

## سنتز میکرو/نانوکپسول‌های هوشمند حاوی بازدارنده خوردگی: مطالعه بر روی عوامل موثر بر اندازه

### کپسول

محمد علیزاده<sup>۱</sup>، علی اصغر سرابی<sup>۲\*</sup>

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲ دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۵/۲۷

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۷/۰۱

در این پژوهش میکرو و نانوکپسول‌های ملامین-فرمالدهید-پنتاآبتریتول تتراکس با موفقیت سنتز شدند. این میکرو/نانوکپسول‌ها حساس به pH بوده و در محیط قلیایی دیواره کپسول تخریب شده و محتوای هسته آن آزاد می‌شود. هدف این مقاله پرداختن به دو عامل کشش سطحی مواد هسته کپسول و اثر تنش برشی در فرایند کپسوله‌سازی بعنوان پارامترهای موثر بر تغییر اندازه کپسول‌ها است. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اندازه، مورفولوژی و رفتار رهایش کپسول‌ها بررسی شد. به کمک نرم افزار Measurement و بصورت تصادفی اندازه کپسول‌ها بدست آمد و در ادامه با استفاده از نرم افزار SPSS نمودار توزیع و هیستوگرام آن رسم گردید. از دستگاه توزین حرارتی نیز برای بررسی و مقایسه نسبت هسته به پوسته میکرو و نانوکپسول‌ها استفاده شد. نتایج نشان دادند که با تغییر اندازه کپسول‌ها، نسبت هسته به پوسته، شرایط بهینه برای رسیدن به مورفولوژی صاف و رفتار رهایش دستخوش تغییر قرار گرفتند.

مقاله

میکرو/نانوکپسول، مورفولوژی، محرک-پاسخ، حساس به pH

واژگان کلیدی

## Synthesizing of Smart Micro/Nanocapsules Containing Corrosion Inhibitors: A Study of the Parameters Affecting on the Capsule Size

M. Alizadeh<sup>1</sup>, A. Sarabi<sup>2\*</sup>

1. Ph.D., Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2. Associate Professor, Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

### *Abstract*

In this research, micro- and nanocapsules of melamine-formaldehyde-pentaerythritol tetrakis successfully synthesized. These micro/nanocapsules are pH-sensitive, the capsule wall degrades in the alkaline environment and releases its core content. The purpose of this paper is to investigate the two parameters, the surface tension of the capsule core material and the effect of shear stress on the encapsulation process as parameters affecting the size of the capsules. The size, morphology, and behavior of the capsules were investigated by scanning electron microscopy (SEM). By using Measurement software, the size of the capsules was obtained. Then the distribution and histogram were plotted with using SPSS software. Thermogravimetric analysis was also used to evaluate and compare the core to shell ratio of the micro- and nanocapsules. The results determined that by changing the size of the capsules, the core to shell ratio, the optimum conditions to achieve smooth morphology and release behavior changed.

### *Keywords*

Micro/Nanocapsule, Morphology, Stimuli-responsive, pH sensitive

## ۱- مقدمه

یک عملکرد مطلوب در پوشش هوشمند برای کاربردهای کنترل خوردگی حساسیت زودهنگام به شروع خوردگی است [۱]. خوردگی یک مشکل پر هزینه برای طیف وسیعی از صنایع است، تقریباً در هر جنبه‌ای از زندگی ما تاثیر می‌گذارد و زمانی که آسیب خوردگی شناسایی و تعمیر نگردد، می‌تواند منجر به آسیب دیدن سازه‌ها شود [۲]. پوشش محافظتی با خواص ضد خوردگی خوب می‌تواند خوردگی زیرآیند فلزی را به تاخیر بیاورد، اما نمی‌تواند به طور کامل جلوگیری کند. تشخیص خوردگی در مرحله اولیه بسیار اهمیت دارد تا اقدامات اصلاحی بتواند با هزینه کمتری انجام شود. یک استراتژی متفاوت برای تولید پوشش‌هایی با قابلیت خود ترمیمی، مبتنی بر آزادسازی بازدارنده بر حسب تقاضا، با استفاده از تغییر موضعی pH حین فرایندهای خوردگی به عنوان عامل محرک بکار گرفته شد. در زمینه فرایندهای خوردگی، شاید مناسب‌ترین محرک pH باشد، چون آغاز فعالیت خوردگی با تغییرات موضعی pH در مکان‌های آندی و کاتدی همراه است [۳-۵].

در سال‌های اخیر، تحقیقات برای شناسایی و استفاده از بازدارنده‌های جدید سبز (سازگار با محیط زیست) در پوشش محافظ خوردگی، یک حوزه تحقیقاتی رو به رشد در زمینه محافظت از خوردگی بوده است [۶-۸]. تلاش برای پیدا کردن بازدارنده‌های سازگار با خوردگی سازگار با محیط زیست، در عین حال موثر، نیاز به جایگزینی کروم شش ظرفیتی و دیگر مهار کننده‌های خوردگی سمی و کاهش ترکیبات آلی فرار در پوشش‌ها است [۹]. در نتیجه، بازدارنده‌های جدید آلی و معدنی به عنوان جایگزین‌های مناسب برای کروم شش ظرفیت شناسایی شده‌اند. با این حال، این بازدارنده‌های خوردگی جدید، فرصت‌ها، و همچنین چالش‌هایی در توسعه پوشش‌های محافظ خوردگی جدید دارند. بازدارنده‌های آلی می‌توانند واکنش پذیر باشند، بنابراین آنها را با سیستم‌های پوشش ناسازگار می‌سازند، در حالی که بازدارنده‌های خوردگی معدنی می‌توانند هم واکنش پذیر و هم بسیار محلول در آب باشند. حلالیت بالا در آب می‌تواند چندین مشکل در پوشش ایجاد کند، مانند نشت خود به خودی و آزاد شدن کنترل نشده بازدارنده خوردگی، تاول‌های اسمزی و شکست زودرس پوشش. یک بررسی گسترده و عملی مفیدی در مورد حلالیت بازدارنده‌ها توسط سینکو [۱۰] ارائه شد. این مشکلات به طور بالقوه می‌تواند توسط حامل‌های محرک-پاسخ مرتفع شود تا بازدارنده‌ها را برای بکارگیری در یک سامانه پوششی مورد استفاده قرار گیرد.

کپسوله‌سازی یک رویکرد چند منظوره است زیرا می‌توان آن را برای تعداد نامحدودی از مواد در فاز جامد و مایع استفاده کرد [۱۱]. برای کاربردهای خوردگی، ترکیبات مختلف مانند شناساگرهای خوردگی، بازدارنده‌ها و عوامل ترمیم‌کننده می‌توانند محصور شوند [۱۲]. این میکرو/نانوکپسول‌ها را می‌توان در سیستم‌های مختلف پوشش برای تشخیص خوردگی، حفاظت و خودترمیم شونده

ناشی از آسیب‌های مکانیکی پوشش گنجانده شود [۱۳]. pH و مواد الکتروشیمیایی واکنش‌پذیر و همچنین کاربردهای بالقوه آنها در پوشش‌های هوشمند برای کنترل خوردگی، در بررسی‌ها یافت می‌شود. طراحی میکرو/نانوکپسول آزاد شده تحت کنترل pH، علاوه بر تمام مزایای میکرونانوکپسول‌های دیگر، دارای رهایش قابل کنترل می‌باشد [۱۴-۱۷]. اکثر میکروکپسول‌ها رهایش محتوای آنها هنگامی هست که کپسول بصورت مکانیکی شکسته می‌شود، در حالی که میکروکپسول‌های حساس به pH، محتوای آنها هنگام خوردگی آزاد می‌شود [۳].

در این کار تحقیقاتی هدف توسعه کپسوله‌سازی بازدارنده‌های خوردگی در میکرو/نانوکپسول‌های حساس به pH است. دیوار میکرو/نانوکپسول بصورتی طراحی شده است تا محتویات کپسول بر اساس تغییر pH در محل کاتد در زمان خوردگی موضعی تخریب شود. بطور خاص در این مقاله به بررسی دو عامل موثر بر تغییر اندازه کپسول پرداخته می‌شود. اولین عامل تغییر کشش سطحی مواد هسته توسط هگزادکان و دیگری اثر هم افزایی اولتراسونیک و همزن مکانیکی برای تولید تنش برشی بالا است که باعث کوچک شدن مایسل‌های تشکیل شده در فاز ناهمگون می‌شود.

## ۲- تجربیات

### ۲-۱- مواد

پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) از شرکت ره‌آوردتامین (ایران)؛ سدیم دودسیل سولفات (SDS)، هگزادکان، فنول فتالین (Ph.Ph.) و سدیم هیدروکسید (NaOH) از شرکت مرک (آلمان)؛ دی متیل سولفوکسید (DMSO) از شرکت شیمیایی سامچون (کره جنوبی)؛ استون، اتانول و فرمالدهید (۳۷٪ در آب) از شرکت شیمیایی فارس (ایران)؛ ملامین از پتروشیمی ارومیه (ایران)؛ پنتاریتول تتراکسیس و سدیم متاوانادات از شرکت سیگما آلدزیچ (آمریکا) تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲- روش‌ها

میکرو/نانوکپسول‌ها به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد. تفاوت روش سنتز نانوکپسول با میکروکپسول در استفاده از اولتراسونیک در فرایند سنتز و استفاده از هگزادکان به عنوان عامل سوپرهیدروفوب در مواد هسته بود. طبق کار قبلی علیزاده و سرابی [۱۸]، مواد هسته شامل DMSO، متاوانادات سدیم به همراه ماده فعال سطحی SDS و PVP تحت همزن مکانیکی با ۱۲۰۰ دور بر دقیقه قرار داده می‌شود. سپس هگزادکان به راکتور اضافه شده و از اولتراسونیک حمامی نیز استفاده می‌شود. سپس مواد پوسته شامل فرمالدهید و ملامین به راکتور اضافه می‌شود. سپس عامل حساس به pH به آرامی به راکتور اضافه شده و واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. در انتهای واکنش میکرو/نانوکپسول‌ها سانتریفیوژ و چندین بار با آب و اتانول شستشو می‌شوند.

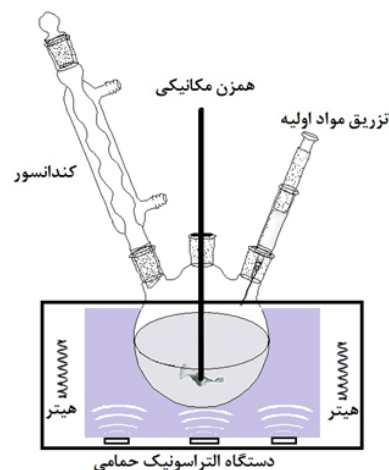
## ۲-۳- تجهیزات

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل AIS2100 ساخت کشور کره جنوبی به منظور بررسی ریخت شناسی و توزیع اندازه کپسول‌ها و رفتار رهایش از میکرو/نانوکپسول‌های سنتز شده استفاده شد. برای اندازه‌گیری اندازه متوسط میکرو/نانوکپسول‌ها و توزیع آن، اندازه حداقل ۵۰ میکرو/نانوکپسول در تصویر SEM به کمک نرم‌افزار Measurement و بصورت تصادفی اندازه‌گیری شد و در ادامه با استفاده از نرم افزار SPSS نمودار توزیع و هیستوگرام آن رسم گردید. برای بررسی نسبت هسته به پوسته از دستگاه توزین حرارتی (TGA) پرکین المر ساخت کشور امریکا با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- تشکیل میکرو/نانوکپسول

برای سنتز کپسول‌ها یک سامانه فازهای ناهمگون تشکیل می‌شود. سامانه با فازهای ناهمگون دارای حداقل دو جزء نامحلول در یکدیگر است که یک فاز پراکنده در فاز دوم (فاز پیوسته) توزیع می‌شود. مواد فعال سطحی نیز برای تثبیت سامانه فازهای ناهمگون مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۹]. برای تغییر اندازه میکروکپسول بایستی به سامانه‌ای دست پیدا کرد که اندازه فاز پراکنده (مایسل) آن قابل کنترل باشد. سامانه کلوییدی مدنظر می‌تواند متاثر از دو حالت باشد؛



شکل ۱: طرحی از راکتور سنتز نانوکپسول ملامین-فرمالدهید-پنتااریتریتول تتراکس

تغییر در کشش سطحی مواد هسته بواسطه اضافه کردن ماده‌ای که سوپرهیدروفوب باشد و ایجاد تنش برشی بالا برای تشکیل مایسل‌های کوچک‌تر. استفاده از انرژی‌های بالای همگن سازی مانند اولتراسونیک یا فشار بالا معمولاً به توزیع اندازه کوچک قطرات منجر می‌شود [۲۰-۲۳]. در شکل ۱ طرحی از چیدمان سنتز برای ایجاد تغییر در اندازه میکروکپسول نشان داده شده‌است.

مینی‌مولسیون‌ها در برابر دو پدیده اصلی ناپایدارکننده، بایستی پایدار باشند. این دو پدیده که می‌تواند منجر به ناپایداری امولسیون شود عبارتست از: پدیده تجمع و بهم آمیختگی (شکل ۲ بالا) و پدیده رسوب‌گذاری استوالد (شکل ۲ پایین) [۲۴، ۲۵].

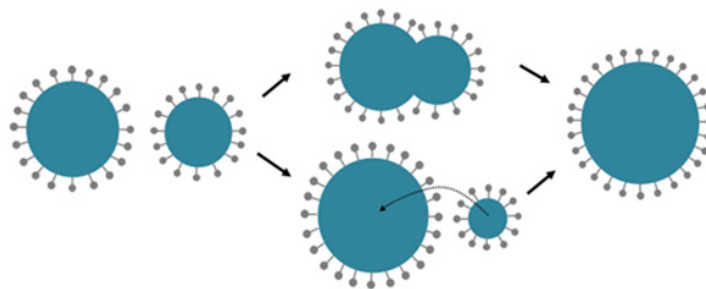
در مینی‌مولسیون، با استفاده از ماده فعال سطحی از طریق ممانعت فضایی و یا ممانعت الکترواستاتیک از بهم آمیختگی و تشکیل مایسل بزرگتر، جلوگیری می‌شود. با توجه به تصاویر و اندازه کپسول‌های بدست آمده، نوع و مقدار مواد فعال سطحی در این پژوهش به درستی انتخاب شده‌است.

برای جلوگیری از رسوب گذاری استوالد در مینی امولسیون‌های مستقیم از عوامل اسمزی سوپرهیدروفوب بطور مثال آلکان‌های با زنجیره‌ی بلند (هگزادکان) استفاده شد. رسوب گذاری استوالد یک نوع فرایند نفوذ است که به علت حلالیت خاصی از فاز پراکنده در فاز پیوسته اتفاق می‌افتد [۲۶]. رسوب‌گذاری استوالد توسط افزودن یک عامل اسمزی به فاز پراکنده محدود می‌شود. نیروی محرکه این فرایند، فشار لاپلاس بالاتر در قطرات کوچک‌تر است [۲۰، ۲۲]:

$$P_L = \frac{2\gamma_{LL}}{r} \quad (1)$$

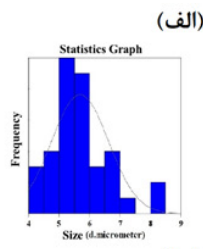
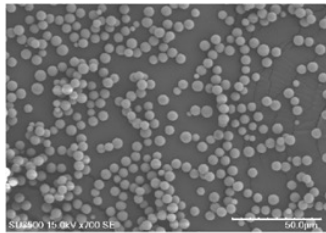
در اینجا  $P_L$  فشار لاپلاس،  $\gamma_{LL}$  کشش سطحی بین دو مایع و  $r$  هم شعاع قطره است.

نقش عامل اسمزی برای ایجاد فشار اسمزی با تعادل فشار لاپلاس به منظور جلوگیری از انتشار فاز پراکنده از قطرات کوچک‌تر به بزرگتر است. به عنوان یک نتیجه، عوامل اسمزی باید دارای حلالیت بسیار کم در فاز پیوسته باشند تا کارایی لازم را داشته باشند. با تغییر روش سنتز با اضافه کردن دو عامل یاد شده، نانوکپسول‌های محرک- پاسخ با موفقیت سنتز شدند. در شکل ۳ تصویر

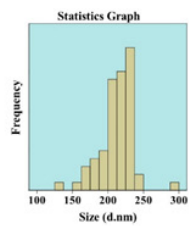
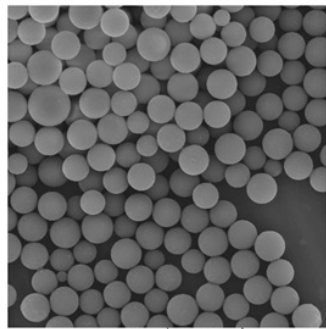


شکل ۲: طرحی از بهم آمیختگی (بالا) و رسوب گذاری استوالد (پایین)

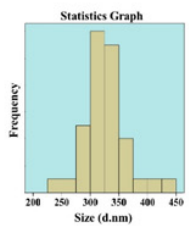
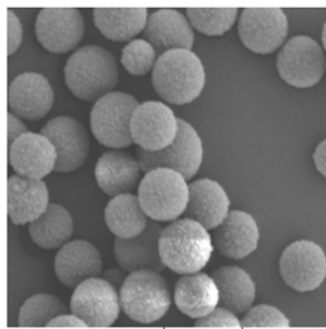
دوم که از مقایسه بین نمودارهای توزین حرارتی بدست می‌آید، درصد کاهش وزن کپسول‌ها قبل تخریب پوخته آن است. در میکرو کپسول‌ها این درصد بیشتر از نانوکپسول‌ها است. این نشان می‌دهد که کوچک مولکول‌های همراه میکرو و نانوکپسول با یکدیگر تفاوت دارد. این کوچک مولکول‌ها می‌تواند شامل آب و اتانول (باقیمانده از مراحل شستشو) و فرمالدهید و یا الیگومرهای واکنش نداده باشد. کاهش وزن بعدی مربوط به تخریب پوخته



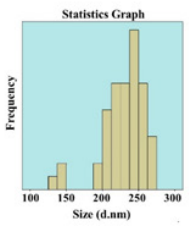
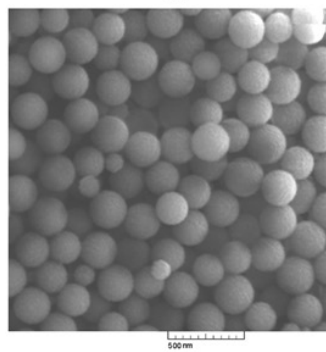
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۳: تصویر میکروکپسول‌های محرک-پاسخ به‌همراه توزین اندازه قطر میکرو/نانوکپسول‌ها؛ الف: میکروکپسول‌های سنتز شده به روش ذکر شده در مرجع؛ ب: نانوکپسول سنتز شده با ۴/۶٪ وزنی پنتا‌تری‌تول تتراکسیس و ۵٪ وزنی هگزادکان؛ ج: نانوکپسول سنتز شده با ۳٪ وزنی پنتا‌تری‌تول تتراکسیس و ۲٪ وزنی هگزادکان؛ د: نانوکپسول سنتز شده با ۳٪ وزنی پنتا‌تری‌تول تتراکسیس و ۵٪ وزنی هگزادکان

میکروسکوپ الکترونی روبشی از میکرو و نانوکپسول‌ها به‌همراه توزین اندازه میکرو/نانوکپسول‌ها آورده شده‌است. در شکل ۳-الف، سنتز طبق مرجع انجام شد. اما در شکل ۳-ب، ج و د از هگزادکان با مقادیر مختلف استفاده شد. همانطور که انتظار می‌رفت مقدار بیشتر هگزادکان موجب کاهش اندازه نانوکپسول‌ها شد. پارامتر دیگری که قابل بررسی است مقدار پنتا‌تری‌تول تتراکسیس است. پنتا‌تری‌تول تتراکسیس در سنتز نقش اساسی در سرعت تشکیل پری-پلیمرها دارد. با افزایش جرم مولکولی پری-پلیمر، پری-پلیمر قسمت هیدروفوب زنجیره افزایش یافته و تمایل به جذب بر روی مایسل دارد و لذا از فاز پیوسته بر روی مایسل رسوب می‌کند. همانطور که مشاهده می‌شود، ریخت شناسی شکل ۳-ب ریخت شناسی کاملاً هموار و شکل ۳-ج و د ناهموار است. با توجه به ریخت‌شناسی‌های بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت مقدار پنتا‌تری‌تول تتراکسیس بخاطر نقش تعیین‌کننده‌اش در سینتیک واکنش، ریخت شناسی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. نکته قابل تامل مقایسه موفولوژی‌های نانوکپسول با میکروکپسول‌های بدست‌آمده در مقاله مرجع است. مقدار بهینه پنتا‌تری‌تول تتراکسیس برای رسیدن به ریخت‌شناسی هموار در میکروکپسول کمتر از نانوکپسول است. نتیجه‌ای که می‌توان گرفت این است که برای کاهش اندازه کپسول، برای رسیدن به ریخت‌شناسی هموار، سینتیک واکنش بایستی تغییر کند.

### ۳-۲- بررسی نسبت هسته به پوسته

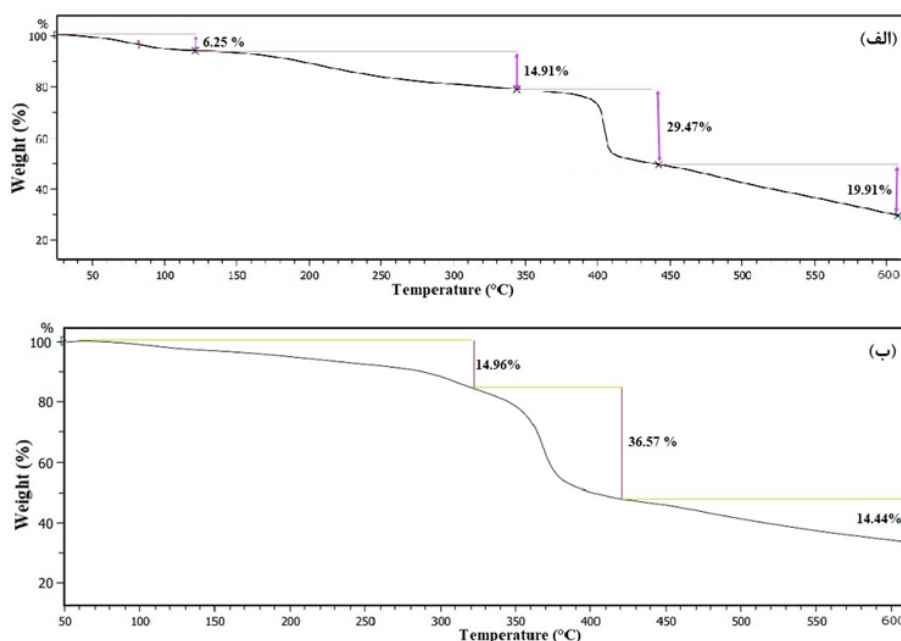
در این قسمت به تأثیر تغییر اندازه کپسول در عملکرد آن پرداخته می‌شود. استفاده از کپسول‌های محرک-پاسخ به عنوان ذخیره‌سازی و رهاسازی به موقع محتوای کپسول‌ها، عملکرد سامانه پوششی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. لذا عملکرد کپسول‌های هوشمند در سرعت پاسخگویی نسبت به سیگنال دریافتی و مقدار رهایش محتوای بارگذاری شده در آن است [۲۸]. با تغییر اندازه کپسول نسبت هسته به پوسته نیز دستخوش تغییر می‌شود. ضخامت پوسته، سینتیک رهایش را تحت تأثیر قرار می‌دهد و مقدار رهایش محتوای کپسول، اثربخشی عملکرد بازدارنده را مشخص می‌کند [۲۹]. به این منظور آنالیز توزین حرارتی بر روی میکرو و نانوکپسول‌ها انجام شد. نتایج حاصل از این آنالیز (شکل ۴) نشان می‌دهد که پایداری حرارتی پوسته نانوکپسول از میکروکپسول کمتر است. دیواره نانوکپسول در دمای (حدوداً) ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد تخریب شده ولی دیواره میکروکپسول در دمای (حدوداً) ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تخریب شده‌است. این در صورتی است که جنس پوسته میکرو و نانوکپسول‌ها یکسان است. نکته

می‌دهد که ضخامت پوسته کپسول کاهش پیدا کرده است. نحوه تخریب پوسته کپسول را نیز می‌توان از روی شیب نمودار توزین حرارتی تفسیر کرد. کاهش وزن در تخریب پوسته میکرو کپسول در مقایسه با نانو کپسول با شیب بیشتری است.

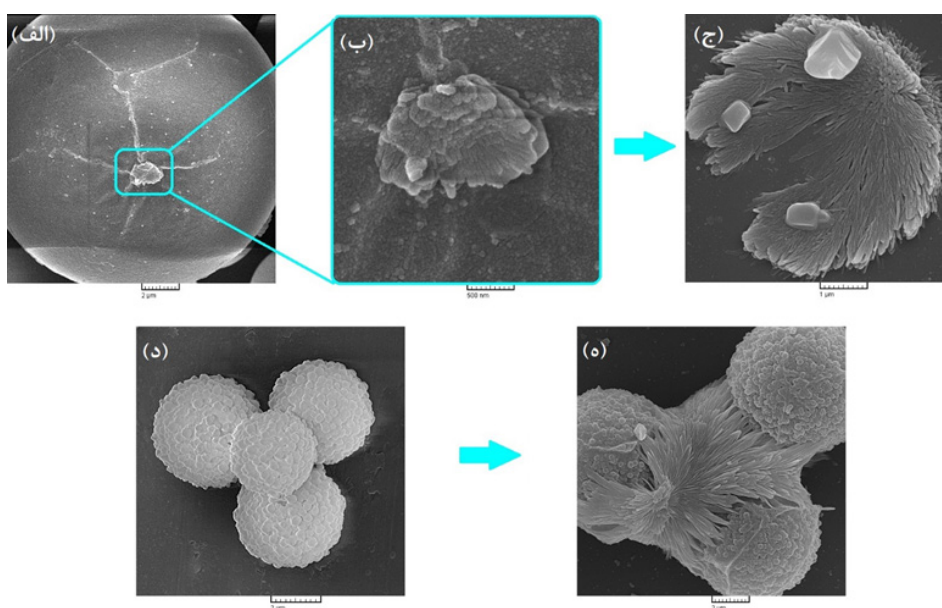
### ۳-۳- رهایش میکرو/ نانو کپسول

تغییر اندازه کپسول‌ها بر روی رفتار رهایش نیز تاثیرگذار است. اهمیت این موضوع در پژوهش‌های محدود و معتبری بررسی

کپسول‌ها می‌شود و نمایانگر مقدار محتوای داخل کپسول‌ها است. در میکرو کپسول این کاهش وزن (حدود) ۳۰ درصد و در نانو کپسول ۳۶/۵ درصد است. نسبت هسته به پوسته نانو کپسول بیشتر از میکرو کپسول است و در نهایت در دمای (حدود) ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، باقیمانده میکرو کپسول ۱۹/۹ درصد وزنی و ۱۴/۴ درصد وزنی است که مربوط به پوسته تخریب شده است. نتیجه این بررسی تطبیقی این است که با کاهش اندازه کپسول‌ها، نسبت هسته به پوسته افزایش می‌یابد. کاهش پایداری حرارتی نیز نشان



شکل ۴: نمودار توزین حرارتی با سرعت ۱۰ °C/min: الف: میکرو کپسول فرمالدهید پنتا ریتول، ب: نانو کپسول ملامین فرمالدهید پنتا ریتول تراکیس



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی که رفتار رهایش میکرو کپسول را نمایش می‌دهد. الف: میکرو کپسول با ریخت شناسی هموار. ب: قرار گرفتن میکرو کپسول در محیط قلیایی و شروع تخریب دیواره کپسول. ج: تخریب کامل میکرو کپسول و رهایش هسته آن. د: میکرو کپسول با ریخت شناسی متخلخل. ه: قرار گرفتن میکرو کپسول در محیط قلیایی و رهایش هسته آن.

## ۵- مراجع

- [1] Zheludkevich, M., et al., Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. *Corrosion Science*, 2010. 52(2): p. 602-611.
- [2] Nguyen, T., Mathematical model for the cathodic blistering of organic coatings on steel immersed in electrolytes. *J. Protect. Coat. Linings*, 1991. 63: p. 43.
- [3] Zheludkevich, M., J. Tedim, and M. Ferreira, "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta*, 2012. 82: p. 314-323.
- [4] Motornov, M., et al., Stimuli-responsive nanoparticles, nanogels and capsules for integrated multifunctional intelligent systems. *Progress in polymer science*, 2010. 35(1-2): p. 174-211.
- [5] Wei, H., et al., Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. 3(2): p. 469-480.
- [6] Liu, Y., et al., Effect of ginger extract as green inhibitor on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions. *Journal of cleaner production*, 2019. 214: p. 298-307.
- [7] Sanaei, Z., et al., Use of Rosa canina fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2019. 69: p. 18-31.
- [8] Onyechu, I.B., et al., Green corrosion inhibitor for oilfield application I: Electrochemical assessment of 2-(2-pyridyl) benzimidazole for API X60 Steel under sweet environment in NACE brine ID196. *Corrosion Science*, 2019. 150: p. 183-193.
- [9] Shi, X. and N. Dalal, Generation of hydroxyl radical by chromate in biologically relevant systems: role of Cr (V) complexes versus tetraperoxochromate (V). *Environmental health perspectives*, 1994. 102(suppl 3): p. 231-236.
- [10] Sinko, J., Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. *Progress in organic coatings*, 2001. 42(3-4): p. 267-282.
- [11] Amstad, E., *Capsules: Their Past and Opportunities for Their Future*. 2017, ACS Publications.
- [12] Wang, J.P., et al., Smart-Sensing Polymer Coatings with Autonomously Reporting Corrosion Dynamics of Self-Healing Systems. *Advanced Materials Interfaces*, 2019. 6(10): p. 1900055.
- [13] Matsuda, T., et al., Release behavior of pH sensitive microcapsules containing corrosion inhibitor. *Progress in Organic Coatings*, 2019. 132: p. 9-14.
- [14] Lavelli, V. and P.S. Harsha, Microencapsulation of grape skin phenolics for pH controlled release of antiglycation agents. *Food Research International*, 2019. 119: p. 822-828.
- [15] Yeganeh, M. and T.A. Nguyen, Mini Review ISSN: 2455-183X *Methods for Corrosion Protection of Metals at the Nanoscale*. 2019.
- [16] Ulaeto, S.B., et al., Smart Coatings, in *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*. 2019, Elsevier. p. 341-372.

شده‌است. بطور مثال شلگل و همکاران [۳۰] در پژوهشی بر روی نانوکپسول‌های پلیمری (پلی‌یورا و پلی‌فسفونات) و رفتار رهایش آن با تغییر کربستالینیتی پوسته کپسول پرداخته است. در این پژوهش با افزایش ضخامت پوسته کپسول، بلورینگی پوسته افزایش می‌یابد. وانگ و همکاران [۳۱] نانوکپسول‌هایی با بلورهای منفرد پلی(L-لاکتیک اسید) از طریق پارامترهای فرآیندی مینی‌امولسیون تهیه کردند. همانطور که انتظار می‌رفت، درجه تبلور با اندازه نانو کپسول کاهش یافت. همانطور که در این کار از نتایج آنالیز توزین حرارتی بدست آمد، با کاهش اندازه کپسول ضخامت پوسته کپسول نیز تغییر پیدا کرد. تغییر ضخامت کپسول نقش مهمی در سرعت رهایش کپسول دارد. لذا سرعت تخریب و رهایش با کاهش اندازه کپسول، افزایش می‌یابد. عامل دیگری که نقش مهمی در رفتار رهایش کپسول دارد، ریخت‌شناسی میکرو/نانوکپسول است. وانگ و همکاران [۳۱] نیز ریخت‌شناسی نانوکپسول‌های پلی(L-لاکتیک اسید) را بررسی کردند. هر چه پوسته متخلخل باشد، درجه بلورینگی کمتر و در نتیجه نفوذپذیری بیشتر و مقاومت مکانیکی کمتر است. همانطور که در شکل ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، نانوکپسول ریخت‌شناسی متخلخل دارد. انتظار می‌رود تخریب این کپسول‌ها در محیط قلیایی سریع‌تر اتفاق بیفتد و در نتیجه سرعت رهایش بالاتر باشد. در شکل ۵ تفاوت در رهایش از میکروکپسول با ریخت‌شناسی هموار و متخلخل نشان داده شده‌است. دو میکروکپسول با ریخت‌شناسی‌های هموار و متخلخل در محیط قلیایی قرار گرفتند و نحوه رهایش آن نشان داده شده‌است.

## ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تمرکز بر روی دو پارامتر اثرگذار بر روی اندازه کپسول‌های مالین-فرمالدهید-پنتاآریتريتول تتراکس بود. این دو پارامتر عبارتند از تغییر در کشش سطحی مواد هسته بواسطه اضافه کردن ماده‌ای که سوپرهیدروفوب باشد و ایجاد تنش برشی بالا برای تشکیل مایسل‌های کوچک‌تر. استفاده از آلکان با زنجیره بلند (دکان) باعث جلوگیری از پدیده رسوب‌گذاری استوالد شد. از آنجا که ضخامت پوسته، سینتیک رهایش را تحت تاثیر قرار می‌دهد آنالیز توزین حرارتی بر روی میکرو و نانوکپسول‌ها انجام شد. نتایج حاصل از این آنالیز نشان داد که پایداری حرارتی پوسته نانوکپسول از میکروکپسول کمتر و با کاهش اندازه کپسول‌ها، نسبت هسته به پوسته افزایش می‌یابد. تغییر ضخامت کپسول نقش مهمی در سرعت رهایش کپسول دارد. سرعت تخریب و رهایش با کاهش اندازه کپسول، افزایش می‌یابد.

- [17] Santos, L.R., C.E. Marino, and I.C. Riegel-Vidotti, Silica/chitosan hybrid particles for smart release of the corrosion inhibitor benzotriazole. *European Polymer Journal*, 2019. 115: p. 86-98.
- [18] Alizadeh, M. and A.A. Sarabi, pH-Responsive MFPTT microcapsules containing dimethyl sulfoxide: Preparation, characterization and tuning the release behavior of microcapsule contents. *Progress in Organic Coatings*, 2019. 134: p. 78-90.
- [19] Lagaly, G., O. Schulz, and R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. 2013: Springer-Verlag.
- [20] Ugelstad, J., M. El-Aasser, and J. Vanderhoff, Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1973. 11(8): p. 503-513.
- [21] Landfester, K., et al., Evidence for the preservation of the particle identity in miniemulsion polymerization. *Macromolecular rapid communications*, 1999. 20(2): p. 81-84.
- [22] Landfester, K., Polyreactions in miniemulsions. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001. 22(12): p. 896-936.
- [23] Schramm, L. and F. Emulsions, *Suspensions: Fundamentals and Applications*. Saskatoon: Wiley, 2005.
- [24] Berg, J., D. Sundberg, and B. Kronberg, Microencapsulation of emulsified oil droplets by in-situ vinyl polymerization. *Journal of microencapsulation*, 1989. 6(3): p. 327-337.
- [25] Torza, S. and S. Mason, Three-phase interactions in shear and electrical fields. *Journal of colloid and interface science*, 1970. 33(1): p. 67-83.
- [26] Blaiszik, B., N.R. Sottos, and S.R. White, Nanocapsules for self-healing materials. *Composites Science and Technology*, 2008. 68(3-4): p. 978-986.
- [27] Fickert, J., *Nanocapsules for self-healing materials*. 2013, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- [28] Sun, Z., et al., A general strategy for one-step fabrication of biocompatible microcapsules with controlled active release. *Chinese Chemical Letters*, 2019.
- [29] Paret, N., et al., Developing Multi Stimuli-Responsive Core/Shell Microcapsules to Control the Release of Volatile Compounds. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019. 304(3): p. 1800599.
- [30] Schlegel, I., et al., Crystallinity tunes permeability of polymer nanocapsules. *Macromolecules*, 2017. 50(12): p. 4725-4732.
- [31] Wang, L., et al., Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly (lactic acid) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, 1998. 59(1-3): p. 161-168.