

مروری بر روش‌های کپسوله کردن مواد و بررسی ریزکپسول‌های با دیواره پلی‌متیل متاکریلات

فاطمه آهنگران^۱، مهران حیاتی^۲، امیرحسین نوارچیان^{۳*}، کریم اسماعیل پور^۴

۱- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

۲- استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

۳- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه اصفهان

۴- استادیار شیمی آلی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۷/۲۶

پیام‌نگار: navarchian@eng.ui.ac.ir

چکیده

کپسوله کردن مواد فناوری جدیدی است که در زمینه‌های مختلف، از جمله دارورسانی، صنایع رنگ، کشاورزی و بسیاری خودترمیم شونده کاربردهای فراوانی دارد. پلی‌متیل متاکریلات^۱ (PMMA) از جمله بسیاری است که به عنوان دیواره ریزکپسول‌ها استفاده می‌شود. روش عمده در کپسوله کردن مواد مایع با پوسته PMMA روش تبخیر حلال از امولسیون دوتایی آب-روغن-آب است. در این پژوهش، ابتدا روش‌های کپسوله کردن مواد مایع با پوسته بسیاری بیان شده و سپس پژوهش‌های انجام شده در زمینه عوامل موثر بر تهیه ریزکپسول‌ها با دیواره PMMA مرور خواهد شد.

کلیدواژه‌ها: کپسوله کردن، خودترمیم‌شونده، پلی‌متیل متاکریلات، ریزکپسول

۱. مقدمه

نانوکپسول برای تأکید بر کپسول‌هایی با ابعاد ۱۰ nm تا ۱۰۰۰ nm می‌باشند، به کار می‌رود [۱]. همچنین، میکروکپسول‌های تجاری عموماً دارای قطری در محدوده ۳ μm تا ۸۰۰ μm و محتوی ماده هسته به میزان ۹۰-۱۰ درصد وزنی است.

میکروکپسوله کردن مواد عمدتاً به منظور ممانعت از وقوع واکنش شیمیایی بین ماده فعال و محیط (پرتو فرابنفش، اکسیژن و رطوبت)، جلوگیری از عوارض جانبی ماده فعال، طولانی شدن مدت زمان ذخیره‌سازی ماده فعال، سهولت بکارگیری از طریق جامد کردن هسته مایع و انتشار کنترل شده مواد انجام می‌گیرد [۲-۴].

ریزکپسول‌ها ذرات کوچکی با یک پوسته جامد از جنس بسیار یا مواد معدنی حاوی قطره‌ای از مایع یا گاز به عنوان ماده هسته هستند. پژوهش در زمینه میکرو- و نانوکپسول‌ها در حدود سال ۱۹۵۰ میلادی آغاز شده است و در سال‌های ۱۹۷۰ میلادی شتابان گسترش یافته است. طی سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای در زمینه کپسوله کردن مواد، در زمینه علوم زیستی، شیمی، زیست فناوری، داروسازی و مهندسی انجام شده است. اصطلاح

* اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی
1. Polymethyl Methacrylate (PMMA)

روش‌ها و عوامل موثر بر کپسوله کردن مواد با تأکید بر سامانه‌های با دیواره PMMA مرور شود.

۲. روش‌های کپسوله کردن مواد

کپسوله کردن مواد را می‌توان به روش‌های مختلفی انجام داد و انتخاب روش به توانایی مشارکت دادن مواد در کپسول‌ها بستگی دارد. مواد هسته ممکن است دارای فاز آبی، آلی و یا معدنی باشند و روش کپسوله کردن این هسته‌ها از شکل کروی یا بیضوی کپسول‌ها متأثر است [۲۰]. شکل نهایی کپسول ناشی از شکل قطرات مایع موجود در امولسیون است، که شکل قطرات نیز به نوبه خود به گرانروی، کشش سطحی مایع هسته، و نوع عامل امولسیون‌ساز به کار رفته برای پایدارسازی قطرات بستگی دارد. روش‌های فیزیکی - شیمیایی مختلفی برای ریزکپسوله کردن مواد در دسترس است که می‌توان به روش‌های بسپارش درجا، بسپارش امولسیونی، تجمع لایه - لایه چندالکترولیتی، توده‌آبی، و جدایش فاز درونی اشاره کرد. علاوه بر روش‌های تهیه ریزکپسول، برخی روش‌های دیگر به طور خاص برای تهیه نانو کپسول به کار می‌روند که می‌توان روش امولسیون - نفوذ، نانو رسوب‌دهی، امولسیون دو تایی، امولسیون - توده، بسپار - پوشش، تجمع لایه - لایه و نیز تبخیر حلال را نام برد [۲۱]. در اینجا، به اختصار برخی از روش‌های کپسوله کردن مواد هسته را شرح می‌دهیم.

۲.۱ روش بسپارش درجا^۱

در این روش، دو مایع امتزاج‌ناپذیر مانند آب و حلال‌های آلی به کار می‌روند و تمامی مواد تشکیل دهنده پیوسته در یک فاز (فاز پیوسته یا فاز پراکنده‌کننده) حضور دارند که با پیشرفت واکنش الیگومرها و زنجیرهای بلندتر بسپاری در فصل مشترک روغن - آب رسوب می‌کنند و به تشکیل پیوسته می‌انجامند [۲۲] (شکل (۱)). روش بسپارش درجا به روش بسپارش بین سطحی بسیار شبیه است. از مشخصه‌های مهم روش بسپارش درجا این است که هیچ واکنش‌گری در ماده هسته وجود ندارد و تمام واکنش‌های بسپارش در فاز پیوسته رخ می‌دهند. در حالی که، در روش بسپارش بین سطحی دو فاز پیوسته و پراکنده شده در واکنش‌های بسپارش و

به عنوان مثال، انتشار کنترل شده یک عامل دارویی فعال می‌تواند میانگینی از دارو را در مدت زمانی طولانی‌تر (مثلاً، روزانه یک دوز) فراهم آورد [۲]. این ویژگی را می‌توان در عملیات کشاورزی و صنایع رنگ نیز به کار برد. مثلاً، انتشار آفت‌کش ممکن است به زمانی معادل چند ماه نیاز داشته باشد [۲]. میکروکپسول‌ها همچنین می‌توانند برای پوشاندن طعم تلخ ماده فعال در مواد غذایی و دارویی به کار روند [۵]. همچنین، ترکیبات کپسوله شده به طور گسترده‌ای در تهیه کاغذهای کپی بدون کربن، جوهر الکترونیک، چسب‌ها، لوازم آرایشی، حشره‌کش‌ها، اجزای روغن‌ها، واکس‌ها، رنگدانه‌ها و آنزیم‌ها به کار می‌روند [۶].

برای کپسوله کردن مواد هسته، می‌توان از ترکیبات مختلف به عنوان پیوسته کپسول بهره گرفت. مهم‌ترین عواملی که در انتخاب جنس پیوسته کپسول در نظر گرفته می‌شوند، نوع ماده هسته و کاربرد آن پس از کپسوله شدن می‌باشند [۷]. از جمله ترکیبات بسپاری و معدنی که به عنوان پیوسته در تهیه کپسول‌ها به کار می‌روند، می‌توان پلی‌استایرن [۸]، پلی‌یورتان‌ها [۹]، پلی‌ملامین - فرمالدهید [۱۰، ۱۱]، پلی‌اوره - فرمالدهید [۱۲، ۱۳]، پلی‌متیل متاکریلات‌ها [۱۴، ۱۵]، سیلیکا [۱۶]، دی‌اکسید تیتانیوم [۱۷] و بسیاری ترکیبات دیگر را برشمرد.

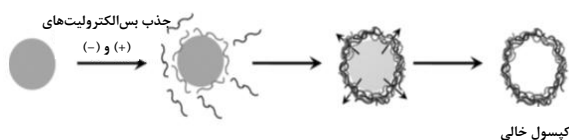
PMMA بسپاری گرم‌نرم است که از تکپار متیل متاکریلات به روش‌های بسپارش امولسیونی، بسپارش رادیکالی محلولی و نیز بسپارش توده‌آبی قابل تهیه است. این بسپار بی‌شکل ($T_g = 105^\circ C$) دارای خواص مطلوبی نظیر استحکام مکانیکی، سازگاری زیستی، غیر سمی بودن و مقاومت شیمیایی مطلوب است [۱۸ و ۱۹]. PMMA در آب نامحلول و در حلال‌های آلی مانند بنزن، استن، دی‌کلرومتان، تتراهیدروفوران، کلروفرم، اتیل استات و تولوئن محلول است. PMMA یکی از بسپارهای مناسب برای کپسوله کردن مواد هسته در کاربردهای مختلف، از جمله دارورسانی، نساجی، مواد تغییردهنده فاز و بسپارهای خودترمیم‌شونده به‌شمار می‌آید.

با توجه به این که در زمینه کپسوله کردن مواد از جمله تهیه ریزکپسول‌ها با دیواره PMMA، کاربردهای جدیدی، بخصوص در سامانه‌های خودترمیم‌شونده در کشور یافته شده است، و مقاله یا گزارش جامعی که به بررسی پژوهش‌های انجام شده در این زمینه بپردازد در دسترس نیست، در تحقیق حاضر تلاش شده است

1. In-situ Polymerization

۲.۳ روش تجمع لایه-لایه^۲

تهیه کپسول‌هایی با پوسته خارجی متشکل از بس‌الکترولیت‌ها، از طریق روش تجمع لایه-لایه امکان‌پذیر است [۲۹-۲۷]. این روش بر اساس خودتجمعی بس‌الکترولیت‌های دارای بار مخالف است که به تشکیل لایه‌های متوالی بس‌انیون‌ها و بس‌کاتیون‌های جذب شده منجر می‌شود. از آنجایی که نفوذپذیری دیواره پوسته تشکیل شده بالا است، هسته کپسول به راحتی می‌تواند با محلول خارجی مبادله شود (شکل (۳)). ترکیباتی از جمله پلی‌استایرن [۳۰]، سیلیکا [۳۱]، یا ملامین-فرمالدهید [۳۲]، به عنوان هسته‌های فدا شونده به کار گرفته شده‌اند. پلی دی آلایل دی متیل آمونیوم کلراید یا پلی آلایل آمین هیدروکلراید به عنوان اجزای کاتیونی و نمک سدیم پلی آکرلیک اسید یا نمک سدیم پلی استایرن سولفات به عنوان اجزای آنیونی عمل می‌کند که به عنوان بس‌الکترولیت قابل استفاده‌اند [۳۳ و ۳۴].

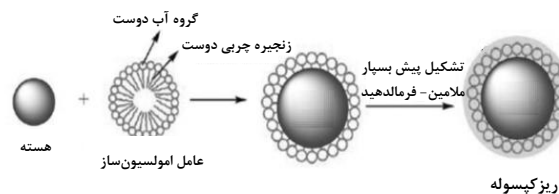


شکل ۳. مراحل تشکیل پوسته کپسول در روش تجمع لایه-لایه.

۲.۴ روش توده‌ای^۳

در این روش ماده هسته را، که معمولاً ماده‌ای روغنی است، در یک محلول بسپاری (محلول آبی بسپار کاتیونی مانند ژلاتین) پراکنده می‌کنند. سپس در حضور بسپار دوم (محلول آبی بسپار آنیونی مانند صمغ عربی)، پوسته‌ی اطراف هسته از ته نشینی توده کمپلکسی، شامل دو بسپار با بار مخالف خنثی شده در یک محلول آبی، تشکیل می‌شود [۳۵، ۳۶]. فاز روغنی شامل یک بسپار و فاز آبی شامل یک بسپار با بار مخالف است. جذب یک بسپار توسط بسپار دیگر موجب تشکیل توده می‌شود، به طوری که توده به فصل مشترک فاز آبی/آلی مهاجرت می‌کنند و پوسته تشکیل می‌شود (شکل (۴)). روش توده‌ای برای کپسوله کردن روغن‌های معطر، بلورهای مایع، رنگ‌ها یا جوهرها به کار می‌رود.

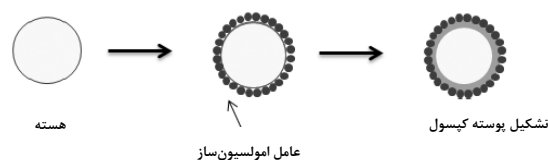
تشکیل پوسته مشارکت دارند [۲۳]. پایداری شیمیایی و استحکام مکانیکی خوب اوره-فرمالدهید و ملامین-فرمالدهید موجب شده است این ترکیبات به طور گسترده به عنوان مواد تشکیل دهنده پوسته کپسول با روش بسپارش درجا به کار روند.



شکل ۱. مراحل تشکیل پوسته کپسول در روش بسپارش درجا.

۲.۲ روش بسپارش امولسیونی^۱

بسیاری از کپسول‌ها از طریق بسپارش واحدهای تکپار در فصل مشترک فاز آبی/آلی قطرات موجود در امولسیون تهیه می‌شوند [۲۶-۲۴]. فاز پراکنده شده امولسیون به صورت قطرات ریز در داخل فاز پیوسته پراکنده می‌شوند و یک مخلوط ناهمگن از قطرات ریز پراکنده شده تشکیل می‌شود که این قطرات هسته کپسول‌ها را تشکیل می‌دهند. تشکیل بسپار در فصل مشترک فاز آبی/آلی پوسته کپسول را ایجاد می‌کند (شکل (۲)). در این روش ممکن است بسپارها از واکنش‌های تراکمی مانند واکنش آمین‌ها با آلدهیدها، کلرید اسیدها، یا ایزوسیانات‌ها یا واکنش‌های بسپارش تکپارهایی مانند مشتقات استایرن به صورت درجا تشکیل شوند. امولسیون‌ها بر اساس پایداری و اندازه قطرات به ماکرو-، میکرو- و مینی امولسیون‌ها دسته بندی می‌شوند. پایداری امولسیون‌ها به شدت تابع امتزاج‌پذیری مواد آلی و آبی و کشش سطحی مایع هسته است.

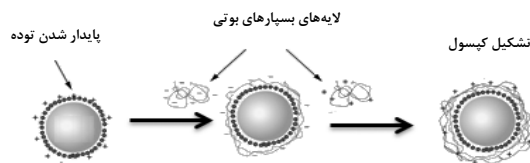


شکل ۲. مراحل تشکیل پوسته کپسول در روش بسپارش امولسیونی.

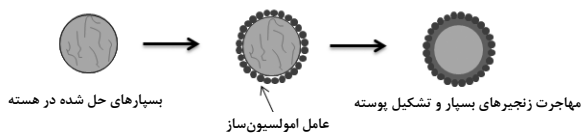
2. Layer-by-Layer Assembly
3. Coacervation

1. Emulsification Polymerization

این روش برای تهیه کپسول‌هایی با جنس دیواره پلی‌استایرن [۳۷]، پلی‌متیل متاکریلات [۱۸]، پلی‌تتراهیدروفوران [۳۸]، مناسب است. این روش در حالی که بسیار مورد نظر در هسته قابل حل باشد یا این که در حلال فرار نامحلول باشد، عملی نیست.



شکل ۴. مراحل تشکیل پوسته کپسول به روش توده‌ای.



شکل ۵. مراحل تشکیل پوسته کپسول در روش جدایش فاز داخلی.

در ادامه، روش‌های میکروکپسوله کردن مواد هسته در جدول (۱)، با هم مقایسه شده‌اند.

جدول ۱. مقایسه روش‌های میکروکپسوله کردن مواد [۳۹].

معایب	مزایا	شکل‌شناسی کپسول	روش
۱. امکان کپسوله کردن هسته‌های خاصی به دلیل حساسیت شدید فرایند به قطبیت ماده هسته و بسیار پوسته	۱. ایجاد دیواره‌های محکم، فشرده و ترد ۲. سهولت تهیه میکروکپسول‌ها		بسیار درجا
۱. دشوار بودن کپسوله کردن هسته‌های آبی ۲. عامل امولسیون‌ساز و بسیار خاص ۳. گستره توزیع اندازه وسیع ۴. توانایی یکبار بارگیری هسته	۱. ایجاد دیواره‌هایی با استحکام بالا ۲. ایجاد دیواره‌های ضخیم ۳. گستره توزیع اندازه کپسول محدود ۴. مقیاس تهیه بزرگ		بسیار امولسیون
۱. دشواری تهیه کپسول‌ها ۲. استحکام ساختاری ضعیف دیواره ۳. دشوار بودن جداسازی کپسول‌ها در هنگام خشک شدن ۴. نیازمندی برخی هسته‌ها به اسید قوی در مراحل تهیه میکروکپسول	۱. سازگار با هسته‌های آبی یا آلی ۲. سهولت حضور آغازگر ۳. امکان بارگیری مجدد هسته ۴. گستره توزیع اندازه کپسول محدود		تجمع لایه-لایه
۱. نیاز به هسته‌های چربی دوست ۲. استحکام کم دیواره هسته ۳. کند بودن سرعت تشکیل دیواره ۴. امکان یکبار بارگیری هسته ۵. گستره توزیع اندازه کپسول وسیع	۱. تهیه آسان کپسول‌ها ۲. سهولت استفاده در کاربردهای زمان رهاسازی و رهاسازی حرارتی		توده‌ای
۱. محدودیت قابلیت رهاسازی ۲. نیاز به هسته‌های چربی دوست ۳. امکان یکبار بارگیری هسته ۴. گستره توزیع اندازه کپسول وسیع ۵. محدودیت ترکیبات بسیار هسته/پوسته محدود	۱. دیواره‌های دارای استحکام بالا ۲. قابل استفاده برای بسیار غنی از کرین ۳. مناسب برای رهاسازی حرارتی		جدایش فاز داخلی

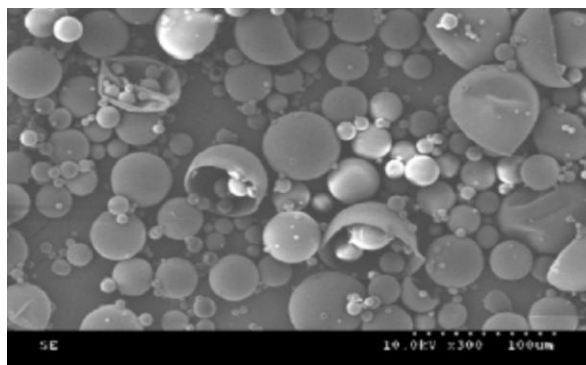
1. Internal Phase Separation

۳. بررسی عوامل موثر بر کپسوله کردن مواد

خواص، اندازه و شکل‌شناسی کپسول‌ها از طریق نسبت وزنی ماده هسته به ماده پوسته، سرعت اختلاط، دمای فرایند کپسوله کردن، نوع و غلظت عامل‌امولسیون‌ساز، تحت تاثیر قرار می‌گیرد. در این بخش به بررسی عوامل موثر بر فرایند کپسوله کردن مواد می‌پردازیم.

۳.۱ اثر نسبت وزنی ماده هسته به ماده پوسته

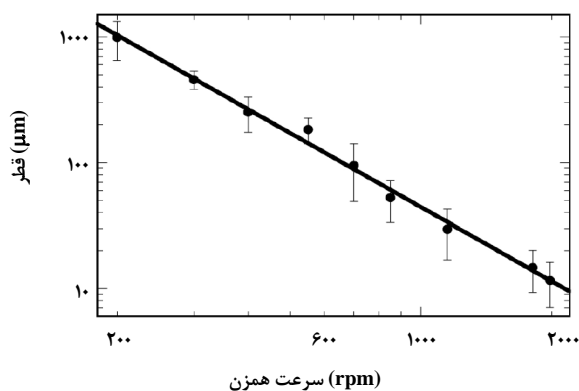
نسبت وزنی هسته به پوسته یکی از عوامل نامربوط به اندازه و گستره توزیع اندازه کپسول‌هاست، به طوری که اندازه قطره هسته در امولسیون حاصل از نیروی برشی قوی پروانه (اختلاط مکانیکی)، تحت تاثیر جریان سیال نیست [۴۰، ۴۱]. در فرایند کپسوله کردن اپوکسی با PMMA مشاهده شده است در نسبت وزنی بالای هسته به پوسته (۶:۱) تعدادی از کپسول‌ها پاره و یا منقبض شده اند (شکل (۶)).



شکل ۶. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی میکروکپسول‌های اپوکسی/PMMA حاصل از نسبت وزنی هسته به پوسته ۶:۱ [۴۲].

۳.۳ اثر سرعت اختلاط امولسیون

گستره توزیع اندازه کپسول‌ها با تغییرات سرعت اختلاط تعیین می‌شود، به طوری که سایر پارامترهای موثر بر اندازه کپسول ثابت باشند با افزایش سرعت اختلاط متوسط قطر کپسول‌ها کاهش می‌یابد و گستره توزیع اندازه آنها محدودتر می‌شود. علت چنین مشاهداتی به این دلیل است که سرعت اختلاط، تعادل بین نیروهای برشی و نیروهای کشش بین سطحی قطرات روغنی مجزا را کنترل می‌کند [۹، ۲۵ و ۴۲]. در سرعت اختلاط کم، نیروی کشش بین سطحی چیره و اندازه قطرات نسبتاً بزرگ می‌شود. در حالی که، در اختلاط سریع، نیروی برشی قوی به ایجاد قطرات کوچکتر می‌انجامد [۴۲]. بر اساس مطالعات انجام شده توسط براون و همکارانش، میکروکپسول‌های دی‌سیکلوپنتادی‌ان با دیواره اوره-فرمالدهید با متوسط قطر $10\ \mu\text{m}$ تا $1000\ \mu\text{m}$ با اختلاط مکانیکی با سرعت $200\ \text{rpm}$ تا $2000\ \text{rpm}$ قابل تهیه‌اند (شکل (۷)) [۲۵].



شکل ۷. نمودار متوسط قطر میکروکپسول‌ها دی‌سیکلوپنتادی‌ان با دیواره اوره-فرمالدهید در برابر سرعت اختلاط [۲۵].

۳.۴ اثر نوع و غلظت عامل‌امولسیون‌ساز

بسپارش مینی‌امولسیون، یک روش تک مرحله‌ای برای تهیه نانوکپسول‌هاست [۴۴]. این فرایند به دلایل اختلاف کشش سطحی و وقوع فرایند جدایش فاز طی بسپارش انجام می‌شود [۴۵]. در یک امولسیون، عوامل امولسیون‌ساز مرسوم به طور فیزیکی در سطح ذرات بسپار جذب می‌شوند، در حالی که عوامل امولسیون‌ساز بسپار شونده در واکنش‌های شیمیایی بسپارش دخالت می‌کنند و می‌توانند برای همیشه به ذرات بسپار متصل شوند و پایداری

۳.۲ اثر دمای فرایند کپسوله کردن

سرعت تبخیر حلال در طول فرایند تهیه کپسول‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد و افزایش دما به طور مستقیم بر شکل‌شناسی کپسول‌ها تاثیر می‌گذارد. با افزایش دما، میزان تخلخل پوسته به دلیل تبخیر حلال‌هایی با نقطه جوش کم، نظیر دی‌کلرومتان افزایش می‌یابد. باید گفت که افزایش دمای فرایند متوسط قطر کپسول‌ها را به دلیل کاهش گرانیروی امولسیون افزایش می‌دهد [۴۲].

نیز شیمیایی، به طور کلی شامل دو مرحله‌اند. در ابتدا، امولسیون تهیه و سپس کپسوله شدن انجام می‌شود. استفاده از امواج فراصوتی، روشی منحصر به فرد است که امکان می‌دهد یکپارچگی این مراحل تنها در یک مرحله صورت گیرد. به کارگیری امواج فراصوتی موجب پراکنده شدن نانوکپسول‌های پایدار می‌شود، به طوری که اندازه کپسول‌ها طی مراحل ذخیره‌سازی در دمای محیط، پس از گذشت مدت زمان طولانی به میزان ناچیز تغییر خواهد کرد [۵۲]. اخیراً، بلازیک و همکارانش با استفاده از امواج فراصوتی، تهیه کپسول‌های اپوکسی با پوسته اوره- فرمالدهید را با متوسط قطر زیر میکرون (نانومتر) اصلاح کردند [۵۳]. همچنین، در پژوهشی که توسط حاتمی و همکارانش انجام شد، نانوکپسول‌های اوره- فرمالدهید حاوی روغن، با به کارگیری امواج فراصوتی تهیه شد. در این پژوهش، از انرژی امواج فراصوت برای کوچک کردن میکروکپسول‌ها و کاهش اندازه آنها به زیر $1\ \mu\text{m}$ استفاده شد. در حقیقت، انرژی امواج فراصوتی قطرات روغن را به قطرات کوچکتری می‌شکند و سطح کروی کوچکتری را برای بسپارش اوره و فرمالدهید فراهم می‌آورد. بنابراین، امواج فراصوتی برای کاهش مقیاس اندازه کپسول‌ها از میکرومتر به نانومتر مفید است [۵۴].

۴. روش‌های تهیه ریزکپسول‌های PMMA

در ادامه، روش‌های تهیه میکرو- و نانوکپسول‌های حاوی ماده هسته را مرور خواهیم کرد که به منظور کاربرد در زمینه‌های مختلف تهیه شده‌اند. در جدول (۲)، خلاصه‌ای از روش‌های کپسوله کردن مواد هسته با دیواره PMMA در اندازه‌های میکرو و نانو درج شده است. مطالعه پژوهش‌های انجام شده در زمینه کپسوله کردن مواد با PMMA نشان می‌دهد که روش تبخیر حلال به دلیل سهولت به کارگیری، روشی پرکاربرد است. روش تبخیر حلال امکان کپسوله کردن ترکیبات فعالی را فراهم می‌آورد که در زمینه‌های مختلف کاربرد دارند؛ در این روش، اغلب حلال‌های فرار نظیر حلال‌های کلردار به کار گرفته می‌شوند. به منظور کپسوله کردن مواد با روش تبخیر حلال، ماده هسته (ترکیبات فعال چربی دوست) به همراه PMMA یا تکپار MMA در حلال فرار مورد نظر (معمولاً دی کلرومتان مورد استفاده قرار می‌گیرد) حل، و سپس با تهیه امولسیون دوتایی آب- روغن- آب در حضور عامل امولسیون‌ساز و کمک عامل امولسیون‌ساز مناسب، قطرات امولسیون در ابعاد

امولسیون را بهبود بخشند [۴۸-۴۶]. حضور عامل امولسیون‌ساز می‌تواند پایداری لازم را برای جلوگیری از تجمع قطرات امولسیون شده را فراهم آورد. با افزایش غلظت عامل امولسیون‌ساز، متوسط قطر کپسول‌ها کاهش می‌یابد و گستره توزیع اندازه ذرات محدودتر می‌شود [۴۹].

۳. اثر کمک عامل امولسیون‌ساز

کاربرد ترکیبات عامل امولسیون‌ساز و کمک عامل امولسیون‌ساز در بسپارش مینی‌امولسیونی (تشکیل قطرات امولسیونی با اندازه قطر بین $50-500\ \text{nm}$) اهمیت دارد. کمک عامل‌های امولسیون‌ساز وجه تمایز بین بسپارش مینی‌امولسیونی و بسپارش امولسیونی مرسوم به شمار می‌آیند که به عامل امولسیون‌ساز برای پایدارسازی قطرات تکپار کمک می‌کنند و موجب وقوع عمل بسپارش در قطرات مینی‌امولسیون می‌شوند. کمک عامل امولسیون‌ساز در فصل مشترک قطرات تکپار و عامل امولسیون‌ساز قرار می‌گیرد و از مهاجرت تکپارها از قطرات کوچکتر به قطرات بزرگتر جلوگیری می‌کند. همچنین، قطرات تکپار پایدارتر می‌شوند و این قطرات مراکز اصلی بسپارش مینی‌امولسیونی را تشکیل می‌دهند. افزایش غلظت کمک عامل امولسیون‌ساز باعث پایدارتر شدن قطرات تکپار و نیز افزایش بازده کپسوله شدن نانوکپسول‌ها می‌شود [۵۰].

۳.۶ اثر کمک حلال

به منظور تولید کپسول‌هایی در مقیاس نانو، حضور یک کمک حلال محلول در آب به منظور کاهش کشش سطحی سیستم ضروری است. حلال‌هایی چون استن، الکل با زنجیر کوتاه، تتراهیدروفوران و متیل استات را می‌توان به عنوان کمک حلال به کار برد، که از میان حلال‌های نامبرده اثر امولسیونی استن و الکل بارز است. افزودن کمک حلال، نه تنها باعث کاهش اندازه قطرات امولسیون می‌شود، بلکه به محدود شدن گستره توزیع اندازه قطرات امولسیون نیز می‌انجامد [۵۱، ۱۸].

۳.۷ استفاده از امواج فراصوتی در تهیه کپسول‌ها بر پایه

روش امولسیونی

تمام روش‌های تهیه کپسول‌ها از طریق روش امولسیونی، فیزیکی و

جدول ۲. مرور پژوهش‌های انجام شده به منظور تهیه ریزکپسول‌های PMMA.

پژوهشگر (سال)	عامل کپسوله شونده	ماده مورد استفاده به عنوان دیواره	عامل امولسیون‌ساز/ کمک عامل امولسیون‌ساز	مقیاس اندازه کپسول	خلاصه نتایج به دست آمده
سکرین ^۱ (۱۹۸۶) [۵۵]	KCl solution	PMMA	Gelatin	میکرومتر	تاثیرپذیری رفتار دی‌الکتریک میکروکپسول‌های PMMA از بسامد ثابت دی-الکتریک و رسانش الکتریکی
سکرین (۱۹۹۱) [۵۶]	KCl solution	PMMA	Gelatin	میکرومتر	افزایش نفوذپذیری میکروکپسول‌ها با افزایش ضخامت دیواره میکروکپسول
لاکسلی ^۲ (۱۹۹۸) [۱۸]	۱- اکتانول ۲- تراکلرومتان ۳- هگزادکان ۴- دکان	MMA	1. PVA 2. PMAA 3. PAA 4. SDS 5. CTAB	میکرومتر	تشکیل ذرات امولسیون کوچک با گستره اندازه محدودتر در حضور عامل امولسیون‌ساز یونی تشکیل ذرات آکرون در حضور عامل امولسیون‌ساز یونی تشکیل ذرات امولسیون‌ساز بزرگ با گستره اندازه وسیعتر در حضور عامل امولسیون‌ساز بسیاری تشکیل نانوکپسول‌هایی با ساختار هسته/پوسته در حضور عامل امولسیون‌ساز بسیاری
زیدویک ^۳ (۲۰۰۲) [۵۷]	وینیل سولفون	PMMA	PVA	میکرومتر	امکان کپسوله کردن رنگ‌های محلول در آب مصرفی در صنعت نساجی عدم تغییر ساختار شیمیایی رنگ در حین فرایند کپسوله کردن افزایش سرعت فرایند کپسوله کردن با بهینه سازی مقدار روآور، جرم مولکولی متوسط PMMA و غلظت اولیه بسیار و رنگ
جو ^۴ (۲۰۰۲) [۵۸]	CLC	MMA	PVA	میکرومتر	امکان تهیه میکروکپسول‌های CLC/PMMA با روش بسیار سوسپانسیونی درجا قابلیت کاربرد میکروکپسول‌های CLC/PMMA در ابزار نوری الکترونیکی و حامل‌های دارویی پاسخگو به گرما
چو ^۵ (۲۰۰۲) [۵۹]	LC	MMA	SDS	میکرومتر	تهیه میکروکپسول‌هایی با اندازه یکسان از طریق فرایند نفوذ امولسیون حلال/LC به درون ذرات هم اندازه بسیاری از پیش تهیه شده
لی ^۶ (۲۰۰۷) [۶۰]	کورسستین دی‌هیدرات	PMMA	1. PVA 2. Pemulen TR-2 3. Arlacel 83	میکرومتر	تهیه میکروکپسول‌های PMMA / کورسستین با روش نوین تبخیر حلال از امولسیون پلی‌ال/روغن/پلی‌ال
ال وی ^۷ (۲۰۰۷) [۵۱]	Eu(TTA) ₃ sphen complex	PMMA	1. Tween 80 2. Span 80 / 1. MEK 2. Acetone	نانومتر	استفاده همزمان از دو نوع عامل امولسیون‌ساز غیر یونی برای تهیه نانوکپسول کاهش اندازه ذرات امولسیون با افزودن کمک عامل امولسیون‌ساز
کو ^۸ (۲۰۰۷) [۶۱]	1. PBC 2. HOBC	MMA	SDS/ n-HD	نانومتر	تهیه نانوکپسول با روش تک مرحله‌ای بسیار مینی امولسیونی
زو ^۹ (۲۰۰۸) [۱۹]	2PZ	PMMA	SDS	میکرومتر	انجام عمل پخت DGEBA/2PZ پس از یک هفته در دمای اتاق و انجام عمل پخت DGEBA/2PZ-PMMA طی زمان بیش از سه ماه در دمای اتاق کاهش دمای T _g سیستم DGEBA/2PZ-PMMA حدود ۲۰°C نسبت به DGEBA/2PZ به علت حضور PMMA و افزایش چقرمگی سیستم
آلکان ^{۱۰} (۲۰۰۹) [۶۲]	دوکازان	MMA	Triton X100	میکرومتر	مقاومت حرارتی بالای میکروکپسول‌های PMMA / دوکازان قابلیت بالای ذخیره انرژی حرارتی میکروکپسول‌های PMMA / دوکازان و قابلیت استفاده این میکروکپسول‌ها در کاربردهای حرارت‌دهی فضایی خورشیدی
ساری ^{۱۱} (۲۰۰۹) [۶۳]	n- دوکازان	MMA	Triton X100	میکرومتر	پتانسیل مطلوب n- اکتاکازان جهت ذخیره انرژی

1. Sekrine
7. Lv2. Loxley
8. Koh3. Zydowicz
9. Xu4. Ju
10. Alkan5. Cho
11. Sari

6. Lee

جدول ۲. مروری بر پژوهش‌های انجام شده بر روی تهیه ریزکیسول‌های PMMA. (ادامه)

پژوهشگر (سال)	عامل کیسوله شونده	ماده مورد استفاده به عنوان دیواره	عامل امولسیون‌ساز / کمک عامل امولسیون‌ساز	مقیاس اندازه کیسول	خلاصه نتایج به دست آمده
ساری (۲۰۱۰) [۶۴]	n- هپتادکان	MMA	Triton X-100	میکرومتر	استفاده از الیل متیل اکریلات به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی در فرایند بسپارش MMA و جلوگیری از تشکیل ذرات ثانویه فراهم آمدن انبساط حرارتی بسیار موثر با افزایش محتوی n- هپتادکان کیسول
رضایی شیرین - ابدی ^۱ (۲۰۱۱) [۶۵]	n- هگزادکان	MMA	1. SDS 2. Tween 20	نانومتر	کاهش اندازه ذرات امولسیون با افزودن کمک عامل امولسیون‌ساز
الی ^۲ (۲۰۱۱) [۶۶]	n- هگزادکان	MMA	1. Triton X100 2. Tert butylhydroperoxide	میکرومتر	استفاده از ترکیبات پیونددهنده عرضی برای ایجاد میکروکیسول‌هایی با اندازه یکنواخت استفاده از میکروکیسول‌های n- هگزادکان / PMMA در تهیه کتان، کتان/پلی‌استر و میکروالیاف پلی‌استر
پال ^۳ [۶۷] (۲۰۱۱)	DFS	PMMA	1. Tween 80 2. Span 80	میکرومتر	افزایش بازده به دام اندازی دارو با افزایش ماتریس میکروکیسول
چن ^۴ (۲۰۱۲) [۵۰]	n- دودکانول	MMA	DNS-86/ n-HD	نانومتر	حضور عامل امولسیون‌ساز بسیار شونده در بسپارش امولسیونی و افزایش پایداری امولسیون کاهش اندازه ذرات امولسیون با افزودن کمک عامل امولسیون‌ساز
ال وی [۶۸] (۲۰۱۲)	1. R-CLC 2. G-CLC	PMMA	PVA	میکرومتر	تاثیرپذیری هندسه میکروکیسول‌های CLC/PMMA از رنگ و ویژگی‌های بازتاب CLC
ال وی (۲۰۱۲) [۶۹]	E7	PMMA	PVA	میکرومتر	تاثیرپذیری شکل شناسی پوسته کیسول‌ها از نسبت هسته به پوسته و دمای تبخیر حلال
ژانگ ^۵ (۲۰۱۲) [۷۰]	n- اکتادکان	MMA	SDS	نانومتر	نسبت کیسوله کردن بالا (۸۹/۵٪) و بازده کیسوله کردن بالا (۸۹/۵٪)
لی ^۶ (۲۰۱۳) [۷۱]	DGEBAYD128	PMMA	SDS	میکرومتر	نسبت وزنی مناسب هسته به پوسته در گستره ۲-۴ دمای آرمانی فرایند کیسوله کردن ۴۰ °C کاربرد میکروکیسول‌های حاصل در تهیه کامپوزیت‌های خودترمیم شونده اپوکسی
لی [۴۲] (۲۰۱۳)	D-230	PMMA	PVA	میکرومتر	کاربرد میکروکیسول‌های حاصل در تهیه کامپوزیت‌های خودترمیم شونده اپوکسی
پن ^۷ (۲۰۱۳) [۷۲]	PM 546	MMA	PVA	میکرومتر	افزایش ضخامت دیواره میکروکیسول با گذشت زمان بسپارش تاثیرپذیری مدول کشسانی و تنش پارگی میکروکیسول‌ها از ضخامت دیواره
تیکا ^۸ (۲۰۱۴) [۷۳]	روغن جازمین	PMMA	PVA	میکرومتر	عدم تشکیل کیسول‌های بسیاری با استفاده از نسبت وزنی ۱:۱ از : PMMA روغن جازمین تشکیل میکروکیسول‌های کروی با افزایش مقدار PMMA
گنزالز ^۹ (۲۰۱۴) [۷۴]	روغن سیلیکون (HMS-301)	PMMA	1. PVA 2. PMAA / Acetone	میکرومتر	مشاهده نتایج مشابه کیسوله کردن با استفاده از دو نوع عامل امولسیون‌ساز PVA و PMAA
ما ^{۱۰} [۷۵] (۲۰۱۴)	HMS-301	PMMA	-----	میکرومتر	تشکیل میکروکیسول‌ها از طریق افشاندن محلول بسپاری (هسته و پوسته) در متانول
ال- شاناک ^{۱۱} (۲۰۱۵) [۷۶]	پارافین	MMA	1. PVA 2. SDS	میکرومتر	افزایش پایداری امولسیون با استفاده از مخلوطی از SDS و PVA افزایش محتوی هسته و بهبود شکل شناسی سطح کیسول با استفاده از PETRA به عنوان عامل ایجاد پیوند عرضی

علائم اختصاری مورد استفاده در جدول (۲) در پیوست مقاله آورده شده است.

1. Rezaee Shirin-Abadi
7. Pan

2. Alay
8. Teeka

3. Pal
9. Gonzalez

4. Chen
10. Ma

5. Zhang
11. Al-Shammaq

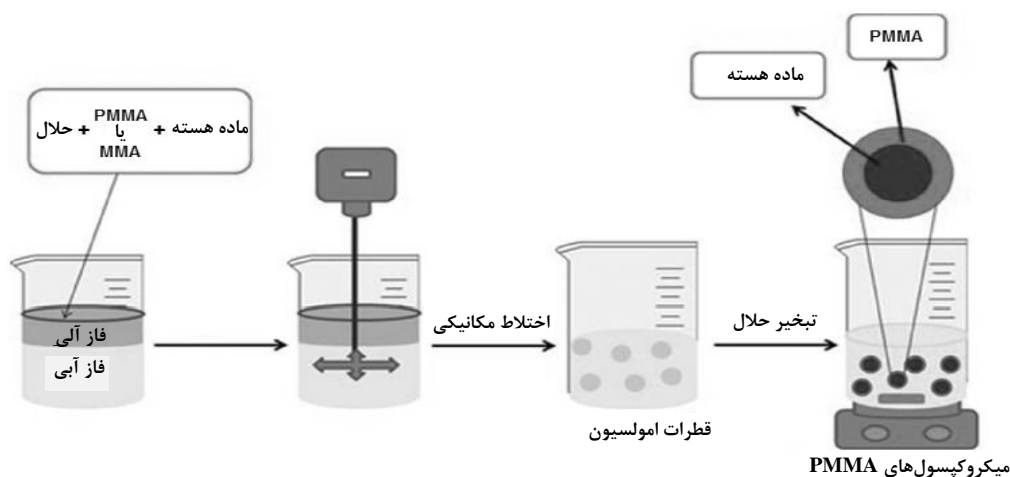
6. Li

کپسوله شونده، از جمله مزایایی اند که کاربرد ریزکپسول‌ها در مقیاس میکرو و نانو را در بسیاری از زمینه‌ها از جمله دارورسانی، مواد تغییر دهنده فازی، بسپارهای خودترمیم شونده، کاتالیست‌های مایع، سموم کشاورزی، و مواد غذایی به طور چشم‌گیری افزایش داده است. مطالعه جدول مرور مقالات در پژوهش حاضر نشان می‌دهد که میکرو- و نانوکپسول‌های PMMA در زمینه کپسوله کردن مواد تغییر دهنده فازی بیشترین کاربرد را داشته‌اند. همچنین، از آنجا که PMMA دارای خواص مفیدی از جمله استحکام مکانیکی و مقاومت شیمیایی خوب، غیرسمی بودن و زیست سازگاری مناسب است، کاربرد آن در زمینه‌هایی از جمله دارورسانی و بسپارهای خودترمیم شونده در حال رشد و گسترش است. کپسوله کردن با PMMA به روش تبخیر حلال از امولسیون آب- روغن- آب صورت می‌گیرد و عوامل مهمی از جمله نسبت وزنی ماده هسته به ماده پوسته، سرعت اختلاط، دمای فرایند کپسوله کردن، نوع و غلظت عامل امولسیون‌ساز بر شکل‌شناسی و اندازه کپسول‌های تهیه شده مؤثرند.

میکرومتر یا نانومتر تشکیل می‌شوند. آنگاه، با تبخیر حلال، جدایش فاز زنجیرهای PMMA و ماده هسته انجام می‌پذیرد. چون PMMA یک بسپار آب دوست است، زنجیرهای بسپاری PMMA به فصل مشترک هسته با فاز آبی مهاجرت می‌کنند و پوسته کپسول تشکیل می‌شود. روش تبخیر حلال در امولسیون دوتایی آب- روغن- آب امکان تشکیل ذراتی با هسته مایع و پوسته جامد را فراهم می‌آورد، در حالی که روش تبخیر حلال از امولسیون روغن- آب به تشکیل میکروکره‌ها می‌انجامد [۵۷]. باید گفت که در پژوهش‌هایی که تکپار MMA به کار می‌رود، بسپارش رادیکالی تکپارها برای تشکیل بسپار PMMA پوسته کپسول در فصل مشترک هسته با فاز آبی صورت می‌گیرد. نمودار کلی روش کپسوله کردن مواد با PMMA به روش تبخیر حلال را در شکل (۸) مشاهده می‌کنید.

۵. نتیجه‌گیری کلی

جلوگیری از واکنش‌پذیری ترکیبات فعال با عوامل محیطی، سهولت کاربرد برخی ترکیبات مایع، و افزایش زمان ماندگاری ترکیبات



شکل ۸. فرایند کپسوله کردن مواد با PMMA به روش تبخیر حلال [۷۳].

- microparticles in wood paint", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 68, pp. 299-306, (2010).
- [3] Chao, D., "The role of surfactant in synthesizing polyurea microcapsule", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 47, pp. 645-651, (2003).
- [4] Li, W. M., "Reactive surfactants for polymeric nanocapsules via interfacially confined miniemulsion ATRP", *Macromolecules*, Vol. 42, pp. 8228-8233, (2009).

مراجع

- [1] Mora-Huertas, C. E., Fessi, H., Elaissari, A., "Polymer-based nanocapsules for drug delivery", *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 385, pp. 113-142, (2010).
- [2] Sorensen, G., Nielsen, A. L., Moller-Pedersen, M., Poulsen, S., Nissen, H., Poulsen, M., Nygaard, S. D., "Controlled release of biocide from silica

- [5] Song, M., Li, N., Sun, S., de Villiers, M. M., "Effect of processing variables on the release and particulate properties of sustained release amoxicillin microcapsules prepared by emulsion solvent evaporation", *Pharmazie*, Vol. 60, pp. 278-282, (2005).
- [6] Naka, Y., Kaetsu, I., Yamamoto, Y., Hayashi, K., "Preparation of microspheres by radiation-induced polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 29, pp. 1197-1202, (1991).
- [7] Chaudhuri, R. Gh., Paria, S., "Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications", *Chemical Reviews*, Vol. 112, pp. 2373-2433, (2012).
- [8] Haldorai, Y., Lyoo, W. S., Noh, S. K., Shim, J. J., "Ionic liquid mediated synthesis of silica/polystyrene core-shell composite nanospheres by radical dispersion polymerization", *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 70, pp. 393-399, (2010).
- [9] Yang, J., Keller, M. W., Moore, J. S., White, S. R., Sottos, N. R., "Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers", *Macromolecules*, Vol. 41, pp. 9650-9655, (2008).
- [10] Yuan, Y. Ch., Rong, M. Zh., Zhang, M. Q., Gui, J. Ch., Yang, Ch., Li, X. M., "Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant", *Macromolecules*, Vol. 41, pp. 5197-5202, (2008).
- [11] Yuan, Y. C., Ye, X. J., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Yang, G. Ch., Zhao, J. Q., "Self-healing epoxy composite with heat-resistant healant", *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 3, pp. 4487-4495, (2011).
- [12] White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., Brown, E. N., Viswanathan, S., "Autonomic healing of polymer composites", *Nature*, Vol. 409, pp. 794-497, (2001).
- [13] Rule, J. D., Sottos, N. R., White, S. R., "Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers", *Polymer*, Vol. 48, pp. 3520-3529, (2007).
- [14] Holzinger, D., KICKELBICK, G., "Hybrid inorganic-organic core-shell metal oxide nanoparticles from metal salts", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 14, pp. 2017-2023, (2004).
- [15] Palkovits, R., Althues, H., Rumpelcker, A., Tesche, B., Dreier, A., Holle, U., Fink, G., Cheng, C. H., Shantz, D. F., Kaskel, S., "Polymerization of w/o microemulsions for the preparation of transparent SiO₂/PMMA nanocomposites", *Langmuir*, Vol. 21, pp. 6048-6053, (2005).
- [16] Chang, S. Y., Liu, L., Asher, S. A., "Preparation and properties of tailored morphology, monodisperse colloidal silica-cadmium sulfide nanocomposites", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 116, pp. 6739-6744, (1994).
- [17] Vaidya, S., Patra, A., Ganguli, A. K., "CdS@TiO₂ and ZnS@TiO₂ core-shell nanocomposites: Synthesis and Optical Properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 363, pp. 130-134, (2010).
- [18] Loxley, A. Vincent, B., "Preparation of poly(methylmethacrylate) microcapsules with liquid cores", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 208, pp. 49-62, (1998).
- [19] Xu, H. X., Fang, Z. P., Tong, L. F., "Effect of microencapsulated curing agents on the curing behavior for diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin systems", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, pp. 1661-1669, (2008).
- [20] Antipov, A., Sukhorukov, G. B., "Polyelectrolyte multilayer capsules as vehicles with tunable permeability", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 111, pp. 49-61, (2004).
- [21] Khavari, A., "Preparation and characterization of novel microcapsules". Master of Science Thesis in the Master Degree Program Material and Nanotechnology Chalmers University of Technology Göteborg, Sweden, (2010).
- [22] Sarier, N., Onder, E., "The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics", *Thermochimica Acta*, Vol. 452, pp. 149-160, (2007).
- [23] Caruso, M. M., Davis, D. A., Shen, Q., Odom, S. A., Sottos, N. R., White, S. R., Moore, J. S., "Mechanically induced chemical changes in polymeric materials", *Chemical Review*, Vol. 109 (11), pp. 5755-5798, (2009).
- [24] Baxter, G., "Microencapsulation processes in modern business forms. In microencapsulation: Processes and applications. New York: Plenum Press", (1974).
- [25] Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., White, S. R., "In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", *Journal of Microencapsulation*, Vol. 20, pp. 719-730, (2003).
- [26] Arshady, R., George, M. H., "Suspension, dispersion, and interfacial polycondensation - a methodological survey", *Polymer Engineering & Science*, Vol. 33, pp. 865-876, (1993).
- [27] Decher, G., Hong, J. D., Schmitt, J., "Build up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces", *Thin Solid Films*, Vol. 210/211, pp. 831-835, (1992).
- [28] Decher, G., "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites", *Science*, Vol. 277, pp. 1232-1237, (1997).
- [29] Johnston, A., Cortez, C., Angelatos, A. S., Caruso, F., "Layer-by-layer engineered capsules and their applications", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 11, pp. 203-209, (2006).
- [30] Caruso, F., "Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly", *Chemistry A European Journal*, Vol. 6, pp. 413-419, (2000).
- [31] Caruso, F., Caruso, R. A., Mohwald, H., "Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating", *Science*, Vol. 282, pp. 1111-1114, (1998).
- [32] Kato, N., Schuetz, P., Fery, A., Caruso, F., "Thin multilayer films of weak polyelectrolytes on colloid particles", *Macromolecules*, Vol. 35, pp. 9780-9787, (2002).

- [33] Shenoy, D. B., Antipov, A. A., Sukhorukov, G. B., Möhwald, H., "Layer-by-layer engineering of biocompatible, decomposable core-shell structures", *Biomacromolecules*, Vol. 4, (2), pp. 265-272, (2003).
- [34] Berth, G., Voigt, A., Dautzenberg, H., Donath, E., Möhwald, H., "Polyelectrolyte complexes and layer-by-layer capsules from chitosan/chitosan sulfate", *Biomacromolecules*, Vol. 3, pp. 579-590, (2002).
- [35] Bungenberg de Jong, H., "Complex colloid systems", *Colloids and Surfaces*, Vol. 2, pp. 280-283, (1949).
- [36] Leclercq, S., Harlander, K., Reineccius, G., "Formation and characterization of microcapsules by complex coacervation with liquid/solid aromatic cores", *Flavour and Fragrance Journal*, Vol. 24, pp. 17-24, (2009).
- [37] Dowding, P. J., Atkin, R., Vincent, B., Bouillot, P., "Oil core-polymer shell microcapsules prepared by internal phase separation from emulsion droplets. I. Characterisation and release rates for microcapsules with polystyrene shells", *Langmuir*, Vol. 20, pp. 11374-11379, (2004).
- [38] Atkin, R., Davies, P., Hardy, J., Vincent, B., "Preparation of aqueous core/polymer shell microcapsules by internal phase separation", *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 7979-7985, (2004).
- [39] Esser-Kahn, A. P., Odom, S. A., Sottos, N. R., White, S. R., Moore, J. S., "Triggered release from polymer capsules", *Macromolecules*, Vol. 44, pp. 5539-5553, (2011).
- [40] Yang, D. Z., Hrymak, A. N., Kamal, M. R., "Crystal morphology of hydrogenated castor oil in the crystallization of oil-in-water emulsions: Part II. Effect of Shear", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, pp. 11594-11600, (2011).
- [41] Xu, W., Nikolov, A., Wason, D. T., "Shear-induced fat particle structure variation and the stability of food emulsions: I. Effects of shear history, shear rate and temperature", *Journal of Food Engineering*, Vol. 66, pp. 97-105, (2005).
- [42] Li, Q., Mishra, A. K., Kim, N. H., Kuila, T., Lau, K., Lee, H. J., "Effects of processing conditions of poly(methylmethacrylate) encapsulated liquid curing agent on the properties of self-healing composites", *Composites Part B*, Vol. 49, pp. 6-15, (2013).
- [43] Yuan, L., Liang, G. Z., Xie, J. Q., Li, L., Guo, J., "Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins", *Polymer*, Vol. 47, pp. 5338-5349, (2006).
- [44] Theisinger, S., Schoeller, K., Osborn, B., Sarkar, M., Landfester, K., "Encapsulation of a fragrance via miniemulsion polymerization for temperature-controlled release", *Macromolecular Chemistry Physics*, Vol. 210, pp. 411-420, (2009).
- [45] Tiarks, F., Landfester, K., Antonietti, I. M., "Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization", *Langmuir*, Vol. 17(3), pp. 908-918, (2001).
- [46] Gauthier, C., Sindt, O., Vigier, G., Guyot, A., Schoonbrood, H. A. S., Unzue, M., Asua, J. M., "Reactive surfactants in heterophase polymerization. XVII. Influence of the surfactant on the mechanical properties and hydration of the films", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, pp. 1686-1700, (2002).
- [47] Amalvy, J. I., Unzue, M. J., Schoonbrood, H. A. S., Asua, J. M., "Reactive surfactants in heterophase polymerization: colloidal properties, film-water absorption, and surfactant exudation", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, pp. 2994-2997, (2002).
- [48] Guyot, A., "Advances in reactive surfactants", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 108-109, pp. 3-20, (2004).
- [49] Blaiszik, B. J., Caruso, M. M., McIlroy, D. A., Moore, J. S., White, S. R., Sottos, N. R., "Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials", *Polymer*, Vol. 50, pp. 990-997, (2009).
- [50] Chen, Zh., Yu, F., Zeng, X., Zhang, Zh., "Preparation, characterization and thermal properties of nanocapsules containing phase change material n-dodecanol by miniemulsion polymerization with polymerizable emulsifier", *Applied Energy*, Vol. 91, pp. 7-12, (2012).
- [51] Lv, H., Lin, Q., Zhao, D., Yao, T., Zhang, K., Zhang, J., Yang, B., "Preparation of fluorescent poly(methylmethacrylate) nanocapsules via internal phase separation", *e-Polymer*, Vol. 7, pp. 578-587, (2007).
- [52] Grigoriev, D. O., Haase, M. F., Fandrich, N., Latnikova, A., Shchukin, D. G., "Emulsion route in fabrication of micro and nanocontainers for biomimetic self-healing and self-protecting functional coatings", *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, Vol. 1, pp. 101-116, (2012).
- [53] Blaiszik, B. S., "Nanocapsules for self-healing material", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 978-986, (2008).
- [54] Hatami Boura, S., Peikaria, M., Ashrafi, A., Samadzadeha, M., "Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings—Micro and nano sized capsules containing linseed oil", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, pp. 292-300, (2012).
- [55] Sekrine, K., "Dielectric study of poly(methyl methacrylate) microcapsules in particular reference to the effect of the frequency dependence of the permittivity of the capsule wall", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 264, pp. 943-950, (1986).
- [56] Sekine, K., Hanai, T., "Dielectric analysis of PMMA microcapsules containing an aqueous KCl solution to derive a distribution function of the release rate of KCl", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 269, pp. 880-888, (1991).
- [57] Zydowicz, N., Nzimba-Ganyanad, E., Zydowicz, N., "PMMA microcapsules containing water-soluble dyes obtained by double emulsion/solvent evaporation technique", *Polymer Bulletin*, 47; 457-463, (2002).
- [58] Ju, H. K., Kim, J. W., Han, S. H., Chang, I. S., Kim, H. K., Kang, H. H., Lee, O. S., Suh, K. D., "Thermotropic liquid-crystal/polymer microcapsules prepared by in situ suspension polymerization", *Colloid and Polymer Science*, Vol. 280, pp. 879-885, (2002).

- [59] Cho, S. A., Park, N. H., Kim, J. W., Suh, K. D., "Preparation of mono-sized PMMA/liquid crystal microcapsules by solute co-diffusion method", *Colloids and Surfaces A*, Vol. 196, pp. 217–222, (2002).
- [60] Lee, D. H., Sim, G. S., Kim, J. H., Lee, G. S., Pyo, H. B., Lee, B. Ch., "Preparation and characterization of quercetin-loaded polymethyl methacrylate microcapsules using a polyol-in-oil-in-polyol emulsion solvent evaporation method", *Journal of Pharmacy Pharmacology*, Vol. 59, pp. 1611–1620, (2007).
- [61] Koh, D. H., Lee, J. S., "Polymeric Nanocapsules Containing Nematic LCs as Hydrophobes in Miniemulsion Polymerization", *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 28, pp. 315–321, (2007).
- [62] Alkan, C., Sari, A., Karaipekli, A., Uzun, O., "Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for thermal energy storage", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, pp.143–147, (2009).
- [63] Sari, A., Alkan, C., Karaipekli, A., Uzun, O., "Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage", *Solar Energy*, Vol. 83, pp. 1757–1763, (2009).
- [64] Sari, A., Alkan, C., Karaipekli, A., "Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid–liquid microPCM for thermal energy storage", *Applied Energy*, Vol. 87, pp. 1529–1534, (2010).
- [65] Rezaee Shirin-Abadi, A. M., "New approach for the elucidation of PCM nanocapsules through miniemulsion polymerization with an acrylic shell", *Macromolecules*, Vol. 44, pp. 7405–7414, (2011).
- [66] Alay, S., Alkanb, C., Göde, F., "Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/n-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to some fabrics", *Thermochimica Acta*, Vol. 518, pp. 1–8, (2011).
- [67] Pal, T., Paul, S., Sa, B., "Polymethylmethacrylate coated alginate matrix microcapsules for controlled release of diclofenac sodium", *Pharmacology & Pharmacy*, Vol. 2, pp. 56-66, (2011).
- [68] Lv, k., Liu, D., Li, W., Tian, Q., Zhou, X., "Reflection characteristics of cholesteric liquid crystal microcapsules with different geometries", *Dyes and Pigments*, Vol. 94, pp. 452-458, (2012).
- [69] Lv, K., Liu, D., Li, W., Tang, S., Zhou, X., "Preparation and characterization of E7–PMMA microcapsules by solvent evaporation", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 557, pp. 217-227, (2012).
- [70] Zhang, G. H., Bon, S. A. F., Zhao, C. Y., "Synthesis, characterization and thermal properties of novel nanoencapsulated phase change materials for thermal energy storage", *Solar Energy*, Vol. 86, pp. 1149–1154, (2012).
- [71] Li, Q. S., "Effects of dual component microcapsules of resin and curing agent on the self-healing efficiency of epoxy", *Composites Part B*, Vol. 55, pp. 79–85, (2013).
- [72] Pan, X., Mercadé-Prieto, R., York, D., Preece, J. A., Zhang, Zh., "Structure and mechanical properties of consumer-friendly PMMA microcapsules", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, Vol. 11253–11265, (2013).
- [73] Teeka, P., Chaiyasat, A., Chaiyasat, P., "Preparation of poly(methyl methacrylate) microcapsule with encapsulated Jasmine oil", *Energy Procedia*, Vol. 56, pp. 181-186, (2014).
- [74] Gonzalez, L., Kostrzewska, M., Baoguang, M., Li, L., Henrik Hansen, J., Hvilsted, S., Ladegaard Skov, A., "Preparation and characterization of silicone liquid core/polymer shell microcapsules via internal phase separation", *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 299, pp. 1259–1267, (2014).
- [75] Ma, B., Hansen, J. H., Hvilsteda, S., Skov, A. L., "Control of PDMS crosslinking by encapsulating a hydride crosslinker in a PMMA microcapsule", *RSC Advances*, Vol. 4, pp. 47505–47512, (2014).
- [76] Al-Shannaq, R., Farid, M., Al-Muhtaseb., Sh., Kurdi, J., "Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 132, pp. 311-318, (2015).