

Eva Villanen

TITANIDIOKSIDIPIGMENTIN FOTOSTABIILISUUDEN
MÄÄRITYS AURINKOVOITEESTA PHOTOGREYING-
MENETELMÄÄ KÄYTTÄEN

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma
2015

TITANIDIOKSIDIPIGMENTIN FOTOSTABIILISUUDEN MÄÄRITYS PHOTOGREYING-MENETELMÄÄ KÄYTTÄEN

Villanen, Eva

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

huhtikuu 2015

Ohjaaja: Airaksinen, Johanna; tutkija, Tuotantotalouden DI

Valvoja: Hannelius, Timo, lehtori, SAMK

Sivumäärä: 39

Liitteitä: 4

Asiasanat: titaanidioksidi, fotostabiilisuus, photogreying

TIIVISTELMÄ

Tämän työn tarkoituksena oli määrittää nanopartikkeleina olevan titaanidioksidin fotostabiilisuutta. Kyseistä titaanidioksidia käytetään aurinkovoiteissa UV-suodattimena ja sen tulisi pysyä sekä fotostabiilina että kemiallisesti stabiilina. Tämä stabiilisuus saadaan aikaan pinnoittamalla partikkelit.

Työn kokeellinen osuus suoritettiin Huntsman Pigmentsin tuotekehityslaboratoriossa kosmetiikkapuolella. Titaanidioksidin fotostabiilisuutta seurattiin viiden eri testisarjan avulla, joissa yritettiin vaikuttaa titaanidioksidin fotostabiilisuuteen olosuhteita muuttamalla. Fotostabiilisuutta titaanidioksidissa mitattiin valottamalla aurinkovoidenäyte, jonka jälkeen määritettiin ΔE -arvo voiteesta ennen ja jälkeen valotuksen. Mittalaitteella mitattiin photogreying-reaktiota, eli aurinkovoiteen värin muutosta.

Tuloksissa havaittiin pieniä eri olosuhteista, lähinnä lämpötilasta, aiheutuvia muutoksia fotostabiilisuudessa. Tältä pohjalta tehtiin johtopäätöksiä, mitkä olosuhteet vaikuttivat titaanidioksidin fotostabiilisuuteen eniten. Näiden päätöksien pohjalta valittiin aina seuraavan testisarjan olosuhteet. Tulokset osoittivat tämän titaanidioksidin olevan hyvin stabiilia tuoreena. Kokeelliset tulokset toistettiin eri olosuhteissa rinnakkaismäärityksillä luotettavuuden parantamiseksi.

DETERMINATION OF FOTOSTABILITY OF TITANIUM DIOXIDE PIGMENTS IN SUNSCREENS BY USING PHOTOGREYING METHOD

Villanen, Eva

Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Environmental and Energy engineering

April 2015

Supervisor: Airaksinen, Johanna, M. Sc, Industrial Engineering and Management, Tech.

Advisor: Hannelius, Timo, lecturer, SAMK

Number of pages: 39

Appendices: 4

Keywords: titanium dioxide, photostability, photogreying

ABSTRACT

The purpose of this thesis was to determine photostability of nanoparticle titanium dioxide. This titanium dioxide is used as UV-filter in sunscreens and it improves both photostability and chemical stability. Stability effect is received by coating the particles.

The experimental part of this thesis was done in the product development laboratory of Huntsman Pigments in cosmetic section. Titanium dioxide`s photostability was studied with five different test series, where titanium dioxide`s photostability was influenced by changing the environmental conditions. Titanium dioxide`s photostability was measured by illuminating the sunscreen sample followed by ΔE -value measurements taken before and after the treatment. Photogreying reaction was followed by measuring device, which detected changes of the color in sunscreen.

Small changes in photostability were observed in results, which were caused by different conditions. It was noticed that only temperature level affected slightly on the results. Based on these conclusions, new conditions were chosen to the next test serie. The results showed that this titanium dioxide has a good stability when fresh. Parallel test series were made for each test serie.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
	HUNTSMAN PIGMENTS	7
2	TITANIDIOKSIDIN VALMISTUS	8
2.1	Titaanidioksidit	8
2.2	Pigmenttien raaka-aineet.....	8
2.3	Pigmenttien valmistus sulfaattimenetelmällä	9
3	UV-SUODATTIMET AURINKOVOITEISSA	13
3.1	Orgaaniset ja epäorgaaniset suodattimet aurinkovoiteissa	13
3.2	Titaanidioksidi aurinkovoiteissa	13
3.3	Valmistus	14
3.4	Ominaisuudet	14
3.5	Käyttökohteet.....	14
4	PHOTOGREYING.....	16
4.1	Määritelmä	16
4.2	Fotostabiilisuus	17
4.3	Fotoaktiivisuus.....	19
5	KOEJÄRJESTELYT	21
5.1	Kokeiden suoritus	21
5.2	Aurinkovoiteen valmistus	22
5.3	Turbiditeetti.....	24
5.4	Photogreying-mittaus	25
5.5	Tx101114 ja Tctest1	27
5.6	Tx171114 ja Tctest2	27
5.7	Tx011214 ja Tctest3	27
5.8	Tctest4.....	28
5.9	Tx071214 ja Tctest5	28
6	KOETULOKSET	29
6.1	Tx101114 ja Tctest1	29
6.2	Tx171114 ja Tctest2	30
6.3	Tx011214 ja Tctest3	30
6.4	Tctest4.LK	31
6.5	Tx071214 ja Tctest5	32
7	TULOSTEN ARVIOINTI.....	34
7.1	Tx101114 ja Tctest1	34
7.2	Tx171114 ja Tctest2	34

7.3	Tx011214 ja Txtest3	35
7.4	Txtest4.....	36
7.5	Tx071214 ja Txtest5	36
8	JOHTOPÄÄTÖKSET	37
	LÄHTEET.....	38
	LIITTEET	

1 JOHDANTO

Työn tarkoitus oli tutkia nanomuodossa olevan titaanidioksidin fotostabiilisuutta aurinkovoiteessa. Tässä työssä tutkittavaa titaanidioksidia käytetään UV-filtterinä kosmetiikassa, pääasiassa aurinkovoideteollisuudessa. Titaanidioksidin fotostabiilisuuden tutkiminen edellyttää sen olevan sekoittunut johonkin nesteeseen tai emulsioon, joten tässä tapauksessa valmistettiin aurinkovoide, jotta tulokset olisivat mahdollisimman todenmukaisia. Aineen fotostabiilisuuden tutkiminen kosmetiikkapuolella on hyvin tärkeää, sillä aineissa, jotka reagoivat valoon, eli ovat fotoaktiivisia voi käynnistyä monia ei-toivottuja reaktioita valon voimasta. Tätä fotoaktiivisuutta estetään pinnoittamalla titaanidioksidipartikkelit eri pinnoitteilla.

Titaanidioksidista valmistetaan pigmenttejä sulfaattimenetelmällä, jotka jauhetaan oikeaan kidekokoon ja pinnoitetaan. Aurinkosuojavoiteissa käytetyt titaanidioksidituotteet ovat nanopartikkeleita, joiden tulee pysyä stabiilina lopputuotteessa. Nanopartikkelit ovat kooltaan < 100 nanometriä ja ne ovat pinnoitettu epäorgaanisesti ja orgaanisesti. UV-filttereiden on tarkoitus toimia iholla heijastavina peileinä, jotka estävät auringon säteiden pääsyn iholle ja sirottelevat säteet pois päin.

Tutkimuksessa tutkittiin kuinka nämä edellä mainitut nanopartikkelit stabiloituvat lopputuotteessa ja millä keinoin niiden stabiloitumista voitaisiin nopeuttaa olosuhteita muuttamalla. Fotostabiilisuutta partikkeleissa on tutkittu photogreying-menetelmän avulla.

HUNTSMAN PIGMENTS

Huntsman Pigments on maailmanlaajuinen erilaisten kemiallisten tuotteiden valmistaja ja markkinoija. Huntsman Pigments vaikuttaa monilla eri aloilla ja se valmistaa kemikaaleja mm. maatalouden, kosmetiikan, lääketeollisuuden, koneteollisuuden ja tekstiiliteollisuuden tarpeisiin. Yrityksen valikoimiin kuuluu myös erilaisia pigmenttejä, MDI-pohjaisia polyuretaaneja, sekä liima-, tiiviste- ja komposiittikemikaaleja.

Porin tehdas sijaitsee Kaanaan teollisuusalueella, jonka Huntsman Pigments osti syksyllä 2014 Sachtleben Pigments Oy:ltä. Huntsman Pigmentsiin kuuluu maailmanlaajuisesti noin 12 000 työntekijää, joista Porin tehtaalla työskentelee noin 550 henkilöä. Vuonna 2012 yrityksen liikevaihto oli n. 11 miljardia euroa. Vuosittainen tuotanto tehtaalla on noin 130 000 tonnia ja siitä n. 95 % menee vientiin. Porin satama on tärkeä vientikanava tehtaalle.

Porin tehtaalla valmistetaan titaanidioksidia, jota käytetään pigmenttinä lääketeollisuudessa, kosmetiikassa, elintarvikkeissa, maali- ja painoväreissä. Pigmenttiä valmistetaan sulfaattimenetelmällä, josta sivutuotteena saadaan ferrosulfaattia. Ferrosulfaattia käytetään mm. jätevedenpuhdistuskemikaaleihin ja sementin lisäaineena. Kaanaan teollisuuspuiston alueella toimii Huntsman Pigmentsin lisäksi Porin Prosessivoima Oy, Eckart Pigments Ky ja Kemira Oyj. Palveluja teollisuuspuistossa tarjoavat Valtasiirto Oy ja 247 Satakunnan Turvapalvelut Oy/Turvatiimi Oyj. /1,2/

2 TITANIDIOKSIDIN VALMISTUS

2.1 Titaanidioksidit

Titaanidioksidi on väriltään valkoinen ja suosituin epäorgaaninen pigmentti. Sen tärkeys epäorgaanisena pigmenttinä perustuu siihen, että sillä on erittäin hyvä valonsirontakyky ja se on inertti, eli se ei reagoi muiden kemikaalien kanssa helposti. Sen hyvä valonsironta johtuu titaanidioksidin taitekertoimesta, joka on suurin kaikista epäorgaanisista, valkoisista, kiteisistä aineista.

Titaanidioksidit ovat kiteisessä muodossa ja niitä on kolmea erilaista: anataasi, brookiitti ja rutiili. Pigmenteissä käytetään anataasia ja rutiilia, mutta brookiitilla ei ole merkitystä teollisuuden näkökulmasta. Korkein taitekerroin on rutiililla ja se on myös termodynaamisesti stabiilein. Se on huomattavasti kovempi mineraali kuin anataasi ja sillä on suurin tiheys.

Titaanidioksidipigmenttejä käytetään maailmanlaajuisesti eniten maaliteollisuudessa, sen jälkeen tulevat muovi-, paperi- ja muut alat. Pigmenttien runsaiden käyttömahdollisuuksien vuoksi niitä valmistetaan monia eri laatuja moniin eri käyttötarkoituksiin. Nämä eri laadut voivat poiketa paljonkin toisistaan mm. kiderakenteen, kidekoon tai rakeiden pinnoitteen suhteen.

Omana tutkittavana alana ja kohteena voidaan pitää mikrokiteisiä titaanidioksidipartikkeleita, jotka on suunniteltu käytettäväksi loppusovelluksissa, joissa halutaan vähentää UV-säteilyn haittavaikutuksia. Näihin pigmentteihin keskittyi tämä tutkimus, joten näistä UV-filttereinä toimivista titaanidioksidipartikkeleista kerrotaan tarkemmin omassa kappaleessa. /3/

2.2 Pigmenttien raaka-aineet

Huntsman Pigments valmistaa pigmenttejä Porissa sulfaattimenetelmällä, tällöin pigmenttien titaaniraaka-aineena käytetään erilaisia ilmeniittejä (FeTiO_3). Vuodesta

1986 Porin tehdas on tuottanut kaiken titaaniraaka-aineensa ulkomailta, muun muassa Norjasta ja Australiasta.

Ensimmäinen pääraaka-aine on tietysti titaani, joka saadaan tehtaalle ulkomailta ilmeniittimuodossa. Toinen raaka-aine, jota tarvitaan sulfaattiprosessissa, on rikkihappo, johon ilmeniittimuodossa (FeTiO_3) oleva titaaniraaka-aine liuotetaan. Näiden kahden edellä mainitun lisäksi prosessissa tarvitaan erilaisia kemiallisia lisä- ja apuaineita. /3/

2.3 Pigmenttien valmistus sulfaattimenetelmällä

Titaanidioksidin valmistaminen sulfaattimenetelmällä on yksi kemianteollisuuden monivaiheisimmista prosesseista. Tuotanto aloitetaan titaaniraaka-aineena käytettävän ilmeniitin kuivauksella ja jauhatuksella. Ilmeniitti jauhetaan hienoksi, josta se ja väkevä rikkihappo laitetaan suuriin reaktoreihin. Reaktorissa käynnistetään voimakas eksotermisen reaktio, joka vapauttaa lämpöä. Tämä eksotermisen reaktio aiheutetaan käyttämällä tulistettua höyryä lämpötilan nostamiseen. Tässä eksotermisessä reaktiossa aineet reagoivat toistensa kanssa seuraavalla tavalla:

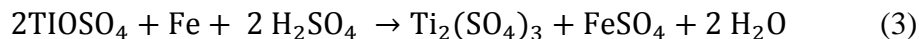


Prosessissa käytetään kaasupesureita ehkäisemään rikkihapposumun ja ilmeniittihiukkasten pääsy ympäristöön haihtuneen vesihöyryn mukana. Reaktiossa haihtuu runsaasti vettä, jolloin lopputulokseksi jää kiinteä kakku. Muodostunut kakku liuotetaan veden ja happoliuosten kanssa samaan seokseen.

Liuoksessa olevan ilmeniitin raudasta osa esiintyy 3-arvoisena. Rauta täytyy saada pigmentistä pois, joten se kaikki pelkistetään 2-arvoiseksi rautaromua apuna käyttäen seuraavalla reaktiolla:



Pelkistykseen halutaan säilyvän tarpeeksi pitkään, jotta siitä on hyötyä myös prosessin myöhemmissä vaiheissa. Tämän vuoksi osa liuoksen 4-arvoisesta titaanista pelkistetään 3-arvoiseksi seuraavalla tavalla:



Kun titaani muutetaan 4-arvoisesta 3-arvoiseksi värjää se koko liuoksen mustaksi. Seuraavassa vaiheessa liuoksesta poistetaan liukenemattomat kiintoaineet ja ilmeniitit pestään ja suodatetaan, jotta liuennut titaani saadaan talteen. Jäljelle jäävä ilmeniitijäännös neutraloidaan ja varastoidaan tehdasalueelle.

Seuraavaksi liuoksesta poistetaan suurin osa raudasta kiteyttämällä se ferrosulfaattikiteiksi. Kiteet erotetaan liuoksesta sakeuttamalla ja linkoamalla. Ferrosulfaatti on sulfaattiprosessin hyödynnettävä oheistuote, sitä käytetään mm. jätevedenpuhdistamoilla flokkikemikaaleissa. Ferrosulfaattia tulee Porinkin tehtaalla ylitse hyötykäytön, jolloin sitä varastoidaan tehdasalueen ulkoalueille suuriin kasoihin mahdollista tulevaa käyttöä varten.

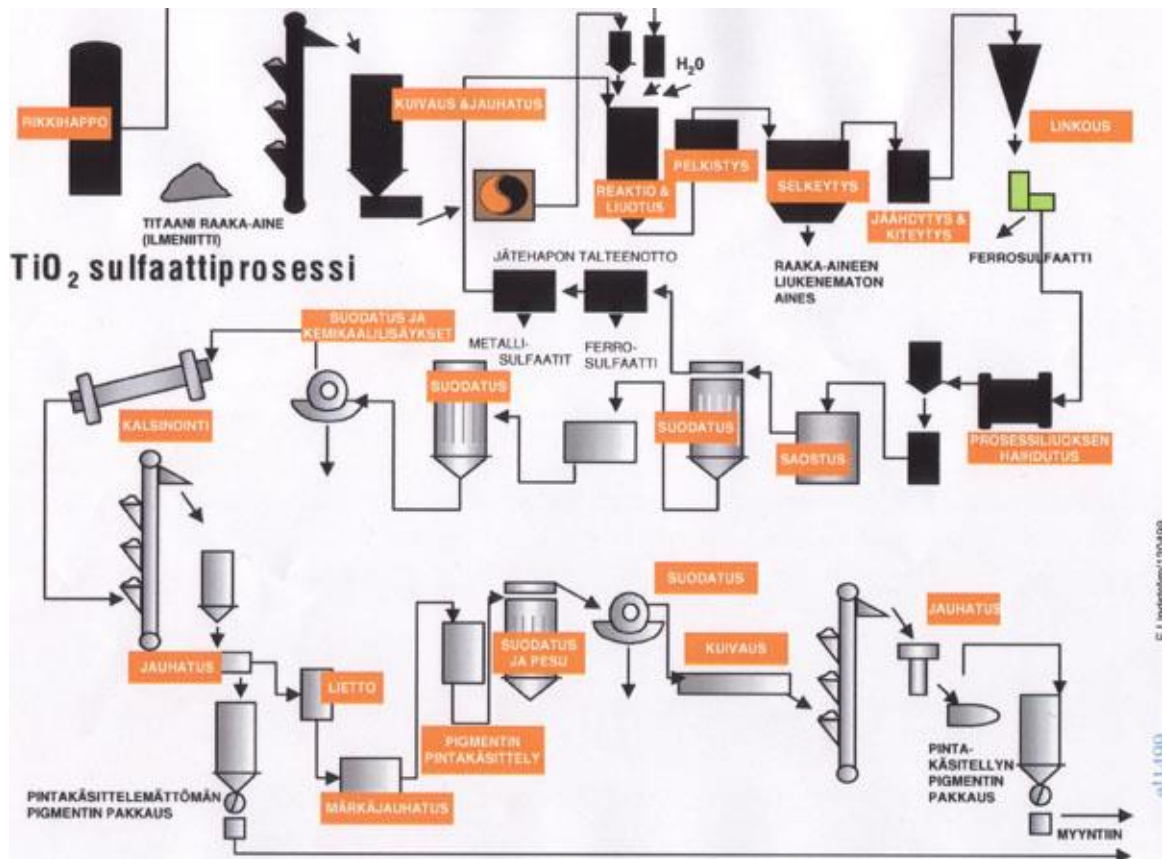
Sen jälkeen, kun liuoksesta on poistettu suurin osa ferrosulfaatista, se lämmitetään uudelleen, jonka jälkeen käytetään tyhjiöhaidutusta liuoksen väkevöittämiseen. Titaani saostetaan oksihydraattina hydrolyysin avulla saostussäiliöissä. Tämä vaihe määrää jo tuotteen monet laatuominaisuudet, eli se on hyvin merkittävä tekijä prosessissa.

Seuraavassa vaiheessa suodatetaan kiinteä sakka pois liuoksesta. Jäljelle jääneestä liuoksesta käytetään nimeä jätehappo. Tämä happo väkevöitetään tyhjiöhaidutuksella 70 prosenttiseksi siihen erikseen tarkoitettulla jätehapon väkevöintilaitoksella. Kiinteästä sakasta erotetaan nyt amorfinen titaanioksihydraatti, joka laitetaan kaksivaiheiseen pesuun. Pesua joudutaan tehostamaan pelkistävillä aineilla, jottei ferrirauta pääse adsorboitumaan pigmenttiin. Pelkistävät aineet toimivat siten, että ne pelkistävät ferriraudan ferromuotoon. Pigmentin raskasmetallipitoisuudet saadaan tällä tavalla erittäin alhaisiksi.

Nyt prosessissa oleva tuote on pesty puhtaaksi, jonka jälkeen se ohjataan kalsinointiuuneihin. Uunissa oleva massa kuivuu ensin, koska lämpötila nousee lähelle 1000°C:ta. Siellä pigmentistä muotoutuu kidettä, josta suurin osa on rutiilityypistä titaanidioksidia. Kun kiteet tulevat uunista, ne menevät hienonnuksen eli kuivajauhaukseen. Rutiili vaatii vielä märkäjauhauksen, jotta siitä saadaan tarpeeksi hienojakoista, mutta anataasikiteisiin riittää kuivajauhaus. Kun kiteet on jauhettu tarpeeksi hienojakoiseksi, päästään sille tasolle, jossa ne eivät enää jauhaannu, eli ovat primäärisiä.

Nyt kiteet ovat valmiita, mutta niiden ominaisuuksia parannellaan erilaisilla pinnoitteilla, riippuen käyttötarkoituksesta. Kiteet pinnoitetaan epäorgaanisilla ja orgaanisilla pinnoitteilla. Jälkikäsitteily riippuu aivan pigmentin käyttötarkoituksesta, mutta sen tarkoitus on kuitenkin parantaa pigmentin dispergoituvuutta, sään- ja valonkestävyyttä ja vaikuttaa stabiilisuuteen. Tämän pinnoittamisen jälkeen pigmentti pestään vielä kerran, jotta liukoiset suolat saadaan poistettua seasta. Kun pigmentti taas kuivataan, muodostuu suurempia rakeita, jotka vielä kerran jauhetaan primäärikidekokoon.

Titaanidioksidin valmistusprosessi ei ole yksinkertainen, vaan sisältää monia eri yksikköprosesseja. Jos prosessia katsoo alusta loppuun, niin valmiin tuotteen valmistamiseen kuluu aikaa jotakuinkin kaksi viikkoa. /3/



Kuva 1. TiO₂ sulfaattiprosessi /4/

3 UV-SUODATTIMET AURINKOVOITEISSA

3.1 Orgaaniset ja epäorgaaniset suodattimet aurinkovoiteissa

Aurinkovoiteiden tarkoitus on suojata ihoa palamiselta ja muilta vaurioilta. Pahimpiina vaurioiden aiheuttajina pidetään UVA- ja UVB-säteilyä. Aurinkovoiteissa olevat kertoimet, joita merkitään SPF (Sun Protector Factor) tai SK (SuojaKerroin) kertoo kuinka monta kertaa enemmän iho kestää auringonsäteilyä. Esimerkiksi SPF 10 tarkoittaa sitä, että iho kestää kymmenkertaisen säteilymäärän voiteen kanssa kuin ilman voidetta. Aurinkovoiteissa käytetään erilaisia aineita suojaamaan ihoa säteilyltä ja nämä palamiselta suojan antavat aineet eli suodattimet voidaan jakaa kahteen ryhmään: orgaanisiin ja epäorgaanisiin suojiin.

Orgaaniset suojat muodostavat ihon pinnalle suojaavan kerroksen eri kemikaalien avulla. Kemikaalit absorboivat auringon säteitä ja virittäytyvät korkeampienergiseseen tilaan, jonka jälkeen ne palautuvat perustilaan ja luovuttavat energiansa lämpönä. Tästä syystä orgaanisia suojaia voidaan kutsua eräänlaisiksi energianmuuntajiksi.

Epäorgaaniset suodattimet toimivat fysikaalisina suojina. Eli ne eivät ime auringonvaloa itseensä orgaanisten suodattimien tavoin, vaan muodostavat ihon pinnalle suojan, joka heijastelee ja sirottaa auringonsäteitä pois päin. Ne toimivat pienten peilien tavoin, eli torjuvat auringonsäteet muuntamatta niitä miksiäkään. Osa fysikaalisista suojusta on nanomuotoisia, eli kidekooltaan hyvin pieniä, kokoluokkaa 1-100 nanometriä.

3.2 Titaanidioksidi aurinkovoiteissa

Titaanidioksidiä käytetään nanopigmenttinä aurinkovoiteissa ja se antaa iholle fysikaalisen suojan. Titaanidioksidi nanopigmenttinä toimii hyvin suojana aurinkovoiteissa sen takia, että siihen saadaan hyvä fotostabiilisuus, sekä kemiallinen stabiilisuus pinnoittamalla partikkelit. Fysikaaliset suojat ovat myös luotettavampia, koska ne eivät kulu pois muuten, kuin pesemällä voidetta iholta. Kemialliset suojat vaativat aina reaktion toimiakseen kuten pitää, joten niihin vaikuttaa aika, vanheneminen ja

moni muu muuttuja, eivätkä ne ole sen vuoksi yhtä luotettavia. UV-suodattimet on tärkeää saada levittymään tasaisesti iholle, jotta ne antaisivat parhaan mahdollisen suojan. Tästä johtuu voiteiden eri koostumus. /6, 7/

3.3 Valmistus

UV-suodattimena käytetty titaanidioksidi valmistetaan sulfaattimenetelmällä, joka on kuvattu edellä kappaleessa 2.3, jonka jälkeen halutut ominaisuudet saadaan siihen eri pinnoitteilla käyttökohteesta riippuen.

3.4 Ominaisuudet

UV-filترینä käytetyn titaanidioksidin päätarkoitus on UV-säteilyn haitallisten vaikutusten torjunta tuotteessa, johon sitä on lisätty. Titaanidioksidin on todettu olevan ihmisille turvallinen tuote, eikä se imeydy ihon läpi ihmisen elimistöön. Primääripartikkelikoko on näissä nanopigmenteissä hyvin pieni, alle 10nm. Tämän lisäksi tuote ei ole pigmentäärinen, eli sen ei ole tarkoitus peittää tai värjätä, vaan se on transparentti lopputuotteessa, eli läpinäkyvä iholle levitettynä. Aurinkovoiteen käyttömukavuus lisääntyy tätä kautta ja se lisää tuotteiden käyttöä, joka johtaa parempiin suojatuloksiin. /6, 7/

3.5 Käyttökohteet

Nanopigmenttejä käytetään kosmetiikkateollisuudessa paljon ja ne eroavat muista nanomateriaaleista muodossa ja molekyyliarakenteessa. Aurinkovoiteiden lisäksi UV-filترینä toimivaa titaanidioksidia voidaan käyttää muissakin kosmetiikkatuotteissa. Sitä voidaan käyttää tuotteissa, jossa halutaan välttää auringon haittavaikutuksia tuotteelle tai ihmiselle. /7/ Monesti kuitenkin esimerkiksi meikkivoiteissa, johon halutaan UV-suoja, käytetään orgaanisia suodattimia, sillä UV-filترینä toimiva titaanidioksidi on läpinäkyvää, joten se vaatii lisäksi muita pigmenttejä sisältäviä ainesosia,

jotta lopputuote toimisi halutulla tavalla. Eli pääasiassa tässä tutkimuksessa käytetty titaanidioksidi on suunniteltu juuri aurinkovoideteollisuuden käyttöön.

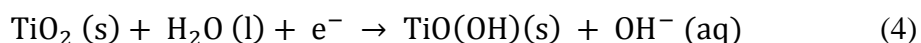
4 PHOTOGREYING

4.1 Määritelmä

Nanopartikkelimuodossa olevaa titaanidioksidia tutkitaan maailmassa paljon tällä hetkellä johtuen sen eri ominaisuuksista. Se on myrkytön ja melko edullinen aine, jolla on korkea kemiallinen stabiilisuus, eli se ei reagoi helposti muiden aineiden kanssa, sekä korkea fotokatalyyttinen aktiivisuus, jonka avulla se pystyy hajottamaan saasteita vedessä ja ilmassa UV-valon vaikutuksesta. Aineen käyttöä monilla aloilla rajoittaa se, että se pystyy absorboimaan vain UV-valoa (<387 nm), joka tarkoittaa noin 3-5 % auringon fotoneista. /9/ Tämän vuoksi aineen ominaisuuksien muutosten tutkimus on tällä hetkellä hyvin ajankohtainen aihe.

Tässä tutkimuksessa tutkittiin UV-filترینä toimivaa titaanidioksidia, joka on suunniteltu suojaamaan auringon haitalliselta säteilyltä. Tämä titaanidioksidi on pinnoitettu, joka antaa sille sen käyttötarkoitukseen soveltuvan fotostabiilisuuden. Eli tämän tuotteen tulisi olla hyvin stabiilia ja sen ei haluta käynnistävän kemiallisia reaktioita tuotteessa UV-valon avulla. Tämän vuoksi tässä tutkimuksessa tutkittava titaanidioksidi ei antanut silmällä havaittavaa sävyn muutosta eli harmaantumista, joka tarkoittaa sitä, että se toimii ainoastaan suojana iholla. Tämän tutkimuksen titaanidioksidin ei ole tarkoitus olla fotoaktiivista, vaan se pysyy pinnoitteiden avulla stabiilina loppusovelluksessa.

Photogreying-reaktio loppusovelluksessa tarkoittaa kirkkauden ja sävyn muutosta seoksessa, johon TiO₂-nanopartikkeleita on sekoitettu tai levitetty. Kirkkauden ja sävyn muutos saadaan aikaan hapen läsnä ollessa ja altistamalla seos, jossa on TiO₂-nanopartikkeleita UV-säteilylle. Harmahtava sävy, josta termi photogreying tulee, ehdotetaan johtuvan siitä, että titaanidioksidipartikkelien pinnalla muodostuu UV-valon virittämistä korkeampienergisistä elektroneista Ti³⁺-muoto. /8/ Photogreying-reaktio voi tapahtua esim. seuraavasti:



Artikkeli (Egerton, Kessell, Tooley ja Wang, 2006), tukee väitettä siitä, että seoksen harmaantuminen johtuu syystä, että neljäarvoinen titaani pelkistyy kolmiarvoiseksi. Tämän reaktion aikaansaavat elektronit, jotka ovat virittäytyneet valon voimasta korkeampienergiseseen tilaan. Photogreying-reaktion todetaan tutkimuksessa riippuvan seoksesta tai nesteestä, johon partikkelit on sekoitettu. Erilaiset seokset aiheuttavat erilaisia pinnanmuutoksia partikkeleissa valottamisen aikana ja partikkelien pinnoituksen on todettu alentavan photogreying-reaktiota. /8/

Eli tämän vuoksi tässä työssä tutkittu titaanidioksidi säilyy stabiilina pinnoitteen sisällä, eikä UV-valo pääse aiheuttamaan mitään kemiallisia reaktioita tuotteessa. Photogreying-menetelmän teoriaa on käsitelty muiden artikkelien ja tutkimuksien kautta, johtuen tutkimustulosten ja julkaisujen vähydestä.

4.2 Fotostabiilisuus

Valo on elektromagneettista säteilyä, jonka aallonpituus vaihtelee 200nm-1000nm välillä. Tästä taas osa on havaittavaa valoa, eli valoa, jonka aistimme. Tämän valon aallonpituudet liikkuvat 380 nanometrin ja 780 nanometrin välillä. Aallonpituus auringon valossa liikkuu välillä 285 nanometriä-700 nanometriä. Aallonpituuksien pituus kertoo aallon energian määrästä; mitä lyhyempi aallonpituus, sitä suurempi energia. /10/

Fotostabiilisuutta voidaan ajatella aineen mahdollisuutena altistua fotokemiallisille reaktioille, mutta sen edellytyksenä aineen molekyylin, eli niin sanotun kasvualustan on kyettävä absorboimaan sopivia aallonpituuksia. Edellä oleva lause on fotokemian ensimmäinen laki ja sitä kutsutaan Grotthus-Draper laiksi. /10/

Valon perimmäinen tarkoitus on vaikuttaa aineen elektroneihin nostamalla molekyy-leissä olevat elektronit korkeampaan energiatilaan, eli molekyyli on virittäytynyt korkeampienergiseseen tilaan valon voimasta. Tällaisella molekyyllillä on erilaiset kemialliset ominaisuudet verrattuna molekyyliin, joka ei ole virittäytynyt korkeam-

pienergiseen tilaan. Virittäytyneisyyden tilan muutoksen suuruus vaikuttaa molekyylin kemiallisiin ominaisuuksiin. Vasta, kun molekyyli saa riittävän määrän energiaa kemialliset muutokset alkavat tapahtua molekyyllissä. Molekyylin vastaanottaessa vieläkin enemmän energiaa, voi se johtaa molekyylin ionisaatioon ja jopa dissosiaatioon. Ionisaatiossa molekyyli ionisoituu, eli varautuu sähköisesti ja dissosiaatiossa molekyyli hajoaa kahdeksi tai useammaksi molekyyliksi tai atomiksi. /10/

Molekyylien ollessa virittäytyneessä tilassa, ne ovat epästabiileja ja niissä voi tapahtua erilaisia kemiallisia reaktioita. Energia, joka on sitoutunut elektroniin voi purkautua siitä eri tavoin; mm. erilaisena säteilynä, lämpönä tai siellä voi myös muodostua vapaita radikaaleja, joka johtaa kemiallisten ominaisuuksien muutoksiin. Näitä reaktioita voidaan pitää sekondääreinä fotokemiallisina muutoksina, elektronin virittäytymisen ollessa primääri fotokemiallinen reaktio. /10/

Edellä on mainittu kaksi fotokemiallista reaktiota, sillä niitä on useita erilaisia. Kaiken kaikkiaan reaktiot voidaan luokitella yhteentoista ryhmään. Rajataan ryhmät kuuteen, jotka koskevat kosmetiikkaan liittyviä keskeisiä reaktioita.

1. Monomolekulaarinen uudelleenjärjestäytyminen
2. Bimolekulaarinen lisäys



,missä M* on korkeammalle energiatasolle virittäytynyt elektroni ja N perustilassa oleva molekyyli.

3. Fotopelkistyminen

Aromaattisille ketoneille tämä reaktio on hyvin yleinen. Tässä reaktioissa vety tai elektroni kiinnittyy ketoniin.

4. Fotohapettuminen

Yleensä tässä reaktiossa happimolekyyli kiinnittyy toiseen molekyyliin seuraavasti:



, jossa O_2^1 on yksittäinen happimolekyyli, joka on varautunut. M^* on virittäytyneessä tilassa oleva elektroni ja M perustilassa oleva elektroni. Ensimmäisessä reaktiossa (kaava 6) perustilassa oleva happimolekyyli kiinnittyy virittäytyneeseen elektroniin M^* . Toisessa reaktiossa (kaava 7) happimolekyyli on virittäytynyt ja kiinnittyy perustilassa olevaan elektroniin M .

5. Elektroninsiirtoreaktiot

Tässä reaktiossa muodostuu elektronin siirtymisen seurauksesta ioni radikaaleja seuraavasti:



, jossa M^* on virittäytynyt elektroni ja N perustilassa oleva molekyyli, jotka elektronien siirtyessä ionisoituvat.

6. Atomikatalyyttinen reaktio

Nämä reaktiot vaativat metallin läsnäoloa ja ne toimivat fotokemiallisina katalyytteina. Aineessa olevat elektronit pystyvät absorboimaan metallikatalyytin avulla valon energiaa itseensä ja näin ollen virittäytymään korkeampienergiseseen tilaan. /10/

4.3 Fotoaktiivisuus

Li, Wang, Luo, An, Wang ja Gheng, 2008 /9/ ovat tutkineet, miten nanopartikkelimuodossa olevaan titaanidioksidiin vaikuttaa pinnoituksen muokkaus polyaniliinin

avulla. Polyaniliini on polymeeri, jolla on hyvä sähkönjohtavuus, sitä on edullinen valmistaa ja sillä on hyvä stabiilisuus. /9/

Korkea pinta-energia nanopigmenteissä, aiheuttaa sen, että nanopartikkelit yhdistyvät toisiinsa, joten sekoittamalla hyvin ja lisäämällä pieniä määriä polyaniliinia titaanidioksidin joukkoon, on saatu hyvä sekoitussuhde. Tutkimuksessa, johon nyt viitataan, titaanidioksidin nanopartikkelit muokattiin polyaniliinilla käyttäen kemiallista hapeutusprosessia. /9/

Kyseisessä tutkimuksessa yritettiin nostaa siis titaanidioksidin fotoaktiivisuutta polyaniliinin avulla. Tutkimustulokset antoivat tuloksia siitä, että pieni määrä polyaniliinia titaanidioksidiin lisättynä parantaa nanomuodossa olevan titaanidioksidin fotokatalyyttistä aktiivisuutta UV-valon vaikutuksen alla. Tutkimuksessa päädyttiin siihen, että polyaniliini voi lisätä titaanidioksidin fotoaktiivisuutta fenolin hajoamisprosessissa, joka tapahtuu UV-valon vaikutuksesta. /9/

Kuten eri tutkimuksista huomataan, titaanidioksidin ominaisuuksia voidaan säädellä melko hyvin pelkästään pinnoittamalla nanopartikkeli. Omassa tutkimuksessani käytetty titaanidioksidi on haluttu saada stabiiliksi, kuten useimmat kosmetiikassa käytettävät aineet. Toisessa tutkimuksessa taas on tutkittu nanomuodossa olevan titaanidioksidin fotoaktiivisuuden parantamista, mutta ne sovellukset ovat tarkoitettu täysin eri alalle, kuin kosmetiikkaan.

Tutkimus (Sugden, 1974), jossa on tutkittu monien kosmetiikkatuotteiden fotostabiilisuutta, on antanut tuloksia siitä, että moni yleisesti kosmetiikassa käytetty raaka-aine on yhdistetty fotokemiallisiin hajoamisreaktioihin. Kosmetiikassa käytettävien raaka-aineiden tulee sen vuoksi olla ehdottoman stabiileja, sillä esimerkiksi vapaiden radikaalien muodostumista on vaikea kontrolloida, sillä ne ovat useimmiten ketjureaktioita. Jo raaka-aineiden valmistusvaiheessa on tärkeää huomioida vaikuttavat seikat, kuten valaistus ja metalli-ionien mahdollinen esiintyminen aineissa. /10/ Ainoastaan tutkimalla ja tiedostamalla nämä asiat, saadaan markkinoille turvallisempia tuotteita.

5 KOEJÄRJESTELYT

5.1 Kokeiden suoritus

Käytännön kokeet suoritettiin Huntsman Pigmentsin tuotekehityslaboratoriossa, käyttäen ajanmukaisia laboratoriolaitteita ja ohjeita noudattaen. Loppusovellusemul-sio, eli aurinkovoide, johon tutkittava pigmentti sekoitettiin, tehtiin aina samaa ohjet-ta ja grammamääriä noudattaen.

Testisarjoja tehtiin viisi kappaletta. Testisarjat on nimetty pigmentin hakupäivänä, eli kun se oli aivan tuoretta. Testisarjoissa yksi, kaksi ja kolme tehtiin pigmentistä pitkät vertailusarjat, eli pigmentin annettiin vanheta itsestään ns. varasto-olosuhteissa ja testisarja altistettiin eri olosuhteille. Molemmista valmistettiin voide, josta mitattiin testisarjoissa fotostabiilisuus heti voiteen valmistuttua ja seuraavana päivänä, sekä turbiditeetti. Vertailusarjan voide mitattiin ainoastaan seuraavana päivänä. Vertailu-sarja yksi on nimetty Tx101114 ja testisarja yksi on nimetty Txtest1. Vertailusarja kaksi on nimetty Tx171114 ja testisarja kaksi Txtest2. Vertailusarja kolme on nimet-ty Tx011214 ja testisarja kolme on nimetty Txtest3. Txtest3-sarjassa on lisäksi mer-kinnät Txtest3.LK, Txtest3.JK, Txtest3.K, jotka tarkoittavat LK=lämpökaappi, JK=jääkaappi ja K=kompaktointi. Vertailusarjoista valmistettiin voiteet aina heti tuo-reesta pigmentistä ja sen jälkeen yhden päivän, kahden päivän, kolmen päivän, vii-ikon, kahden viikon, neljän viikon, kahdeksan viikon ja kahdentoista viikon kuluttua. Testisarjoista yksi ja kaksi valmistettiin voiteet päivän, kahden päivän, kolmen päi-vän ja viikon kuluttua. Testisarja kolmessa valmistettiin yhdet voiteet kolmesta eri olosuhteissa olleista pigmenteistä. Näin saatiin vertailtua pigmentin käyttäytymistä varasto-olosuhteissa eri olosuhteissa.

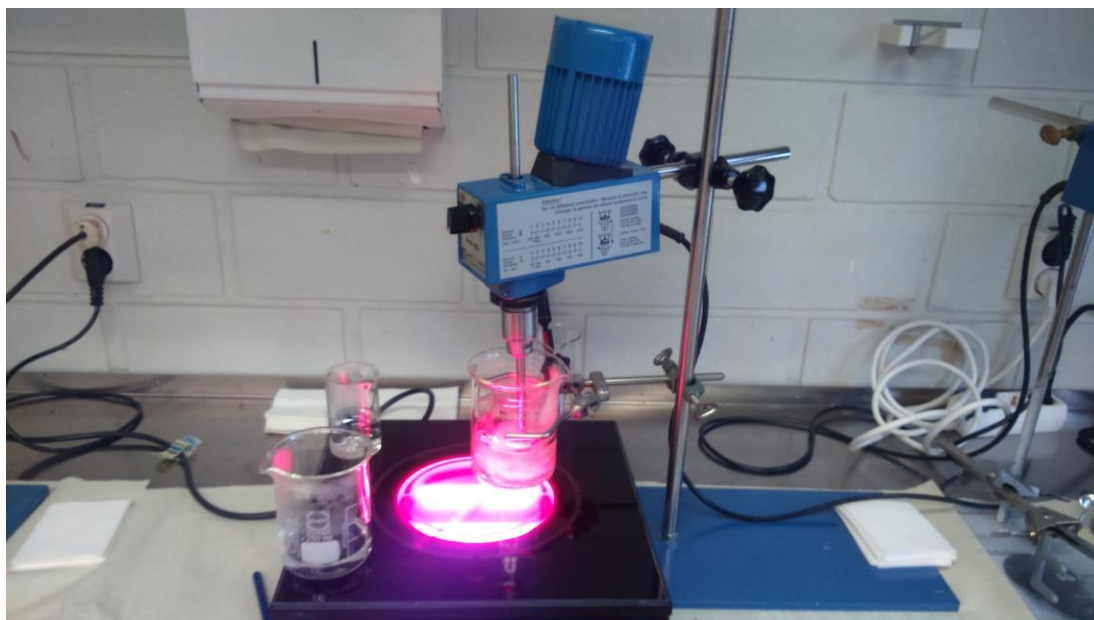
Näiden kolmen testisarjan lisäksi tehtiin testisarja neljä, jossa kokeiltiin lämpökaapin vaikutusta pienemmässä mittakaavassa pigmenttiin. Testisarjassa käytettiin Tx171114- pigmenttiä ja tehtiin ainoastaan yksi testi, josta valmistettiin voide, joka mitattiin heti ja seuraavana päivänä. Tässä kohtaa ei enää tehty vertailusarjaa. Tämä testisarja on nimetty ”Txtest4.LK”, jossa LK merkitsee lämpökaappia.

Näiden sarjojen lisäksi tehtiin vielä testisarja viisi, jossa pigmentti tuoreena oli kaksi päivää vanhaa ja siitä tehtiin voide heti ja laitettiin kolme näytettä eri olosuhteisiin viikoksi, jonka jälkeen valmistettiin voiteet. Nämä on nimetty Tx071214.OK, Tx071214.LK ja Tx071214.JK. OK=olosuhdekaappi, JK=jääkaappi, LK= lämpökaappi.

Testisarjoista Tptest4 ja Tptest5 ei tehty suuritöisiä vertailusarjoja, sillä pigmentit aiemmissa sarjoissa käyttäytyivät niin tasalaatuisesti, että siihen ei ollut aihetta.

5.2 Aurinkovoiteen valmistus

Loppusovellusemulsio, jossa pigmentin käyttäytymistä tutkittiin, valmistettiin punnitsemalla ensin vettä 43,2 g ja glyseriiniä 6g pieneen lasiastiaan. Astia siirrettiin levyllä vesihauteeseen ja otettiin toinen astia, johon punnittiin ohjeiden mukaiset grammamäärät eri vahoja ja öljyjä. Tämän jälkeen myös öljy-vahaseos siirrettiin levyllä vesihauteeseen lämpiämään. Seoksia lämmitettiin niin kauan, kunnes vesiglyseriini seos oli n. 60°C ja öljy-vahaseos 85°C.



Kuva 2. Öljy-vahaseoksen ja vesi-glyseriiniseoksen lämmitys vesihauteessa.

Tämän jälkeen öljy-vahaseos siirrettiin Dispermat-sekoittimeen, jonka kierrosluku säädettiin ensin 1000 rpm:ään ja lisättiin silikoni, jota oli punnittu vaa`alla 7,2 g pie-

neen muoviastian, jonka jälkeen kierrokset nostettiin yhden minuutin ajaksi 2500 rpm:ään. Tämän jälkeen kierrokset laskettiin jälleen tasolle 1000 rpm ja lisättiin titaanidioksidi, jota oli punnittu 6g. Tämän jälkeen koneen kierrokset nostettiin jälleen 2500 rpm ja annettiin sekoittaa yhden minuutin ajan, jonka jälkeen vielä kerran laskettiin 1000 rpm. Lopuksi lisättiin vielä 60°C vesi-glyseriiniseos ohuena nauhana ja nostettiin kierrokset 2500 rpm yhden minuutin ajaksi.



Kuva 2. Dispermat-sekoittaja

Näin saatiin emulsio aikaiseksi kuumentamalla ja sekoittamalla voimakkaasti, jotta öljy- ja vesifaasi saatiin sekoittumaan toisiinsa. Tässä tapauksessa saatiin aikaiseksi vesi-öljyssä-emulsio eli öljy muodostaa pinnan, jossa vesimolekyylit ovat ikään kuin

vaipan sisällä. Ne ovat toisiinsa liukenemattomia, joten sekoittuminen vaatii tarpeellisen määrän energiaa./5/

Sen jälkeen, kun emulsio saatiin muodostettua, seosta jäähdytettiin laittamalla seos sekoittimeen, jotta jäähdytys kävisi nopeammin. Kun seos jäähtyi noin 25°C-35°C:een, lisättiin säilöntäainetta 1,2 g, jonka jälkeen seosta sekoitettiin kolme minuuttia kierrosten ollessa 13 400 rpm.

Seos on valmiina löysähkää emulsiota, jonka jälkeen se vietiin jääkaappiin, jossa se jähmettyi paksummaksi emulsioksi.

5.3 Turbiditeetti

Turbiditeetti mitattiin jokaisesta voiteesta mittaamalla mittalasilla 200 ml puhdistettua vettä ja kaatamalla se lasiastiaan, jonne laitettiin magneettisekoittaja. Titaanidioksidia punnittiin 0.1000 g pieneen astiaan. Lasi, jossa vesi ja magneettisekoittaja olivat, nostettiin sekoittajan päälle ja kierroksiksi asetettiin 800 rpm. Keskelle muodostui sekoituksen voimasta pyörre, johon 0,1000 g titaanidioksidia kaadettiin ja otettiin kellosta aikaa kolme minuuttia.

Kolmen minuutin kuluttua, magneettisekoittaja sammutettiin ja ruiskulla imettiin näyte, joka asetettiin lasikyvetiin. Tämä vaihe vaatii melko nopeaa toimintaa, jotta pigmentti ei ehdi laskeutua pohjalle. Kyvetti asetettiin laitteeseen, odotettiin 20 sekuntia ja luettiin turbiditeetti-lukema näytöltä. Yksikkönä laitteessa on NTU.

Yksikköjä veden sameudelle on erilaisia ja ne johtuvat käytetystä aallonpituudesta kuin myös kulmasta, johon anturi on asetettu. NTU yksikkö mittaa valon 90° kulmasta ja käyttää tavallista valkoista valoa mittaukseen.



Kuva 3. Turbiditeetin mittalaite.

5.4 Photogreying-mittaus

Voiteen fotostabiilisuuden määrittämiseen käytettiin UV-valotuslaitetta. Mitattava emulsio, eli aurinkovoide asetettiin pyöreään kumista valmistettuun astiaan, jonka päälle painettiin kvartsilasi. Lasi on valmistettu kvartsista, jotta kaikki UV-spektrin säteet pääsevät läpäisemään sen ja vaikuttamaan mitattavaan emulsioon. Lasin ja voiteen väliin ei saa jäädä ilmakuplia, jotta tulokset ovat luotettavia ja toisiinsa vertailtavissa.

Tämän jälkeen, kun voide saatiin astiaan lasin alle, mitattiin L^* , a^* , b^* -arvot siihen tarkoitettulla mittalaitteella. Voide laitettiin UV-uuniin ja oikea ohjelma asetettiin laitteeseen. Kello käynnistettiin ja voiteen annettiin olla tasan 30 minuuttia uunissa. Ajan tullessa täyteen voide otettiin ulos ja mitattiin uudelleen L^* , a^* ja b^* -arvot nopeasti, jotta valotuksen aiheuttama photogreying-reaktio olisi mahdollisimman voimakas.

Arvot syötettiin ohjelmaan, joka laskee ΔE -arvon suoraan, näin tulokset ovat helposti vertailtavissa.



Kuva 4. UV-valotus uuni



Kuva 5. Photogreying-reaktion mittalaite.

5.5 Tx101114 ja Tptest1

Tutkimuksen tarkoituksena oli yrittää etsiä keinoa, jolla titaanidioksidin fotostabiiliisuutta saataisiin laskettua pigmentin olosuhteita muuttamalla. Näin toimittiin testisarja ykkösessä, jossa näytteestä Tx101114 otettiin neljä näytettä, 8g per petrimalja. Olosuhdekaappiin asetettiin lämpötila 40°C ja kosteusprosentti 75 % ja olosuhteiden annettiin tasaantua ennen näytteiden viemistä. Näytteitä oli neljä, jotta saatiin testisarjavoiteita tehtyä yhden, kahden, kolmen ja seitsemän päivän kuluttua siitä, kun pigmentti laitettiin kaappiin. Vertailusarja aloitettiin samaan aikaan ja turbiditeetti mitattiin jokaisesta pigmenttinäytteestä.

5.6 Tx171114 ja Tptest2

Toisessa testisarjassa tuoreesta pigmentistä otettiin jälleen neljä näytettä, 7g per petrimalja. Pienempi näytemäärä johtuu pigmentin kevyemmästä rakenteesta. Pigmenttien ominaisuuksissa ja olomuodoissa saattoi olla suuriakin eroja keskenään, vaikka täysin sama tuote oli kyseessä. Neljä petrimaljaa vietiin UV-valon alle päiväksi, kahdeksi, kolmeksi ja seitsemäksi ja valmistettiin voiteet ja mitattiin turbiditeetit jokaisesta, kuten testisarja ykkösessä. Samoin pidempää vertailusarjaa tehtiin samaan aikaan.

5.7 Tx011214 ja Tptest3

Testisarja kolmessa näytettä laitettiin tuoreena 250 ml jääkaappiin yhdeksi vuorokaudeksi, joka seuraavana päivänä kompaktoidiin ja sen jälkeen valmistettiin voide, joka mitattiin heti ja seuraavana päivänä. Sama tehtiin myös toisin päin, eli ensin kompaktoidiin 250 ml näyte ja laitettiin vielä jääkaappiin vuorokaudeksi, jonka jälkeen valmistettiin voide, joka mitattiin heti ja seuraavana päivänä. Näiden lisäksi otettiin tuoreesta pigmentistä vielä yksi 10g näyte, joka laitettiin lasiin painon alle, jonka jälkeen se nostettiin vuorokaudeksi lämpökaappiin 100 °C:een. Testisarja kol-

nessa otettiin turbiditeetti pigmentistä aina, kun voide valmistettiin, samoin aloitettiin pitkä vertailusarja kolmannesta pigmenttierästä.

5.8 Txtest4

Testisarja neljässä lämpökaappitesti toistettiin pienemmässä mittakaavassa, sillä lämmössä olleessa pigmentissä huomattiin eroja turbiditeetissa. Pigmenttinä käytettiin Tx171114 eli testisarja kolmen pigmenttiä hieman kypsyneenä. Pigmenttiä laitettiin 10 g lasiastiaan painon alle, jonka jälkeen näyte asetettiin 100°C:een vuorokaudeksi. Pigmentistä valmistettiin voide, joka mitattiin heti ja seuraavana päivänä, samoin siitä mitattiin turbiditeetti näytteen oltua vuorokauden lämpökaapissa.

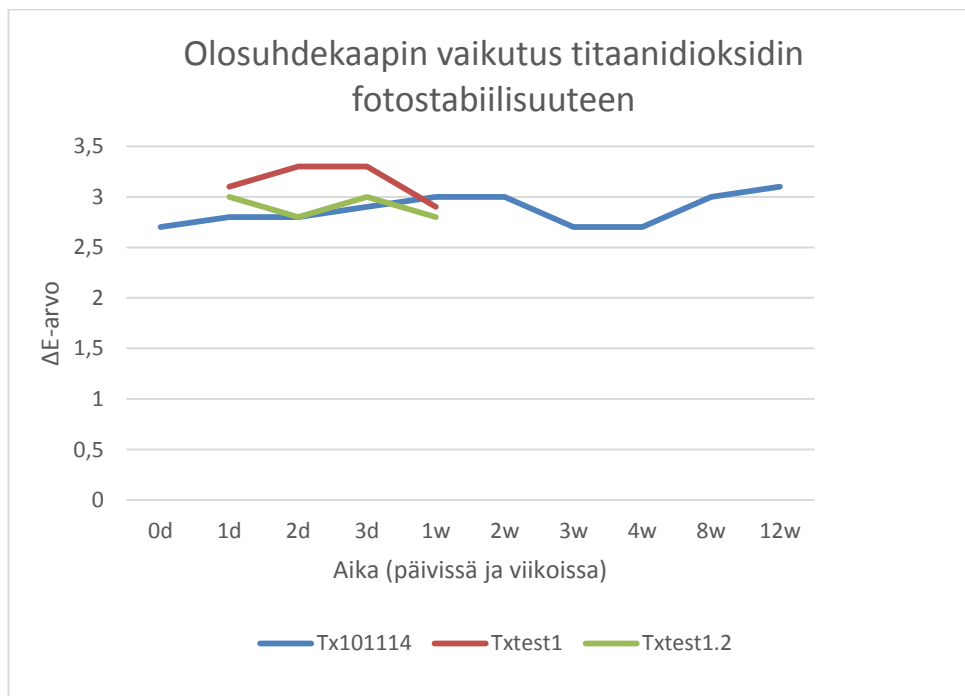
5.9 Tx071214 ja Txtest5

Testisarja viidessä otettiin tuoretta näytettä, joka kylläkin oli kaksi päivää vanhaa, mutta voidaan laskea tuoreeksi, sillä tässä pigmentissä ei tapahdu kypsymistä niin lyhyessä ajassa. Näytteestä tehtiin voide heti tuoreena, joka mitattiin seuraavana päivänä, sekä laitettiin kolme muuta näytettä seitsemäksi päiväksi yksi jääkaappiin, yksi lämpökaappiin ja yksi olosuhdekaappiin. Olosuhdekaapissa olosuhteiksi asetettiin lämpötilaksi 40°C ja kosteusprosentiksi 75 %. Lämpökaappiin asetettiin 100°C. Näytteiden oltua viikon verran näissä olosuhteissa valmistettiin voiteet, jotka mitattiin samana päivänä ja seuraavana päivänä. Testisarja viidessä tehtiin pieni vertailusarja, eli tehtiin voide tuoreesta näytteestä ja viikon kuluttua pigmentistä, joka oli normaaliolosuhteissa ja mitattiin ΔE myös niistä. Joka näytteestä mitattiin turbiditeetti.

6 KOETULOKSET

6.1 Tx101114 ja Tptest1

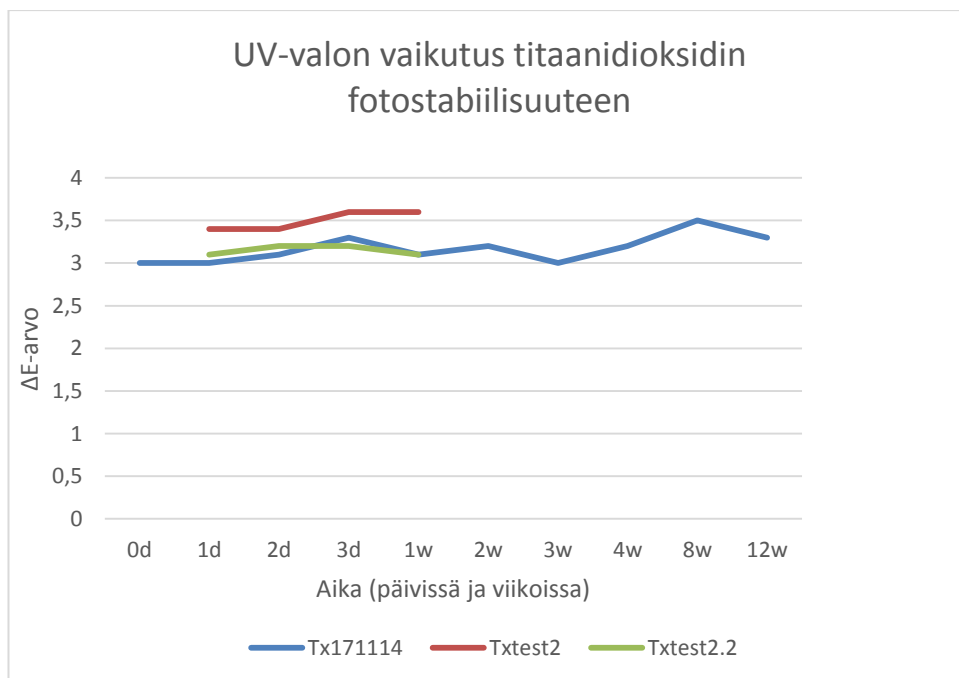
Vertailusarja Tx101114 ΔE -arvo, eli ensimmäinen mittaus tuoreesta pigmentistä tehdystä voiteesta oli 2,7 ja kahdentoista viikon kuluttua 3,1. Arvot vaihtelivat välillä 2,7 ja 3,1. Olosuhdekaapissa olleet näytteet Tptest1 ja seuraavan päivän Tptest1.2 näytteet antoivat alkulukemiksi 3,1 ja 3,0, nousivat viikon aikana 3,3 ja 2,8 ja laskivat viimeisessä mittauksessa 2,9:ään ja 2,8:aan. Vertailusarjan pigmenttejä ei siis altistettu millekään olosuhteille, vaan ne olivat ns. varasto-olosuhteissa. Testisarjan näytteet Tptest1 ja Tptest1.2 osoittivat fotostabiilisuuden parantuneen viikon aikana. Turbiditeettitulokset näyttävät selkeitä eroavaisuuksia vertailusarjan ja testisarjan välillä. Vertailusarjassa veden ja pigmentin seoksen sameus on alkuun kokoluokkaa 600 NTU, eli melko kirkasta. Turbiditeettitulokset nousivat viikko viikolta vertailusarjassa yli 2600 NTU:n. Testisarjassa pigmentissä on turbiditeetin suhteen saatu muutoksia aikaan olosuhdekaapissa, veden ja pigmentin seoksen sameuden ollessa lähes kaksinkertainen vertailusarjaan nähden. Viikon aikana testisarjan pigmentin turbiditeettilukema kohosi yli 3000 NTU:n. Kaikki tämän sarjan turbiditeettitulokset käyvät ilmi liitteestä 1.



Kuva 6. Olosuhdekaapin vaikutus titaanidioksidin fotostabiilisuuteen.

6.2 Tx171114 ja Tptest2

Tx171114 sarjan pigmentin ΔE -arvo tuoreessa näytteessä oli 3,0 ja kahdentoista viikon kuluttua 3,3. Arvot pysyivät koko kahdentoista viikon ajan 3,0 ja 3,5 välillä. Testisarja kaksi, joka altistettiin UV-valolle, antoi ΔE -arvoille alkulukemaksi 3,4 ja 3,1 ja viikon kuluttua arvot olivat 3,6 ja 3,1. Turbiditeettitulokset tässä vertailusarjassa olivat neljän viikon ajan yli 3000 NTU:n, jonka jälkeen ne laskivat kahdeksannen viikon kohdalla 1200 NTU:hun ja kahdennentoista viikon mittauksessa turbiditeettiä saatiin 400 NTU. Testisarjan turbiditeetit pysyivät viikon joka mittauksessa yli 3000 NTU:n. Kaikki tämän sarjan turbiditeettitulokset käyvät ilmi liitteestä 2.

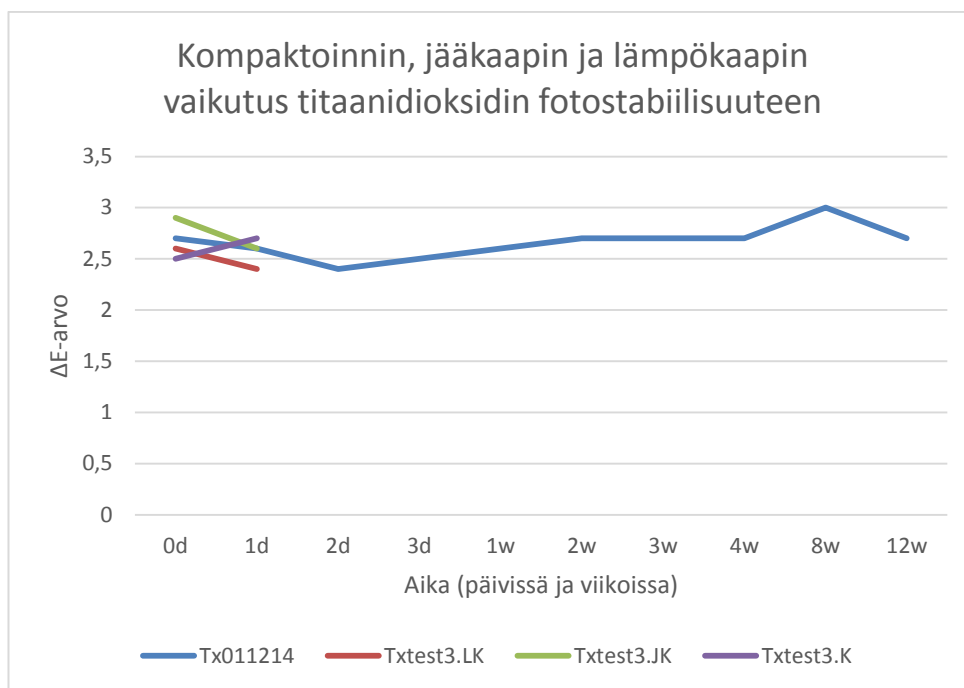


Kuva 7. UV-valon vaikutus titaanidioksidin fotostabiilisuuteen.

6.3 Tx011214 ja Tptest3

Tx011214 sarjan pigmentin ΔE -arvo tuoreessa näytteessä oli 2,7 ja kahdennentoista viikon mittauksessa tulos oli sama. Arvot vaihtelivat kahdentoista viikon aikana 2,4 ja 3,0 välillä. Testisarja kolmen ΔE -arvo oli lämpökaapin näytteessä aluksi 2,6 ja

laski vuorokauden kuluessa 2,4:ään. Jääkaapin näyte antoi alkulukemaksi 2,9 ja laski vuorokaudessa 2,6:een. Kompaktointinäyte antoi tulokseksi 2,5 ja nousi vuorokaudessa 2,7:ään. Turbiditeetti vertailusarjassa Tx011214 pysyi kolmen viikon ajan yli 3000 NTU:n. Neljännen viikon mittauksessa turbiditeetti laski 2600 NTU:hun ja kahdeksannen viikon kohdalla mittaus antoi tulokseksi 900 NTU. Kahdennellatoista viikolla turbiditeetti oli 1000 NTU. Kaikki tämän sarjan turbiditeettitulokset käyvät ilmi liitteestä 3.



Kuva 8. Kompaktoinnin, jääkaapin ja lämpökaapin vaikutus titaanidioksidin fotostabiilisuuteen.

6.4 Txtest4.LK

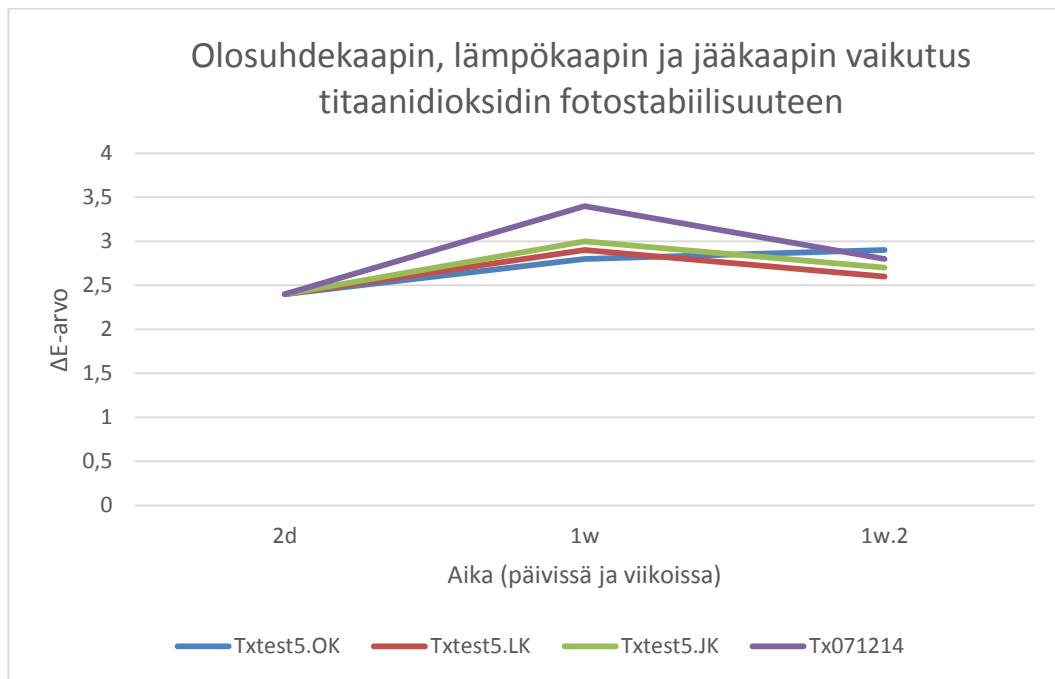
Tässä testisarjassa toistettiin lämpökaapin vaikutus pigmentin fotostabiilisuuteen ja turbiditeettiin. Tuore pigmentti antoi alkulukemaksi ΔE : n arvoksi 3,6, joka vuorokauden lämpökaapissa olon jälkeen laski 3,3:een. Turbiditeetti oli näytteessä lähes 500 NTU. Tämän sarjan turbiditeettitulokset käyvät ilmi liitteestä neljä.



Kuva 9. Lämpökaapin vaikutus titaanidioksidin fotostabiilisuuteen.

6.5 Tx071214 ja Txttest5

Tässä testisarjassa näytteen Txttest5.OK fotostabiilisuus tuoreesta näytteestä oli 2,4 ja oltuaan viikon olosuhdekaapissa ΔE arvoksi saatiin saman päivän mittauksessa 2,8 ja seuraavan päivän mittauksessa samasta voiteesta 2,9. Txttest5.LK tuoreen näytteen lukema oli sama eli 2,4 ja viikon kuluttua lämpökaapissa olleen pigmentin ΔE tulos oli saman päivän mittauksessa 2,9 ja samasta voiteesta seuraavana päivänä 2,6. Txttest5.JK näytteen alkulukema myös sama, 2,4. Viikon kuluttua jääkaapissa ollut pigmentti antoi saman päivän mittauksen tulokseksi 3,0 ja seuraavan päivän tulos samasta voiteesta oli 2,7. Pigmentistä mitattiin fotostabiilisuus tuoreeltaan, joka on kaikille sama, eli 2,4, koska pigmenttiä ei vielä ollut altistettu millekään olosuhteille. Viikon kuluttua tehtiin myös normaaliolosuhteissa olleesta pigmentistä voide ja mitattiin se. Tulokseksi samana päivänä tuli 3,4 ja seuraavan päivän mittaus antoi ΔE :n arvoksi 2,8. Turbiditeetti Tx071214.0d, eli tuoreessa näytteessä oli 2000 NTU:n pinnassa ja laski viikon aikana 600 NTU:n paikkeille. Txttest5.OK turbiditeetti viikon kuluttua oli laskenut 130 NTU:n lukemiin. Txttest5.LK turbiditeetti viikon kuluttua oli vain 40 NTU ja Txttest5.JK turbiditeetiksi saatiin viikon kuluttua noin 650 NTU. Kaikki tämän sarjan turbiditeettitulokset käyvät ilmi liitteestä 4.



Kuva 10. Olosuhdekaapin, lämpökaapin ja jääkaapin vaikutus titaanidioksidin fotostabiilisuuteen.

7 TULOSTEN ARVIOINTI

7.1 Tx101114 ja Tptest1

Tx101114 vertailusarjan fotostabiilisuus, jota käsitellään tässä ΔE arvon avulla, oli alkuun melko matala 2,7. Fotostabiilisuus kohosi hitaasti hieman ylöspäin, josta se kolmen viikon kohdalla teki pienen laskun, tämän jälkeen tulos pysyi hetken samana, jonka jälkeen teki pienen kohoamisen. Pigmentti oli siis melko stabiilia jo lähtötilanteessa, eikä siksi muuttunut, pieniä vaihteluja lukuun ottamatta. Fotostabiilisuus vertailusarjassa pysyi siis tasaisena.

Tptest1 sarja, joka altistettiin erilaisille olosuhteille, jotta pigmentin fotostabiilisuuden saataisiin vaikutettua, ei antanut viikon kuluessa kovinkaan suuria muutoksia. Alkuun havaittavissa oli pientä kohoamista ΔE : suhteen, mutta suunta kääntyi viikon aikana kuitenkin laskusuuntaan nopeammin kuin vertailusarjassa. Tässä tutkimuksessa tavoiteltiin kuitenkin radikaalimpaa muutosta ΔE : suhteen, jotta voitaisiin sanoa tulosten varmasti johtuvan olosuhteista, joille pigmentti on altistettu.

Turbiditeetit tässä sarjassa eivät käyttäytyneet mitenkään erikoisesti, lukuun ottamatta Tx101114.2d mittaustulosta, joka oli poikkeuksellisen suuri. Tämä tulos voi kuitenkin johtua myös mittavirheestä, joka siinä on luultavasti käynyt. Turbiditeetit eivät antaneet viitettä mistään olosuhteiden aikaansaamista muutoksista tässä pigmentti-sarjassa.

7.2 Tx171114 ja Tptest2

Tässä sarjassa pigmentti altistettiin UV-valolle. Vertailusarja Tx171114 alkulukema oli 3,0 ja se kohosi pieninä porrasmaisina kohoumina kahdentoista viikon ajan ja päätyi lukemaan 3,3. Tämä tarkoittaa sitä, että tämänkin sarjan pigmentti oli alkujaan

jo melko stabiilia, eikä suuria muutoksia tapahtunut normaaliolosuhteissa kolmen kuukauden aikana.

Testisarja, joka altistettiin UV-valolle, kulki melkoisen tasaisesti vertailusarjan kanssa samaa linjaa, joten UV-valon vaikutuksen pigmenttiin voidaan sanoa olevan aivan mitätön.

Turbiditeetit tässä sarjassa olivat aivan normaaleja ja pysyivät melkoisen tasaisina, ainakin testisarjassa, jolloin UV-valon vaikutusta ei voitu todistaa turbiditeettien kautta.

7.3 Tx011214 ja Txtest3

Vertailusarjan Tx011214 pigmentti käyttäytyi kuten kahdessa edellisessäkin sarjassa, eli kahdentoista viikon aikana ei suuria muutoksia tapahtunut ns. varasto-olosuhteissa, vaan pigmentin fotostabiilisuus pysyi alun nousun jälkeen hyvinkin tasaisena.

Tässä testisarjassa ei seurattu viikon ajan testiolosuhteissa olevia pigmenttejä, vaan laitettiin kolme näytettä kolmeen eri olosuhteeseen, jotta nähtäisiin, mitä olosuhdetta kannattaa lähteä jatkotutkimaan. Näiden tuloksien perusteella voitaisiin todeta, että kompaktointilla ei ollut näytteeseen toivottua vaikutusta, vaan ΔE - arvo peräti nousi vuorokauden aikana. Tämän voi tulkita niin, että kompaktointi ei vaikuttanut näytteen fotostabiilisuuteen millään tavalla. Jääkaapissa ollut näyte osoitti selvää laskua ΔE :n suhteen, samoja tuloksia antoi myös lämpökaapin näyte.

Turbiditeetit tässä sarjassa pysyivät tasaisena, paitsi lämpökaapin näyte käyttäytyi selvästi erilailla kuin muut. Pigmentti ei seonnut tämän näytteen kohdalla, vaan jäi rakeiksi veden pinnalle, kun muut näytteet sekosivat veden kanssa maitomaiseksi seokseksi. Tästä syystä päätettiin lähteä tutkimaan lisää lämmön vaikutusta pigmenttiin.

7.4 Tchtest4

Lämpökaappikoe toistettiin testisarja neljässä. Vertailusarjaa ei tehty ja pigmenttinä käytettiin Tx171114- sarjan pigmenttiä, joka oli kyllä jo kaksi viikkoa vanhaa, mutta perustuen kolmeen ensimmäisen testisarjan vertailusarjaan, voidaan todeta, ettei pigmentti kypsy tai sen fotostabiilisuus muutu kahden viikon kuluessa normaaliolosuhteissa. Lämpökaapissa ollut pigmentti käyttäytyi samalla tavalla, eli vuorokaudessa tuli selkeä laskusuunta ΔE arvoon. Turbiditeetti käyttäytyi lämpökaapin jälkeen taas samoin, eli jäi rakeina pinnalle, eikä sekoittunut veden kanssa kovinkaan hyvin.

7.5 Tx071214 ja Tchtest5

Tässä testisarjassa kaikkien mittausten arvot menevät melko samalla lailla, kohomalla ensin alkulukemasta viikon kuluttua mitattuun lukemaan ja seuraavan päivän mittauksissa on havaittavissa taas selkeä lasku ΔE : n arvossa. Jos kuitenkin tarkastellaan pieniä eroja, voidaan lämpökaapin taas todeta vaikuttaneen tuloksiin eniten. Kun turbiditeetteja tarkastellaan, on taas lämpökaapilla suurin vaikutus.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Merkittäviä muutoksia fotostabiilisuuden suhteen ei tässä tutkimuksessa saatu aikaan, mutta voidaan kuitenkin todeta, että pigmentin stabiilisuuteen pystytään vaikuttamaan muuttamalla sen säilytysolosuhteita. Syitä voi olla monia, mutta todettakoon, että kaikki pigmentit käyttäytyvät eri tavalla erityisesti pinnoitteen laadusta johtuen.

Kaikkien sarjojen pigmenttien ΔE - arvo oli alkujaankin matalalla, joten toivottuja radikaaleja laskuja ΔE :n arvossa ei saatu aikaan. Tästä tutkimuksesta voidaan kuitenkin todeta tämän pigmentin olevan melko stabiilia heti tuoreeltaan, eikä se vaadi pitkää aikaa stabiloitukseen. Ainoa olosuhde, jonka voidaan kenties todeta vaikuttavan tämän pigmentin fotostabiilisuuteen, on lämpö, sillä kaikki tulokset osoittivat, että lämmöllä oli vaikutusta pigmentin käyttäytymiseen. Olosuhdekaapissa lämpötila oli matalalla, vain 40C° ja lämpökaapissa 100C° , mutta niillä oli selkeästi havaittavissa olevia muutoksia pigmentin ominaisuuksiin.

Tutkimusaineistoa ja mittauksia olisi pitänyt jatkaa vielä pidemmälle, jotta jokin tietty keino olisi saatu poissulkemalla eri vaihtoehtoja. Näidenkin pigmenttimäärien testaaminen oli kuitenkin jo aikaa vievää, joten päätettiin jättää tutkimus näiden viiden testisarjan varaan. Aurinkovoiteita tuli valmistettua ja mitattua 71 kappaletta, joten niiden tuloksista voi jo päätellä suuntaa tämän pigmentin fotostabiilisuuden kehitymisestä. Kolmessa testisarjassa tehtiin vertailusarja, eli mitattiin fotostabiilisuutta myös normaaliolosuhteissa olleesta pigmentistä kolmen kuukauden ajalta. Kaikki kolme testisarjaa osoittivat pigmentin pysyvän hyvin stabiilina koko kolme kuukautta. Hyvä tulos tässä tutkimuksessa on se, että tämä pigmentti on jo tuoreeltaan melko stabiilia, joten mittaustulosten tuoreeltaan ja asiakkaiden mittaamat tulokset stabiilisuudesta eivät pitäisi poiketa paljoakaan toisistaan.

Aihe oli hyvin laaja ja ilmiö photogreying maailmallakin vielä melko vähän tutkittu aihe, joten tämä tutkimus voisi jatkua vielä monilla erilaisilla testeillä. Tällaiset aiheet vaativat taustatietoa, jotta voidaan ennustaa pigmentin käytöstä paremmin. Tässä tutkimuksessa saatiin jo kuvaa tämän pigmentin käyttäytymisestä, joten tätä aineistoa voidaan hyödyntää myös jatkotutkimuksissa.

LÄHTEET

1. <http://www.huntsman.com/corporate/a/Home>, viitattu 4.2.2015
2. www.ymparisto.fi/download/noname/%7B31D62D1D-C29F.../43533, viitattu 4.2.2015
3. Suomen kemianteollisuus, Kyösti Riistama, Jorma Laitinen, Merja Vuori. Chemas Oy. Tammerpaino Oy 2005.
4. <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/metallit/valmistus.htm>, viitattu 10.2.2015
5. <http://www.kosmetiikankemiaa.com/mitakosmetiikkaon/13>, viitattu 20.2.2015
6. http://www.teknokemia.fi/fin/kosmetiikka/miten_kosmetiikkatuotteet_toimivat/aurinkosuojaustuotteet/, viitattu 18.3.2015
7. http://www.teknokemia.fi/fin/kosmetiikka/miten_kosmetiikkatuotteet_toimivat/aurinkosuojaustuotteet/, PDF: Aurinkosuojaustuotteiden nanomateriaalit, viitattu 18.3.2015
8. Egerton, Terry A., Kessell, Lorna M ., Tooley, Ian R. ja Wang, Liwei ; Photogreying of TiO₂ Nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research, (2006)
9. Xueyan Li, Desong Wang, Qingzhi, Jing An, Yanhong Wang ja Guoxiang Cheng, Surface Modification of Titanium Dioxide Nanoparticles by Polyaniline via an in situ Method, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **83**, (2008), p. 1558-1564
10. Sugden, J.K., Photostability of Cosmetic Materials, International Journal of Cosmetic Science **7**, (1985), p. 165-173

TURBIDITEETTITULOKSET TX101114 JA TXTEST1

Taulukko 1. Turbiditeettitulokset vertailusarjassa Tx101114

Näyte	NTU	mittauspäivämäärä
Tx101114.0	684	10.11.14
Tx101114.1d	1206	11.11.14
Tx101114.2d	3076	12.11.14
Tx101114.3d	1893	13.11.14
Tx101114.1w	2619	17.11.14
Tx101114.2w	1672	24.11.14
Tx101114.3w	1754	01.12.14
Tx101114.4w	1796	8.12.14
Tx101114.8w	2363	5.1.15
Tx101114.12w	2654	2.2.15

Taulukko 2. Turbiditeettitulokset Testisarja yhdessä.

Näyte	NTU	mittauspäivämäärä
Txtest1.1d	2424	11.11.14
Txtest1.2d	2495	12.11.2014
Txtest1.3d	3942	13.11.14
Txtest1.1w	3045	17.11.14

TURBIDITEETTITULOKSET TX171114 JA TXTEST2

Taulukko 3. Turbiditeettitulokset vertailusarjassa Tx171114.

Näyte	NTU	mittauspäivämäärä
Tx171114.0d	3177	17.11.14
Tx171114.1d	3139	18.11.14
Tx171114.2d	3209	19.11.14
Tx171114.3d	3359	20.11.14
Tx171114.1w	3331	24.11.14
Tx171114.2w	3353	01.12.14
Tx171114.3w	3423	7.12.14
Tx171114.4w	3338	15.12.14
Tx171114.8w	1201	12.1.15
Tx171114.12w	419	9.2.15

Taulukko 4. Turbiditeettitulokset testisarja kahdessa.

Näyte	NTU	mittauspäivämäärä
Txtest2.1d	3219	18.11.14
Txtest2.2d	3350	19.11.14
Txtest2.3d	3325	20.11.14
Txtest2.1w	3346	24.11.14

TURBIDITEETTITULOKSET TX011214 JA TXTEST3

Taulukko 5. Turbiditeettitulokset vertailusarjassa Tx011214.

Näyte	NTU	mittauspäivämäärä
Tx011214.0	3275	01.12.14
Tx011214.1d	3372	2.12.14
Tx011214.2d	3291	3.12.14
Tx011214.3d	3346	4.12.14
Tx011214.1w	3405	8.12.14
Tx011214.2w	3412	15.12.14
Tx011214.3w	3403	22.12.14
Tx011214.4w	2689	29.12.14
Tx011214.8w	901	26.1.15
Tx011214.12w	1045	23.2.15

Taulukko 6. Turbiditeettitulokset testisarja kolmessa.

Näyte	NTU	mittauspäivämäärä
Txtest3.LK	1577	2.12.14
Txtest3JK	3322	2.12.14
Tstest3.K	3367	2.12.14

TURBIDITEETTITULOKSET TXTEST4, TX071215 JA TXTEST5

Taulukko 6. Turbiditeettitulokset testisarjassa neljässä.

Näyte	NTU	PVM
Txtest4.LK	485	4.12.14

Taulukko 7. Turbiditeettitulokset vertailusarjassa Tx071214.

Näyte	NTU	mittauspäivämäärä
Tx071214.2d	2001	9.12.14
Tx071214.9d(1w)	563	16.12.14

Taulukko 8. Turbiditeettitulokset testisarjassa viisi.

Näyte	NTU	mittauspäivämäärä
Txtest5.OK	137	16.12.14
Txtest5.LK	40,5	16.12.14
Txtest5.JK	653	16.12.14

