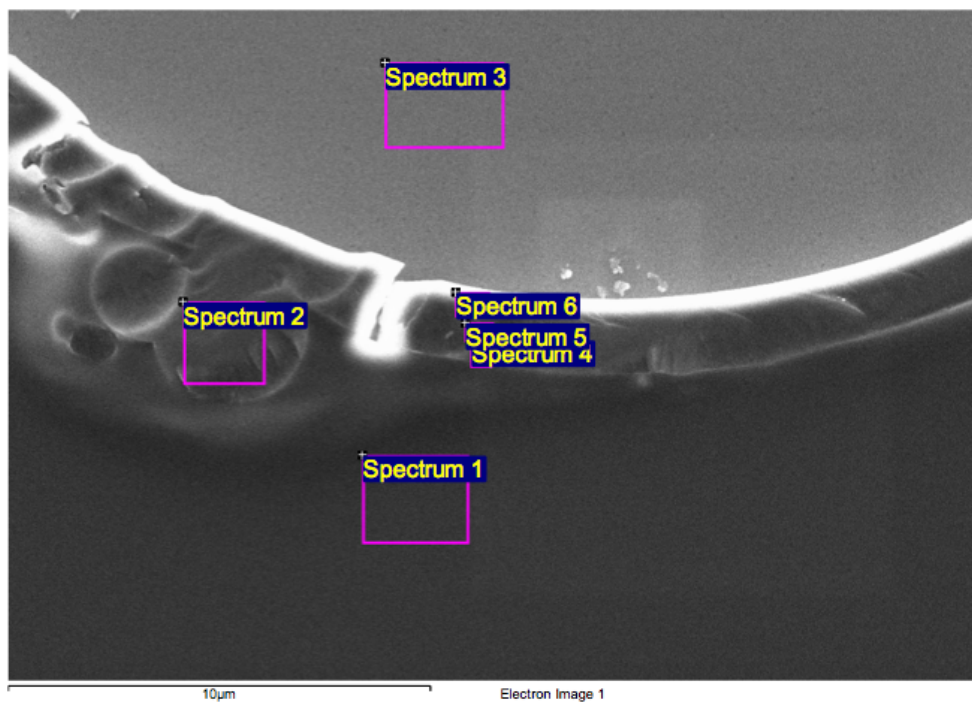
All results in weight%



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	N	O	Total
Spectrum 1	Yes	8.69	91.31	100.00
Spectrum 2	Yes	0.00	100.00	100.00
Spectrum 3	Yes	70.35	29.65	100.00
Spectrum 4	Yes	15.71	84.29	100.00
Spectrum 5	Yes	62.37	37.63	100.00
Spectrum 6	Yes	62.37	37.63	100.00
Spectrum 7	Yes	9.36	90.64	100.00
Mean		32.69	67.31	100.00
Std. deviation		30.71	30.71	
Max.		70.35	100.00	
Min.		0.00	29.65	

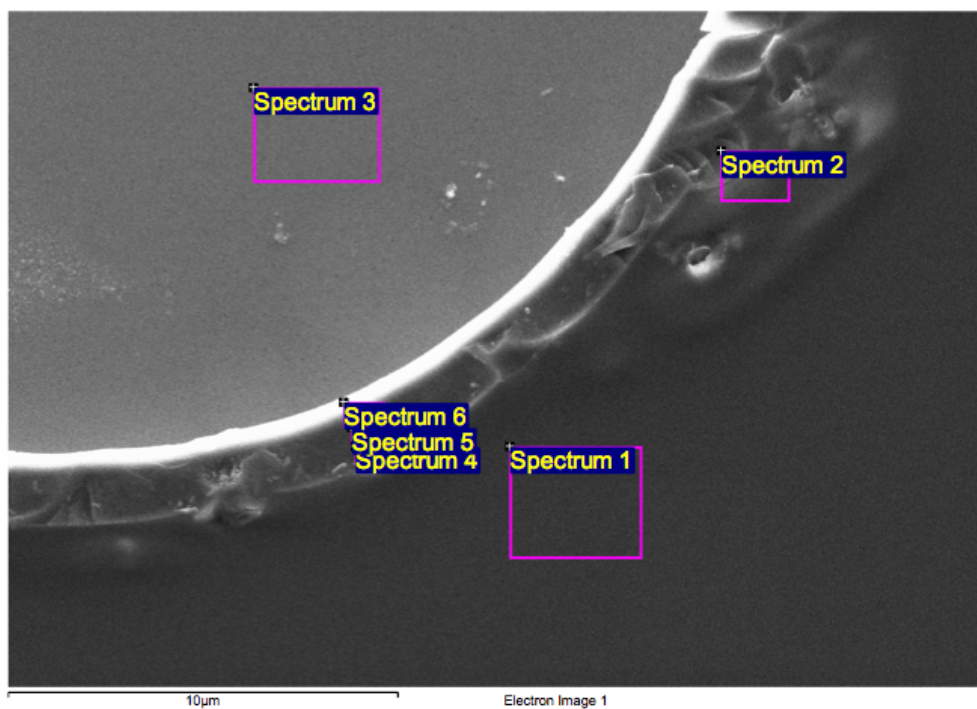
All results in weight%



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	N	O	Total
Spectrum 1	Yes	9.67	90.33	100.00
Spectrum 2	Yes	69.17	30.83	100.00
Spectrum 3	Yes	1.37	98.63	100.00
Spectrum 4	Yes	70.76	29.24	100.00
Spectrum 5	Yes	68.52	31.48	100.00
Spectrum 6	Yes	52.99	47.01	100.00
Mean		45.41	54.59	100.00
Std. deviation		31.67	31.67	
Max.		70.76	98.63	
Min.		1.37	29.24	

All results in weight%

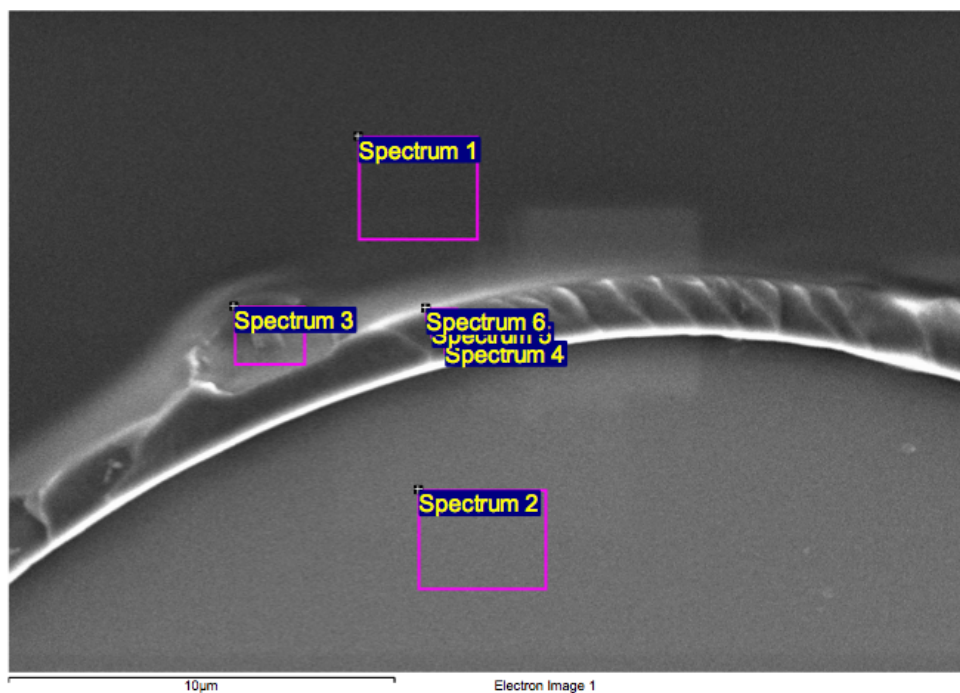


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	N	O	Total
Spectrum 1	Yes		100.00	100.00
Spectrum 2	Yes	58.62	41.38	100.00
Spectrum 3	Yes	0.00	100.00	100.00
Spectrum 4	Yes	60.73	39.27	100.00
Spectrum 5	Yes	63.84	36.16	100.00
Spectrum 6	Yes	66.32	33.68	100.00

Max.	66.32	100.00
Min.	0.00	33.68

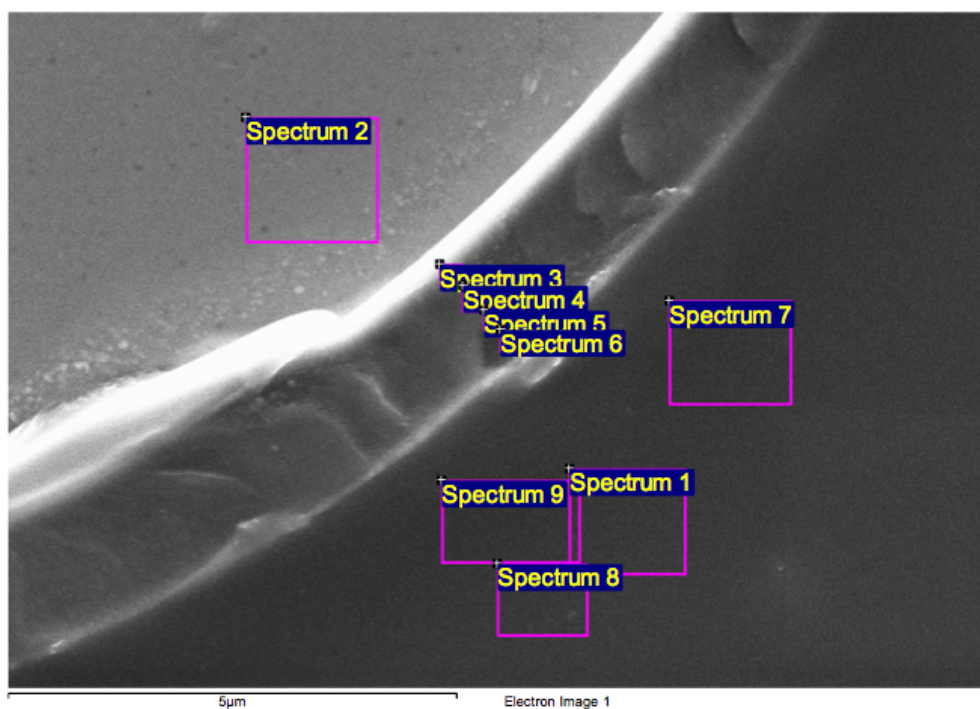
All results in weight%



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	N	O	Total
Spectrum 1	Yes	12.09	87.91	100.00
Spectrum 2	Yes	1.21	98.79	100.00
Spectrum 3	Yes	71.86	28.14	100.00
Spectrum 4	Yes	68.79	31.21	100.00
Spectrum 5	Yes	70.50	29.50	100.00
Spectrum 6	Yes	71.09	28.91	100.00
Mean		49.26	50.74	100.00
Std. deviation		33.20	33.20	
Max.		71.86	98.79	
Min.		1.21	28.14	

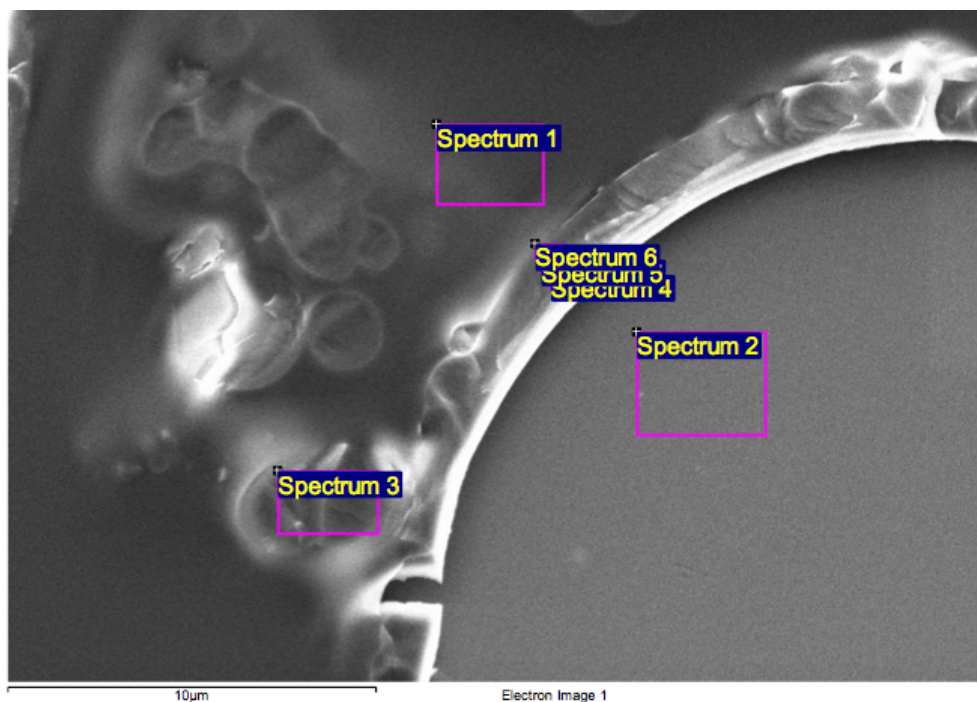
All results in weight%



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	N	O	Total
Spectrum 1	Yes	0.00	100.00	100.00
Spectrum 2	Yes	2.65	97.35	100.00
Spectrum 3	Yes	66.27	33.73	100.00
Spectrum 4	Yes	69.38	30.62	100.00
Spectrum 5	Yes	65.06	34.94	100.00
Spectrum 6	Yes	64.38	35.62	100.00
Mean		44.62	55.38	100.00
Std. deviation		33.59	33.59	
Max.		69.38	100.00	
Min.		0.00	30.62	

All results in weight%

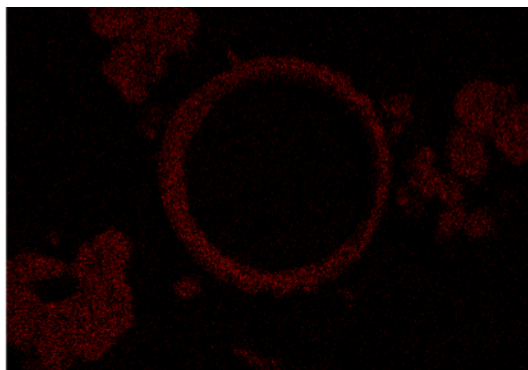
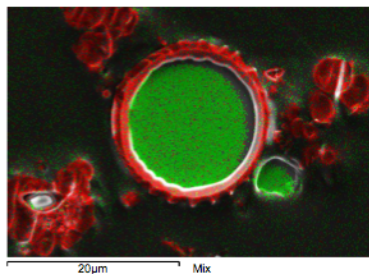


Processing option : All elements analysed (Normalised)

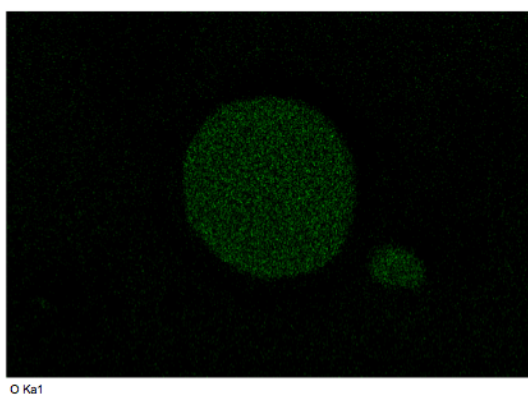
Spectrum	In stats.	N	O	Total
Spectrum 1	Yes	7.41	92.59	100.00
Spectrum 2	Yes	1.64	98.36	100.00
Spectrum 3	Yes	71.57	28.43	100.00
Spectrum 4	Yes	65.98	34.02	100.00
Spectrum 5	Yes	66.82	33.18	100.00
Spectrum 6	Yes	67.56	32.44	100.00
Mean		46.83	53.17	100.00
Std. deviation		32.88	32.88	
Max.		71.57	98.36	
Min.		1.64	28.43	

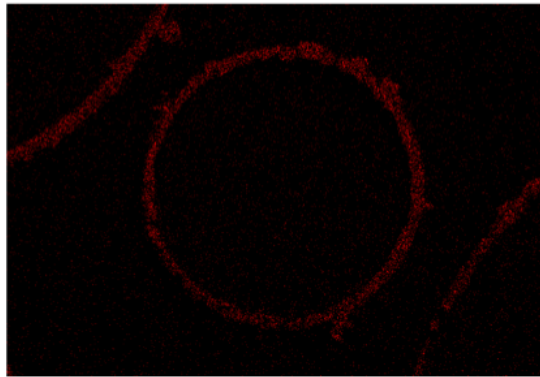
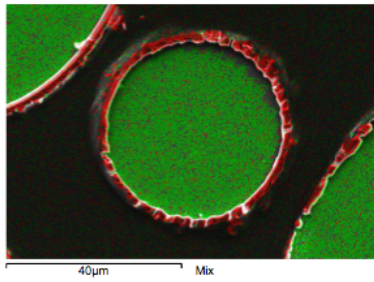
All results in weight%

8.2 Bijlage B: Mapping van de dwarsdoorsneden



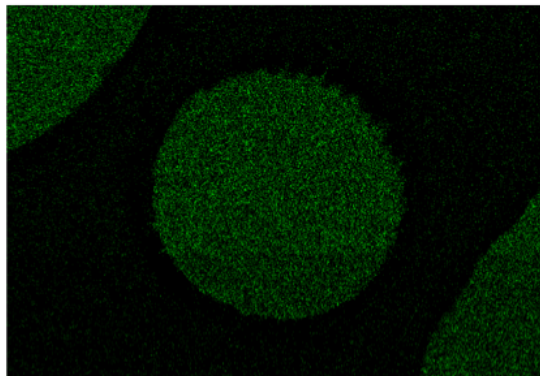
Comment: Mapping Microcapsule (O en N)



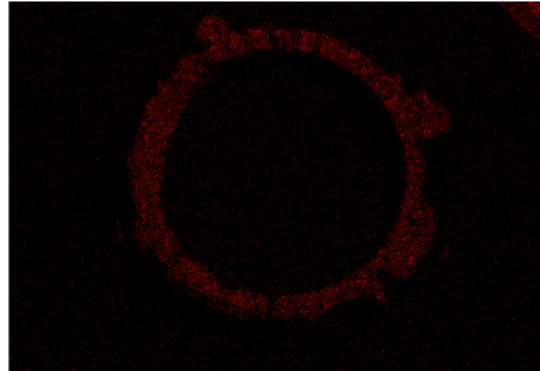
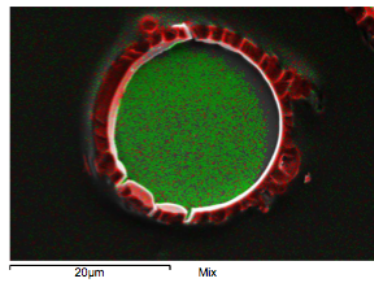


N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)

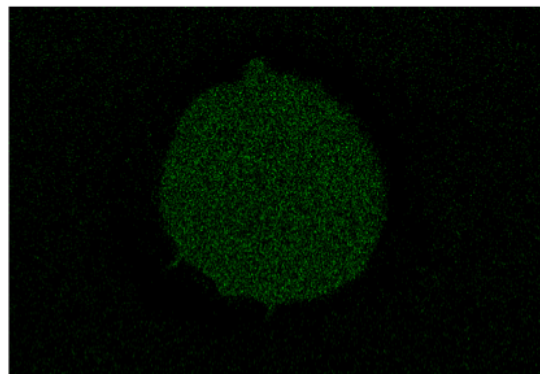


O Ka1

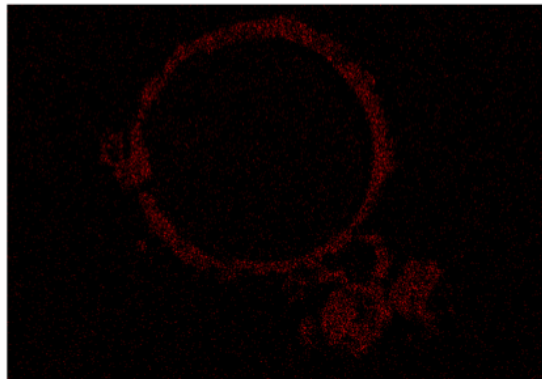
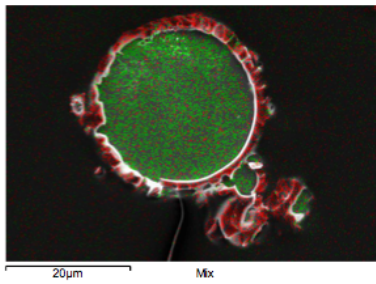


N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)

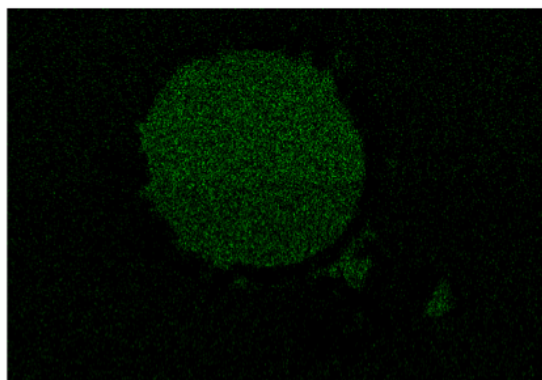


O Ka1

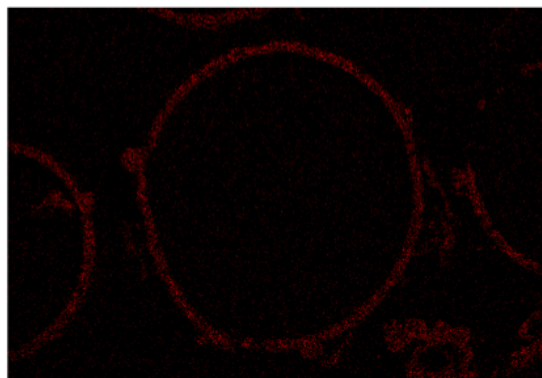
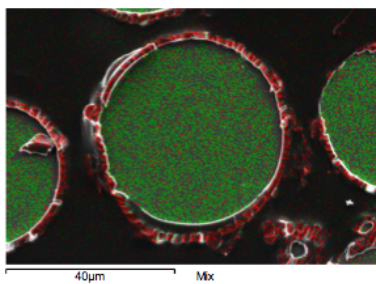


N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)

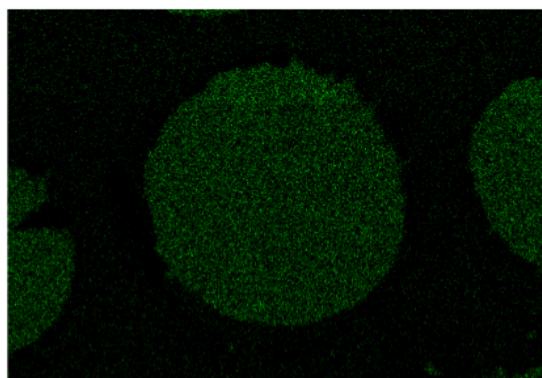


O Ka1

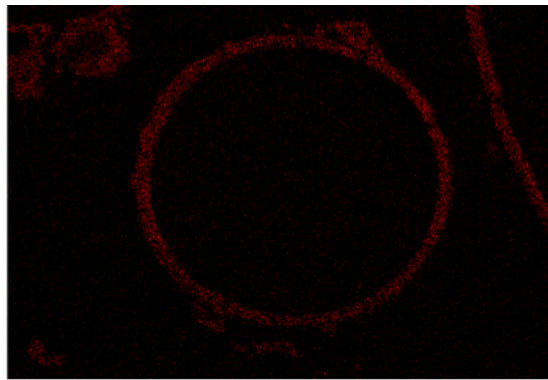
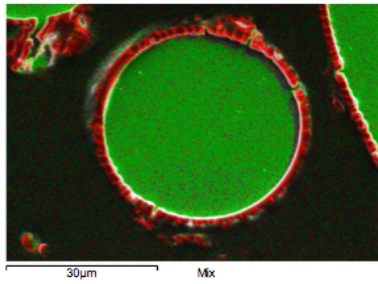


N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)

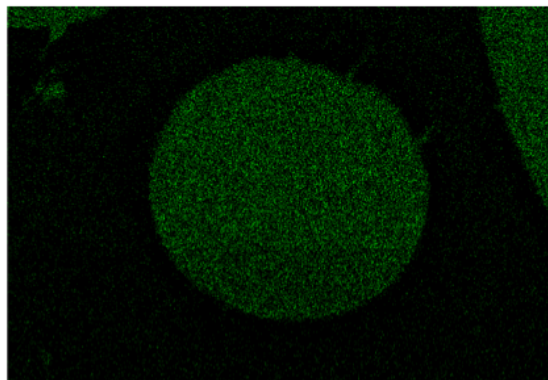


O Ka1

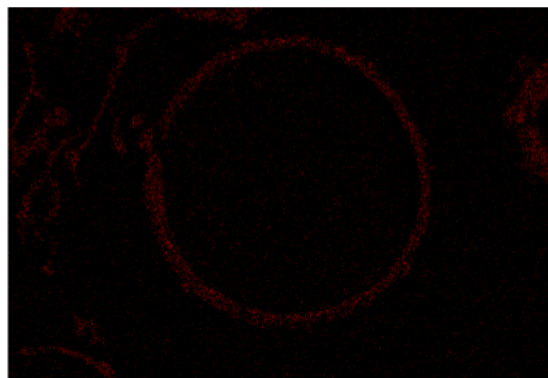
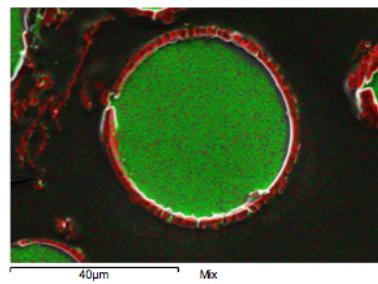


N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)

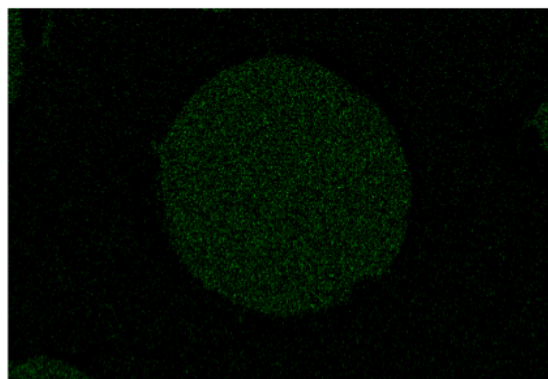


O Ka1

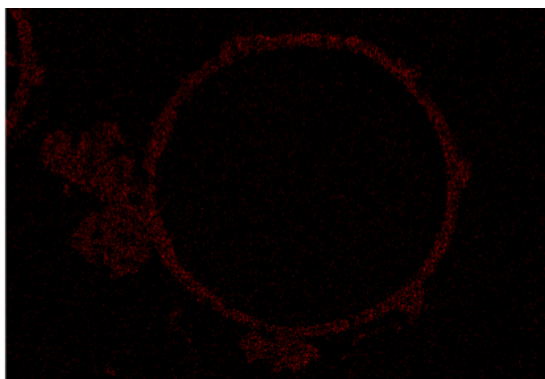
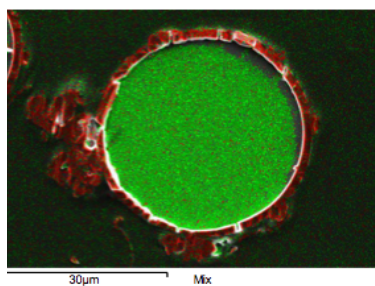


N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)

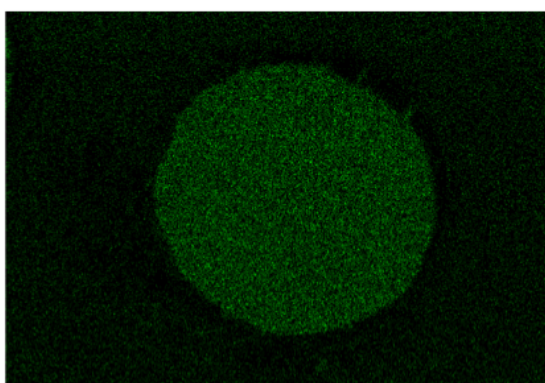


O Ka1

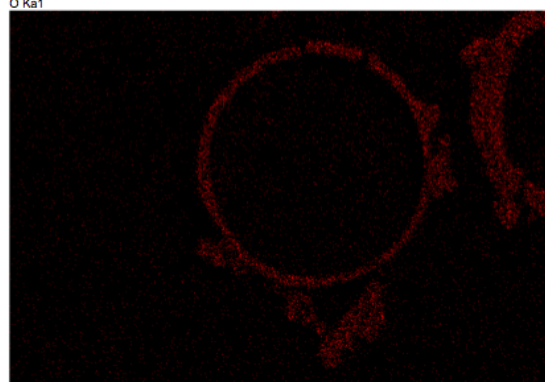
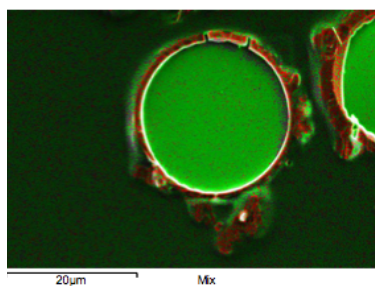


N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)

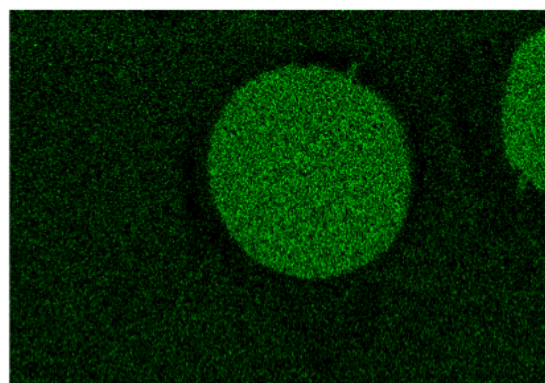


O Ka1

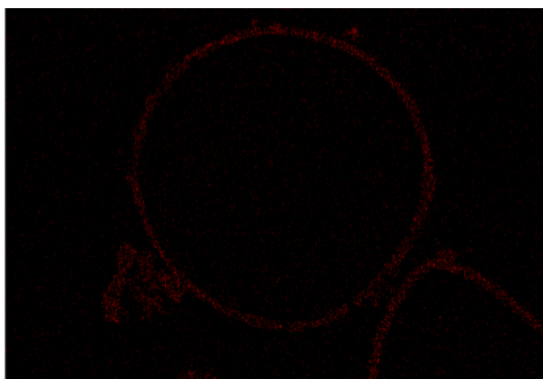
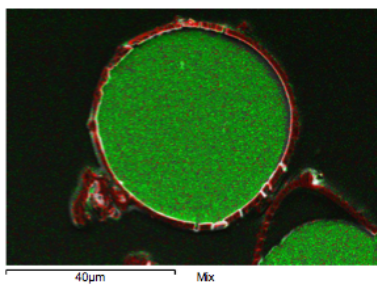


N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)

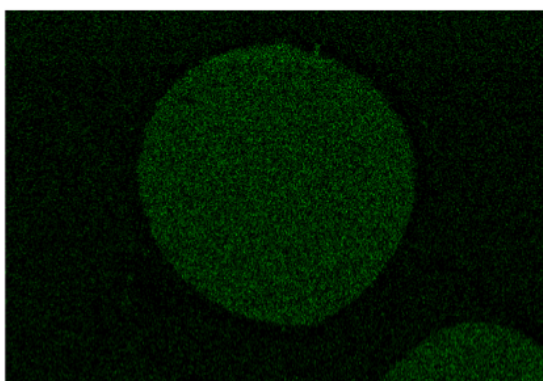


O Ka1

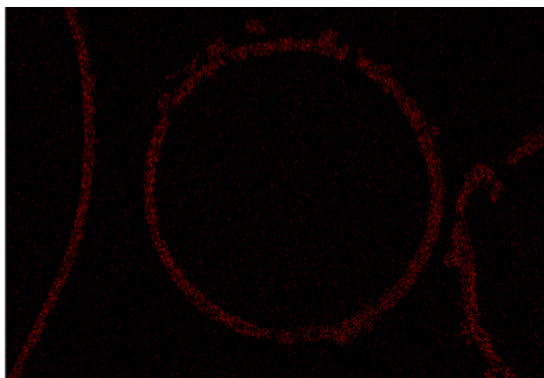
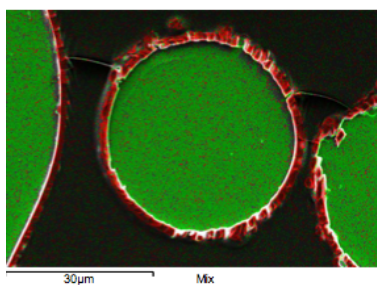


N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)

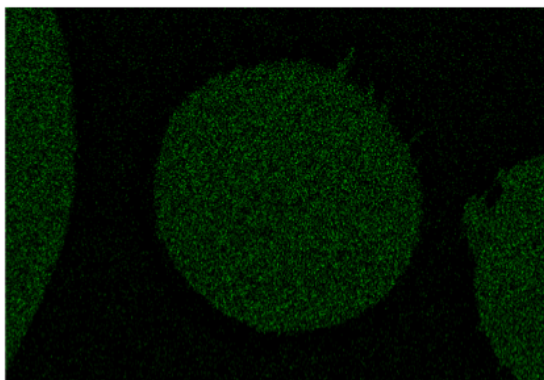


O Ka1



N Ka1_2

Comment: Mapping Microcapsule (O en N)



O Ka1

9 Bronnen

^[1]Werking van SEM, geraadpleegd op 5/04/2015

<http://advressys.com/analytic/sem.htm>

^[2]Figuur: Schematische voorstelling van de werking van SEM, geraadpleegd op 5/04/2015

[http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope#/media/File:Schematische_MEB\(en\).svg](http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope#/media/File:Schematische_MEB(en).svg)

^[3]Figuur: astigmatisme, geraadpleegd op 8/04/2015

"Astigmatism" by I, Sebastian Kroch. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons -

<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Astigmatism.svg#/media/File:Astigmatism.svg>

^[4]Figuur: principe van de vorming van de verschillende elektronen en X-stralen, geraadpleegd op 6/04/2015

<http://www.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/>

^[5]Werking van EDX, geraadpleegd op 14/02/2015

http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html

^[6]Figuur: principe van het werkvolume, geraadpleegd op 14/02/2015

<http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/info/principe/>

^[7]Figuur: Structuurformule 9-broomantraceen, geraadpleegd op 5/04/2015

http://www.chemicalbook.com/chemicalproductproperty_en_cb5319891.htm

^[8]Figuur: Structuurformule 1,2-dibroombenzeen, geraadpleegd op 6/04/2015

http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6853873.htm