

مروری بر پوشش‌های خودترمیم‌شونده حاوی نانوحامل‌های لوله‌ای هالوزیت

رضا محمودی^۱، پونه کاردر^{۲*}، امیرمسعود اعرابی^۳، رضا امینی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۶۵.

۲- استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۶۵.

۳- استادیار، گروه رنگ‌های سرامیکی و لعاب، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۸/۱۵ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۱۱/۰۷ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۰۹ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۷/۱۲/۲۱

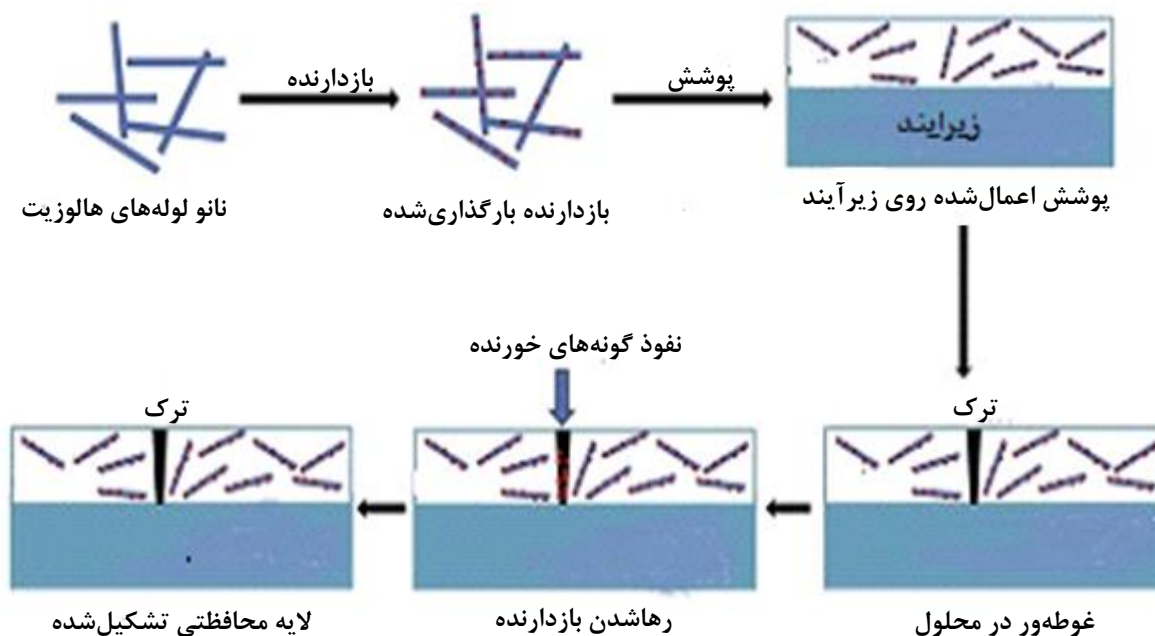
چکیده

روش‌های متعددی برای کاهش نرخ خوردگی در نظر گرفته شده است. در میان تمام این روش‌ها، پوشش محافظ، نقش به‌سزایی در حفاظت از خوردگی دارد. بازدهی پوشش معمولاً برای کاربرد در محیط‌های خورنده و شدید کافی نیست. افزودن بازدارنده‌های خوردگی در ترکیب با پوشش‌های محافظتی، حفاظت از فلز را افزایش می‌دهد. مشکلات ترکیب مستقیم بازدارنده‌های خوردگی با پوشش، منجر به استفاده از فناوری‌هایی می‌شود که از یک حامل (ظرف یا کپسول) برای بسته‌شدن بازدارنده استفاده می‌شود. نانولوله‌های هالوزیت دارای مزایای متعددی هستند و به عنوان یک نانو حامل استفاده می‌شوند. این تحقیق، توسعه نانولوله‌های هالوزیت را به عنوان یک نانوحامل برای استفاده در پوشش‌های خودترمیم‌شونده مورد بررسی قرار می‌دهند.

واژه‌های کلیدی

نانو لوله هالوزیت، پوشش هوشمند، نانو حامل، پوشش‌های خود ترمیم شونده.

چکیده تصویری





Review of Self-Healing Coatings Including Halloysite Tubes as Nanocontainer

Reza Mahmudi¹, Pooneh Kardar^{1*}, Amir Masoud Arabi², Reza Amini¹

1- Surface Coating and Corrosion Department, Institute for Color Research and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2- Department of Inorganic Pigments and Glazes, Institute for Color Research and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

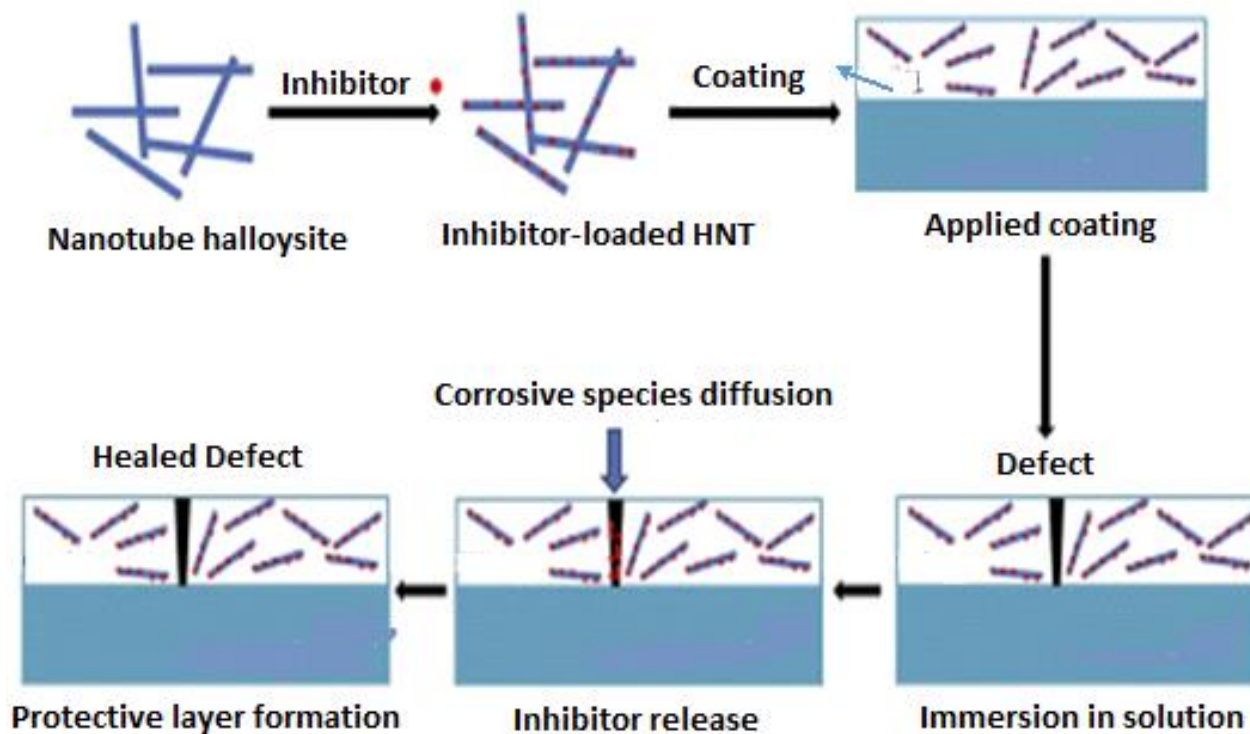
Abstract

Numerous approaches are in practice to mitigate corrosion. Among all of these approaches, protective coating plays an effective/promising role in corrosion protection. The coating efficiency is generally not sufficient for applications in aggressive and extreme environments. Addition/embedment of corrosion inhibitors in combination with protective coatings enhances the metal protection. Ineffective methods of direct blending of corrosion inhibitors with paint leads to a technology that uses a carrier (container or capsule) to encapsulate the inhibitor. Halloysite nanotubes have many advantages and are successfully identified/reported as a leading nanocontainer. This study reviews the recent development of halloysite nanotubes as a nanocontainer for smart coating applications.

Keywords

Halloysite nanotube, Smart coating, Nanocontainer, Self-healing coating

Graphical abstract



۱- مقدمه

پوشش هوشمند با خواص خودترمیم‌شوندگی، پوششی است که طبیعت خود را در پاسخ به محرک‌های محیطی نظیر گرما، نور تابشی، pH، رطوبت، درجه حرارت و یون‌های مضر تغییر می‌دهد و این پوشش می‌تواند آسیب را بدون دخالت‌های خارجی ترمیم کند. برای به‌دست آوردن قابلیت خودترمیم‌شوندگی، مواد خودترمیمی را می‌توان به سه گروه اصلی یعنی، بر پایه کپسول، مجرادار و مواد خودترمیم‌شونده ذاتی تقسیم کرد [۷، ۶]. مشخص شد که یکی از موفق‌ترین روش‌های ارائه قابلیت‌های خودترمیم‌شوندگی برای پوشش‌ها و کامپوزیت‌ها، سامانه میکرو یا نانو کپسول است [۸، ۳]. برای پوشش خودترمیم‌شونده، فناوری کپسوله‌کردن در حال حاضر در حال توسعه است. دلیل آن که کپسول سازی ذرات انجام می‌شود، تغییر یا جلوگیری از ارتباط مستقیم بین مواد بسته‌بندی شده و محیط خارجی است. اندازه کوچک‌تر کپسول، توانایی کپسول را برای پراکنش و کنترل قرار دادن کپسول و مواد کپسوله‌شده ارتقا می‌دهد. تأثیر کپسول با اندازه‌های کوچک، پراکندگی را افزایش خواهد داد [۹].

پوشش‌های خودترمیم‌شونده را به دو صورت می‌توان از طریق افزودن مستقیم بازدارنده خوردگی به پوشش و یا کپسوله‌کردن بازدارنده خوردگی از طریق یک میکرو یا نانوحامل در پوشش تهیه کرد [۱۰]. افزودن مستقیم بازدارنده خوردگی به پوشش می‌تواند باعث ایجاد تعامل نامطلوب مواد بین پوشش و بازدارنده خوردگی شود که باعث از بین رفتن خصوصیات سدگری پوشش می‌شود [۱۱]. با این حال، تعامل مستقیم بین ممانعت خوردگی و پوشش محافظ ممکن است باعث غیرفعال کردن بازدارنده خوردگی و تخریب بستر پلیمری در پوشش شود [۱۳، ۱۲]. یکی از روش‌های جدید محافظت از خوردگی فلزات، استفاده از بازدارنده‌های محبوس در نانو کپسول‌ها، در پوشش می‌باشد. نانو کپسول معمولاً از پلیمرها، مواد معدنی مانند سیلیکا، تیتانیوم و کربنات کلسیم ساخته شده‌اند [۱۴]. چن^۲ و همکارانش، نانو کپسول‌های جدیدی را که از زیرکونیم متخلخل به عنوان نانوحامل با هسته‌ی توخالی تخلخل‌دار، گزارش داده‌اند [۱۵]. علاوه بر این، لی^۳ و همکارانش، یک نانوحامل به شکل پلیمر یا سیلیکای دولایه هیبریدی با یک حفره خالی، یک دیواره داخلی متخلخل و یک پلیمر با واکنش‌گر محرک به عنوان دیواره خارجی گزارش داده‌اند [۱۶]. پوشش‌های اکسیدی هیبریدی، همانند پوشش‌های اصلاح‌شده سیلوکسان، به عنوان لایه‌های پیش‌آمایش استفاده می‌شوند. خواص ضد خوردگی پوشش توسط غلظت و موقعیت نانوحامل‌ها در بستر پوشش تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۱۷]. مقدار بازدارنده خوردگی باید برای تضمین حداکثر حفاظت کافی باشد، اما باید برای حفظ خواص سدگری پوشش، کم باشد. هم‌چنین، مطالعات نشان دادند که یک پوشش با موقعیت کپسول‌های نزدیک به سطح فلز حفاظت بهتر از پوشش با موقعیت‌های حامل کاملاً دور از سطح فلز است که توسط یک لایه پوشش بدون کپسول جدا می‌شود [۱۸]. علاوه بر مزایای آشکار

خوردگی، یک پدیده فیزیکی و شیمیایی بین فلز و محیط آن است که باعث تغییرات در خواص فلز و کاهش عملکرد فلز و سامانه‌های فنی می‌شود. چند روش در صنعت برای کاهش خوردگی استفاده می‌شود که شامل حفاظت کاتدی، پوشش، انتخاب مواد و اضافه‌کردن بازدارنده‌ی خوردگی است. پوشش‌های حفاظتی روش‌های موثر پیشگیری از خوردگی هستند که می‌توانند فلزات را در زیر زمین حفظ کنند. پوشش‌ها معمولاً در محیط‌های خورنده شدید مانند مناطق ساحلی که تحت تأثیر خوردگی قرار می‌گیرند، بازده مناسبی ندارند. علاوه بر این، زمانی که پوشش آسیب می‌بیند و سطح فلز به طور مستقیم در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد، خوردگی به سرعت گسترش می‌یابد. بنابراین، بازدارنده‌های خوردگی در داخل پوشش، می‌توانند میزان خوردگی را به میزان قابل توجهی کاهش دهند. با توجه به بررسی محققین، اضافه‌کردن بازدارنده‌ها به طور مستقیم بر روی پوشش کم‌اثر است، زیرا بازدارنده به راحتی در آب حل می‌شود و یک فضای خالی روی پوشش ایجاد می‌کند که می‌تواند به کاهش اثربخشی خصوصیات سدگری از پوشش مرتبط شود. افزودن ناکارآمد مستقیم بازدارنده‌ها به پوشش، به فناوری استفاده از یک مخزن یا کپسول برای بسته‌شدن بازدارنده منجر شده است. به طور معمول مخزن حاوی عامل ضد خوردگی فعال، در صورت آسیب دیدن پوشش آزاد می‌شود و از خوردگی جلوگیری می‌کند. از این رو، یک سامانه‌ی پوششی جدید بر مبنای قرارگرفتن بازدارنده در یک حامل، یک جایگزین امیدوارکننده است که به فناوری پوشش خودترمیم‌شونده منجر می‌شود [۱]. علاوه بر این، سامانه‌های دراز، نازک و لوله‌ای موثرتر هستند، زیرا خواص عالی آبرودینامیکی و هیدرودینامیکی و توانایی فرایند بهتری را نسبت به کپسول‌های کروی برای بارگذاری‌های یکسان نشان می‌دهند [۲]. بنابراین، نانولوله‌ها گزینه‌ی مناسبی برای استفاده به عنوان نانومخزن برای بازدارنده‌ها در پوشش‌های هوشمند هستند. نانولوله‌های هالوزیتی^۱ توسط بسیاری از محققین برای استفاده در پوشش‌های هوشمند گزارش شده است. این مطالعه خلاصه و بررسی کاربرد نانولوله‌های هالوزیتی در زمینه‌ی پوشش هوشمند است.

۲- پوشش‌های خودترمیم‌شونده

پوشش، یک روش معمول برای جلوگیری از خوردگی فلزات است. به طور کلی پوشش به عنوان یک لایه‌ی مانع از اکسیژن و آب عمل می‌کند و مقاومت در برابر انتقال یون در فصل مشترک فلز - الکترولیت را افزایش می‌دهد. با این حال، پوشش در اثر تغییرات در خواص مکانیکی در طول سرویس‌دهی آن، آسیب‌پذیر به نظر می‌رسد و ترک بر می‌دارد. پوشش‌های هوشمند روش موثری برای مقابله با مشکلات مطرح شده هستند [۳-۵].

² Chen

³ Li

¹ Halloysite nano tube (HNT)

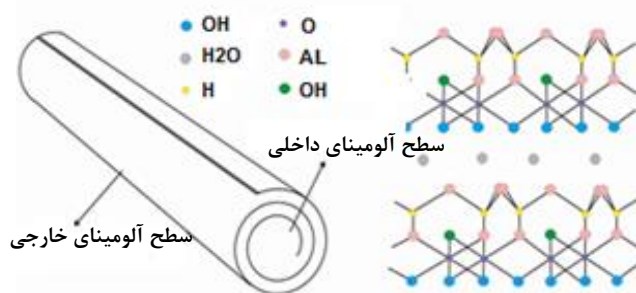
مقاله

حالی که سطح داخلی که شامل لایه‌های اکسید آلومینیم است، شارژ مثبت قوی دارد. در pH زیر ۸/۵، سطح بیرونی بار منفی دارد در حالی که سطح داخلی به طور مثبت شارژ می‌شود. سطح داخلی با یک بار مثبت برای ترکیبات با بار منفی بارگذاری شده به هالوزیت مفید خواهد بود، زیرا به طور هم‌زمان سطح بیرونی هالوزیت را خنثی خواهد کرد. با توجه به پیوندهای شیمیایی در ساختار هالوزیت، سطح بیرونی آب‌دوست و در حالی که سطح داخلی آب‌گریز است [۲۹]. با این حال، در مقایسه با سایر نانوسرها و نانوسیلیکاهای مختلف، محتوای هیدروکسیل پایین روی سطح هالوزیت را نسبتاً آب‌گریز خواهد کرد [۳۰]. به طور کلی، هالوزیت می‌تواند هر دو ترکیب آب‌دوست و آب‌گریز را با یک پیش‌آمایش مناسب بارگذاری و آزاد کند [۳۱]. با توجه به سطح فعال و شکل خاص آن، هالوزیت می‌تواند به آسانی توسط ترکیبات کاتیونی بارگذاری شود [۱۳].

۳-۱- ویژگی‌های نانولوله‌ی هالوزیت

هالوزیت از لحاظ شیمیایی همان کائولینیت است، اما لایه‌های هالوزیت با یک لایه‌ی آب جدا می‌شوند. بنابراین، فرمول شیمیایی هالوزیت، $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot nH_2O$ است. شکل آبدار هالوزیت، زمانی که $n=2$ ، "هالوزیت-۱۰ آنگستروم" است، که در آن یک لایه‌ی آب بین لایه‌ها وجود دارد. شکل خشک هالوزیت، هنگامی که $n=0$ ، "هالوزیت-۷ آنگستروم" است، که این لایه‌ی آب را در ساختار خود ندارد و ممکن است به دلیل شرایط گرمایی و یا خلاء رخ دهد. ساختار هالوزیت در شکل ۱ نشان داده شده است. به طور طبیعی، هالوزیت در چندین شکل مانند صفحه‌ای، کروی و لوله‌ای ظاهر می‌شود، در حالی که شکل غالب آن، هالوزیت لوله‌ای است [۲۸].

به طور طبیعی، لایه‌ی معدنی خاک رس دارای خواص مکانیکی عالی است. علاوه بر این، هالوزیت با قطر بزرگ‌تر به دلیل تراکم آن، مدول یانگ کمتری دارد و نقایص ساختاری همراه با افزایش قطر نیز افزایش می‌یابد. هم‌چنین مشخص شده است که هالوزیت به طور عجیبی انعطاف‌پذیر است، ثابت شده است که می‌توان آن را تا تقریباً ۹۰ درجه بدون شکستن خم کرد [۲۸].



شکل ۱- ساختار ذرات هالوزیت [۲۸].

پوشش‌های هوشمند با نانوحامل‌هایی که با بازدارنده‌ها بارگذاری شده‌اند، معیبه‌ی نیز وجود دارد که خواص خودترمیمی را تنها در برابر آسیب اول امکان‌پذیر می‌سازد. علاوه بر این، اضافه کردن ذرات در پوشش می‌تواند بر چسبندگی بین پوشش با بستر تاثیر می‌گذارد [۲۱-۱۹، ۳۰]. برای به حداقل رساندن این عوارض جانبی، مواد میکرو یا نانوحامل باید با مواد پوشش ترکیب شوند [۱۷]. تحقیق انجام شده توسط کارسوناکیس^۱ و همکارانش تأیید کردند که پوشش با اضافه کردن بازدارنده‌های خوردگی با استفاده از کپسوله کردن در مقایسه با پوشش با افزودن مستقیم از بازدارنده‌های خوردگی مطلوب‌تر است [۲۲]. یکی از مهم‌ترین نکات در طراحی یک پوشش فعال، این است که نانو حامل باید سازگاری خوبی با بستر داشته باشد، و بتواند عامل فعال را کنترل کند و تراوایی پوسته را که می‌تواند توسط محرک‌های خارجی کنترل شود، مورد بررسی قرار دهد.

۳-۲ نانولوله هالوزیت (HNT)

هالوزیت برای اولین بار توسط بیردر^۲ در سال ۱۸۲۶ و به عنوان یک ماده معدنی خاک رس دارای دو ساختار هشت وجهی ۱:۱، که در گروه کائولین قرار دارد، توصیف شد [۲۳]. پژوهش نانولوله‌های هالوزیت در دهه‌ی ۱۹۴۰ آغاز شد [۲۴]. اولین کاربرد آن در پوشش خودترمیم‌شونده در اواسط دهه ۱۹۸۰ بود [۱۴]. برخلاف کائولینیت که با ورق‌های صفحه‌ای انباشته شده است، هالوزیت به دلیل لایه‌های آب و شکل نانولوله‌ای، به فرآیند اصلاح لایه‌برداری طولانی نیاز ندارد. هالوزیت را می‌توان در نیوزیلند، استرالیا، ایالات متحده، چین، مکزیک و برزیل مشاهده کرد. هالوزیت به دلیل اندازه آن در محدوده نانو مواد قرار دارد. به طور کلی، طول هالوزیت در محدوده چند میکرون است، برخی از آن‌ها بیش از ۳۰ میکرومتر است [۲۳]. در حالی که قطر خارجی آن‌ها تقریباً ۱۹۰-۳۰ نانومتر، قطر داخلی ۱۰۰-۱۰ نانومتر است. از نظر قیمت، هالوزیت از مواد کم‌هزینه است. با وجودی که قیمت فرآیند خالص‌سازی می‌تواند هزینه این مواد اولیه را بیشتر کند، اما هنوز هم ارزان قیمت‌تر از نانولوله‌های کربنی است. علاوه بر این، در دسترس بودن و فراوانی هالوزیت و منابع آن می‌تواند به هزاران تن در سال برسد که باعث می‌شود نانولوله‌ها برای کاربردهای زیادی در صنایع مورد استفاده قرار گیرند. در حالیکه سهولت دسترسی نانولوله‌های کربن کم‌تر از هالوزیت بوده و قیمت آن‌ها بالاتر است. علاوه بر این، هالوزیت دارای سازگاری بالا و سمیت بسیار کم است، بنابراین، در زمینه‌های گوناگون استفاده می‌شود [۲۸-۲۵]. هالوزیت یک ماده آلومینوسیلیکات با دو سطح پایه متفاوت است. سطح بیرونی از لایه‌های سیلیکات چهاروجهی تشکیل شده است، در حالی که سطح داخلی شامل لایه‌های هشت‌وجهی اکسید آلومینیم می‌باشد. با توجه به سطح بیرونی متشکل از لایه‌هایی با پیوند سیلیکات آن، شارژ منفی ضعیف (پتانسیل زتا منفی) خواهد داشت، در

¹ Kartsonakis

² Berthier

اسید، که توسط الشادعبدالایو^۴ و همکارانش که در سال ۲۰۱۲ انجام شده است، موفق به افزایش ظرفیت بارگذاری بنزوتریازول ۴ بار بیشتر از ظرفیت بارگذاری هالوزیت بدون اصلاح شدند. در این مطالعه محققان، هالوزیت را به صورت جداگانه به محلول ۰/۵، ۱ و ۲ مولار اسید سولفوریک اضافه کردند [۳۳]. این مخلوط به طور مداوم با استفاده از یک همزن مغناطیسی بر روی یک دستگاه گرم کننده، در دمای بین ۴۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد کنترل می‌شد. نمونه سپس پنج بار با آب دی‌یونیزه و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شود. سایر مطالعات انجام شده توسط ژانگ^۵ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ و ماریانو فالکن^۶ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ نیز هم‌چنان اصلاح با اسید روی هالوزیت را اعمال کردند. آزمایش انجام شده تقریباً با روش الشادعبدالایو مشابه بود. ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ اصلاح اسید با مخلوط کردن ۱۵ گرم هالوزیت در محلول ۳ مولار اسید سولفوریک انجام دادند. سپس نمونه‌ها را وارد حمام آب با دمای ۹۰ درجه سانتیگراد برای برخی از گونه‌های مختلف زمانی (۱، ۳، ۵، ۸، ۱۳ و ۲۱ ساعت) کردند. پس از آن نمونه‌ها را با آب مقطر شستند و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک کردند [۳۳-۳۵]. ژو شو^۷ و همکارانش در سال ۲۰۱۵ قبل از اصلاح اسیدی یا قلیایی هالوزیت، عملیات آهکی کردن آن را انجام دادند. هدف از آهکی کردن فعال کردن شبکه سیلیکات آلومینیم است. نانولوله هالوزیت شامل یک لایه چهاروجهی (SiO_4) و یک لایه هشت وجهی (AlO_6) است که شبیه به کائولینیت است، اما نانولوله هالوزیت دارای یک لایه آب است. در کائولینیت، آهکی کردن برای فعال کردن شبکه‌های سیلیکات آلومینیم انجام شد و با اصلاح اسیدی یا قلیایی افزایش یافت. آهکی کردن باعث ایجاد تغییر در ساختار نانولوله هالوزیت به علت تغییرات دما می‌شود.

مدول الاستیسیته هالوزیت با استفاده از یک آزمون خمش در سه نقطه با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^۱ اندازه‌گیری شد. اگر قطر خارجی هالوزیت تقریباً ۱۶۰-۵۰ نانومتر باشد، متوسط مدول الاستیک ۱۴۰ گیگاپاسکال است، در حالی که اگر قطر خارجی هالوزیت کمتر از ۵۰ نانومتر باشد، متوسط مدول الاستیک ۴۶۰ گیگاپاسکال است. تحقیقات نشان می‌دهد که مدول الاستیک هالوزیت تک‌لایه از هالوزیت چندلایه به واسطه مونتموریلونیت تک‌لایه، بالاتر است [۲۸].

۳-۲- اصلاح نانولوله هالوزیت

اصلاح شیمیایی به‌طور کلی برای هالوزیت‌ها کاربرد دارد، اصلاح اسیدی و قلیایی است. در هالوزیت‌ها، اگر اصلاح اسیدی و قلیایی در شرایط شدید انجام شود، می‌تواند به ساختار هالوزیت آسیب برساند. اصلاح اسیدی در هالوزیت می‌تواند سبب لایه‌لایه شدن^۲ شود، در حالی که اصلاح با قلیایی‌ها می‌تواند باعث سیلیکات‌زدایی^۳ شود. همانند همان اصلاح اسیدی در کائولینیت، اصلاح اسیدی در هالوزیت‌ها، سطح خاصی از تخلخل را افزایش می‌دهد. با این حال، اثرات اصلاح اسیدی بر روی هالوزیت می‌تواند کاملاً متفاوت از اصلاح اسیدی در کائولینیت به علت شکل نانولوله‌ای هالوزیت باشد، که این امر واکنش اسید را نسبت به ساختار صفحات کائولینیت آسان‌تر می‌کند. علاوه بر این، وجود عدم سازگاری لایه‌ی آب با لایه‌های هشت و چهاروجهی که هالوزیت را تشکیل می‌دهند، می‌تواند با اسید به‌طور مستقیم واکنش نشان دهند، در حالی که برای کائولینیت، یک پیش گرمایش قبل از اصلاح اسیدی لازم است [۳۲]. اصلاح اسید در هالوزیت‌ها با نفوذ یون‌های هیدروژن به سطح داخلی هالوزیت آغاز می‌شود که بعداً با لایه‌های آلومینا تعامل می‌کند. تصویر این طرح در شکل ۲ نشان داده شده است. فرآیند اصلاح

⁴ Abdullayev

⁵ Zhang

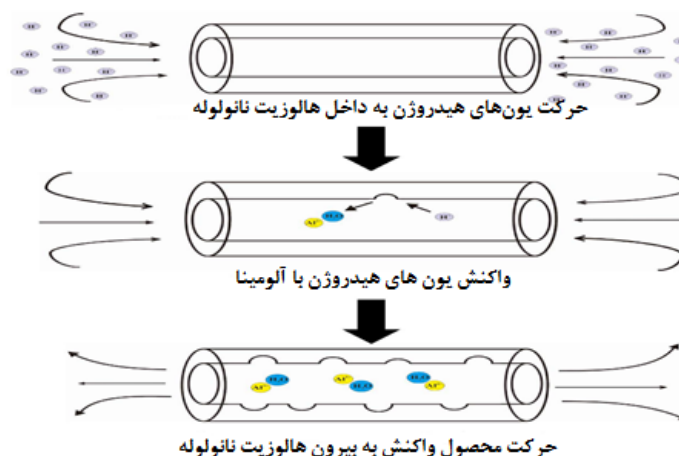
⁶ Jesus Marino Falcon

⁷ Zhu Shu

¹ AFM

² Dealumination

³ Desilication



شکل ۲- شمای اصلاح اسیدی بر روی نانولوله هالوزیت [۳۳].

مقاله

لوله هالوزیت کار کردند [۴۲]. وانگ^۷ و همکارانش در سال ۲۰۱۱، تحقیقاتی در مورد بارگذاری نانوذرات روتینم روی نانولوله هالوزیت انجام داده‌اند، دریافتند که بارگذاری با روش اشباع مرطوب انجام نمی‌شود، بلکه با روش کاهش پلی‌ال انجام می‌شود و پس از آن با استفاده از دستگاه یکنواخت‌کننده فراصوت بر روی نانولوله هالوزیت‌ها رسوب داده می‌شود [۴۳]. عامل اتصال سیلان در نانولوله هالوزیت‌ها با هدف کنترل میزان بارگذاری و پراکندگی نانو ذرات فلزات گران بها فعال شده است. تحقیق انجام شده توسط ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ با آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان به عنوان یک عامل اتصال بین عنصر پالادیم و نانولوله‌های هالوزیت استفاده کردند [۴۴، ۴۵].

بر اساس وزن مولی، ماده‌ای که می‌تواند در نانولوله هالوزیت بارگذاری شود، می‌تواند به شرح زیر تقسیم شود: (۱) وزن مولکولی پایین با وزن مولکولی کمتر از ۳۰۰ گرم بر مول (مثل بنزوتریازول، ۸- هیدروکسی کوئینولین، هیدروکلراید پروپرانولول)، (۲) وزن مولکولی متوسط با وزن مولکولی ۱۰۰۰-۳۰۰ گرم بر مول (مانند نیفیدپین، دوکسورابیسین و فنتانیل) و (۳) وزن مولکولی بیشتر از ۱۰۰۰ گرم بر مول (مانند انسولین و اولیگونوکلوئوتید) [۲۸]. توانایی و ظرفیت بارگذاری عامل فعال در نانولوله‌ی هالوزیت تحت تاثیر شکل نانولوله هالوزیت‌ها، pH محلول و حلال قرار می‌گیرد. علاوه بر این، بر اساس ماهیت ترکیب، روش بارگذاری ماده در نانولوله هالوزیت می‌تواند به صورت زیر تقسیم شود: (الف) برای جذب مولکول‌های آبدوست، نانولوله‌ی هالوزیت با محلول اشباع ماده‌ی فعال مخلوط می‌شود و در معرض شرایط خلاء قرار می‌گیرد، (ب) برای مواد با حلالیت‌های بالا، آن‌ها را می‌توان با مواد پلیمری که سازگار با عامل فعال است ترکیب کرد، مانند پلی‌وینیل‌پیرولیدون و (ج) مواد با نقطه ذوب پایین را می‌توان در قالب مایع بارگذاری کرد [۲]. برای به‌دام انداختن بازدارنده به روش خلاء (همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است)، ابتدا نانولوله هالوزیت به صورت پودر با یک محلول اشباع بازدارنده مخلوط شد. یک ظرف حاوی رسوب نانولوله هالوزیت به یک شیشه خلاء انتقال داده شد و سپس با پمپ خلاء تخلیه شد. حباب‌های کوچک نشان دهنده این است که هوای داخل نانولوله هالوزیت حذف شد و با بازدارنده خوردگی جایگزین شده است. رسوب به مدت چند ساعت تحت خلاء قرار داده می‌شود. سپس نمونه به شرایط جوی بازگردانده می‌شود. این فرایند برای بهبود کارایی بارگذاری چندین بار تکرار شد. نانولوله هالوزیت‌ها با سانتیفریژ جدا شدند و سپس با آب شسته و خشک شد. این روش خلاء برای بارگذاری بازدارنده‌ها در نانولوله هالوزیت استفاده شده است [۴۸-۴۵، ۳۶، ۱۰].

۳-۴- شکل‌گیری مسدود کردن انتهای نانولوله‌ها

میانگین زمان برای یک ترکیب شیمیایی که از نانولوله‌های خاک رس آزاد می‌شود در حدود ۱۰-۵ ساعت است.

۵ گرم نانولوله هالوزیت آهکی‌شده با استفاده از یک هم‌زن مغناطیسی با محلول ۵ مولار کلرید هیدروژن یا ۲ مولار هیدروکسید سدیم در یک ظرف شیشه‌ای با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت مخلوط نمود. سپس محلول با آب دی‌یونیزه شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۳۶]. وایت^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ یک مطالعه برای ارزیابی اثر اسید و قلیا به عنوان یک محیط خورنده بر روی نانولوله‌ی هالوزیت انجام دادند. اصلاح اسید با اسید قوی (۱ مولار اسید سولفوریک) برای مدت زمان طولانی (۸۴ روز)، حلالیت آلومینیم (۳ ظرفیتی) بیشتر از حلالیت سیلیسیم (۴ ظرفیتی) انجام داد که موجب تشکیل ذرات کوچک SiO_2 در لوله‌ها گردید. اصلاح با یک قلیایی قوی (۱ مولار هیدروکسید سدیم) نیز در طی ۸۴ روز نشان داد که حلالیت سیلیسیم (۴ ظرفیتی) بیشتر از حلالیت آلومینیم (۳ ظرفیتی) است و باعث تشکیل ذرات صفحه‌ای حاوی لایه های $\text{Al}(\text{OH})_3$ می‌شود. غلظت آلومینیم (۳ ظرفیتی) و سیلیسیم (۴ ظرفیتی) توسط طیف‌سنجی نوری تعیین شد که نشان داد ۱۷٪ از آلومینیم (۳ ظرفیتی) و ۲۹٪ از سیلیسیم (۴ ظرفیتی) تحت شرایط قلیایی قوی حل شده است، در حالی که ۳۵٪ از آلومینیم (۳ ظرفیتی) و ۱۵٪ سیلیسیم (۴ ظرفیتی) تحت شرایط قوی اسید حل شدند. نتایج نشان داد که اصلاح اسید در بزرگ کردن قطر سطح داخلی موثر بود [۳۷].

۳-۳- سازوکار بارگذاری بازدارنده‌های هالوزیتی

بارگذاری عامل فعال یا پرکننده به نانوکپسول‌ها می‌تواند به روش‌های مختلفی مانند به‌هم‌زدن کپسول‌ها به همراه بازدارنده‌ها، خیساندن کپسول‌ها در محلول بازدارنده و استفاده از روش لایه به لایه^۲ [۳۹ و ۳۸، ۱۸، ۱۶] انجام شود. به طور کلی دو روش بارگذاری در طی کپسوله‌کردن عامل فعال در نانولوله هالوزیت‌ها، بارگذاری مستقیم و بارگذاری نمک‌زدایی^۳ وجود دارد. تعدادی از روش‌ها برای پراکنده‌شدن نانوذرات فلزی روی سطح هالوزیت ساخته شده است. بر اساس تحقیقات سینگ^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۲، نانوکاتالیزور کادمیم سلنید-نانولوله هالوزیت را با استفاده از روش هیدروترمال سنتز کردند [۴۰]. پاپولیس^۵ و همکارانش در سال ۲۰۱۰، دی اکسید تیتانیم-نانو لوله هالوزیت را با قرار دادن یک شکل از دی اکسید تیتانیم روی سطح نانولوله هالوزیت‌ها از طریق روش سل ژل با ایزوپروپوکساید تیتانیم به عنوان پیش‌ساز با اصلاح هیدروترمال در ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بدست آوردند [۴۱]. علاوه بر این، تانگ^۶ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ روی روش اشباع برای سیستم‌های کاتالیزوری نانوذرات مانند اکسید آهن نیکل - نانو لوله هالوزیت و نیکل آهن - نانو

¹ White

² LbL

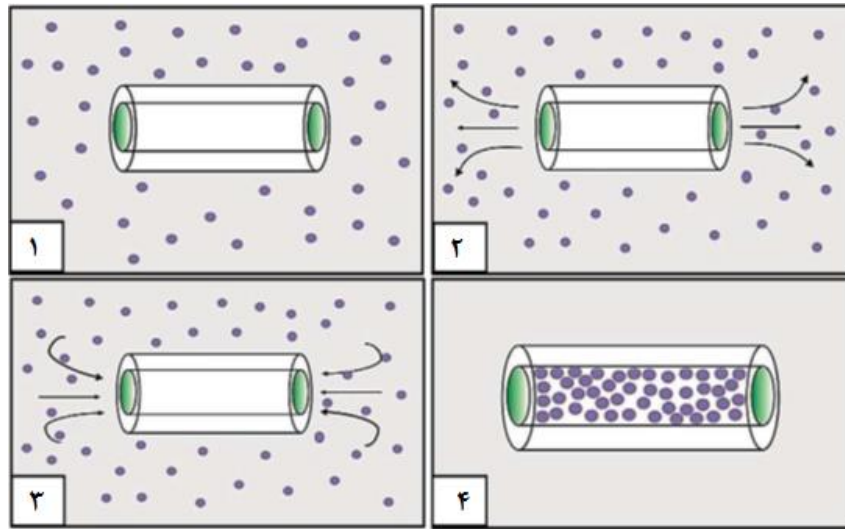
³ Desalination

⁴ Xing

⁵ Papoulis

⁶ Tang

⁷ Wang



شکل ۳- روش بارگذاری نانولوله هالوزیت با بنزوتریازول [۱].

۲-۵- روش‌های رهایش بازدارنده‌ها

اگر یک محرک مناسب وجود داشته باشد، طبیعت خود تعمیرشونده یا خود ترمیم‌شونده در پوشش فعال خواهد شد. محرک ممکن است شامل تغییرات دما، تابش، تغییر pH، تغییرات فشار و آسیب‌های مکانیکی باشد. با این وجود، تمام آسیب‌های مکانیکی ناشی از یک فرآیند خوردگی نیست و تمام خوردگی‌ها توسط یک ترک در سطح پوشش آغاز نمی‌شود [۵۰]. پس بهترین تحریک برای پوشش‌های خودترمیم‌شونده حاوی کپسول، تغییرات پتانسیل الکتروشیمیایی است که وقتی خوردگی اتفاق می‌افتد، کاهش می‌یابد [۱۴]. تعامل بین نانولوله هالوزیت و ترکیبات بارگذاری‌شده یا عامل فعال به pH بستگی دارد. تغییرات pH بر پایداری تجمع (کمپلکس) تاثیر می‌گذارد، بنابراین ترکیبات بارگذاری‌شده را آزاد می‌کند. حساسیت pH را می‌توان با تشکیل پلی‌الکترولیت حساس به pH در پوسته نانولوله‌ها بهبود داد [۵۱]. آزادسازی عامل فعال از نانولوله‌های هالوزیت به خواص فیزیکی و شیمیایی عامل فعال و تعامل بین عامل فعال و نانولوله‌ی هالوزیت بستگی دارد [۲۸]. رهایش کامل ترکیبات معدنی باید در طی ۱-۲ ساعت به میزان قابل ملاحظه‌ای سریع‌تر از ترکیب آلی باشد. شکل ۴ نشانگر سازوکار آزاد شدن در پوشش هوشمند است [۴۷].



شکل ۴- شمای بازدارنده‌های بارگذاری‌شده در میکرو یا نانو حامل‌ها به عنوان یک پوشش خودترمیم‌شونده [۴۷].

بعضی از کاربردها مدت زمان بیشتری را صرف رهایش می‌کنند، مانند رهایش دارو در ۱-۳ روز، ضد میکروبی‌ها در چند هفته، بازدارنده‌های خوردگی در چند ماه یا حتی سال‌ها لازم است. علاوه بر این، در بعضی از کاربردها، عامل فعال نیز مورد نیاز است تا در یک ناحیه خاص از قبیل ناحیه ترک یا آسیب دیده آزاد شود. بنابراین لازم است یک مسدودکننده در انتهای لوله برای کنترل سرعت آزاد شدن عامل فعال، ایجاد شود. بر اساس یوری لوف^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۵، سه سازوکار برای شکل‌گیری انتهای مسدود شده بررسی کردند [۴۹].

- کپسوله‌کردن لایه‌به‌لایه: جایی که نانولوله‌های هالوزیت دارای پتانسیل زتای منفی یا شارژ منفی بر روی لایه بیرونی هستند. لایه اول که به نانولوله هالوزیت اعمال خواهد شد، یک لایه پلی‌کاتیون مانند کیتوزان، پلی‌اتیلین آمین، پلی‌استایرن و هیدروکلراید پلی‌آلیل آمین است. پس از آن یک لایه با شارژ مثبت ایجاد می‌شود، بنابراین سطح نانولوله‌ی هالوزیت نیز مثبت خواهد بود. سپس پلی‌الکترولیت با شارژ منفی (مانند پلی‌استایرن سولفونات سدیم، اسید پلی‌اکریلیک و هپارین^۲) رسوب داده می‌شود که تجمع لایه‌های پلی‌کاتیون/ پلی‌آنیونی را تشکیل می‌دهد.
- تشکیل اوره فرمالدئید بر روی سطح نانولوله هالوزیت: نانولوله هالوزیت در معرض محلول پیش پلیمر اوره فرمالدئید قرار می‌گیرد. به علت فراوانی پیوند H-N پیش پلیمر به سطح نانولوله هالوزیت و انتهای سطح داخلی جذب می‌شود. شبکه‌ای شدن از پیش پلیمر باعث ایجاد یک لایه‌ی نازک می‌شود که انتهای سطح داخلی را می‌پوشاند.
- تشکیل یک ممانعت‌کننده مس یا یک ممانعت‌کننده فلزی: ممانعت‌کننده‌های خوردگی به صورت پلیمر دو بعدی با یون مس که انتهای لوله را مسدود و در نانولوله هالوزیت نفوذ می‌کند.

^۱ Yuri Lvov
^۲ Heparin

مقاله

۴- تاثیر حضور هالوزیت در بازدارندگی خوردگی

در سال ۲۰۱۶ بگاله^۱ و همکارانش ویژگی سدگری بازدارنده خوردگی در نانو حامل‌های معدنی را بررسی کردند. در این کار، نانولوله‌های هالوزیت نانورس به عنوان نانوحامل معدنی برای کپسول‌دار کردن بنزوتریازول به عنوان بازدارنده‌ی فعال خوردگی استفاده شد. درصدوزنی بنزوتریازول کپسوله‌شده در هالوزیت ۲ تا ۱۰ بود و سپس در پوشش اپوکسی پلی-آمید پراکنده شد. عملکرد ضد خوردگی خودترمیم‌شوندگی نیز در این پوشش نانوکامپوزیتی با استفاده از طیف‌سنجی مقاومت الکتروشیمیایی مورد آزمایش قرار گرفت [۵۲].

رفتار خوردگی اپوکسی پلی‌آمید و پوشش پلی‌آمیدی حاوی نانوحامل (۱۰-۲ درصد وزنی) پوشش داده‌شده بر روی قطعه‌های فولاد نرم در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم، مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۵). در شکل دیده می‌شود که پوشش اپوکسی پلی‌آمید بدون کپسول خراش داده‌شده مقاومت در برابر خوردگی خود را از دست می‌دهد و باعث خسارت و آسیب جدی پس از ۱۰ روز غوطه‌وری می‌شود. هم‌چنین برای این پوشش، مقاومت در برابر خوردگی پس از آخرین روز غوطه‌وری رفته رفته کاهش یافته است. اما نانو حامل هالوزیت حاوی بنزوتریازول که در پوشش اپوکسی پلی‌آمیدی پراکنده شده است، حفاظت از خوردگی بهتر را فراهم می‌کند و مقاومت خوردگی تا آخرین روز غوطه‌ور شدن اندکی کاهش می‌یابد. در سال ۲۰۱۷ ماناسا^۲ و همکارانش، نانولوله‌های هالوزیتی را با بازدارنده‌های خوردگی کاتیونی (Ce^{3+}/Zr^{4+}) بارگذاری و در شبکه سیلیکاتی هیبریدی سل-ژل پراکنده کردند و برای تولید پوشش روی آلیاژ آلومینیم A356.0 به کار بردند [۵۳]. مقاومت به خوردگی پوشش‌های حاوی بازدارنده بارگذاری‌شده و بارگذاری‌نشده در نانولوله‌ی هالوزیت را با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس

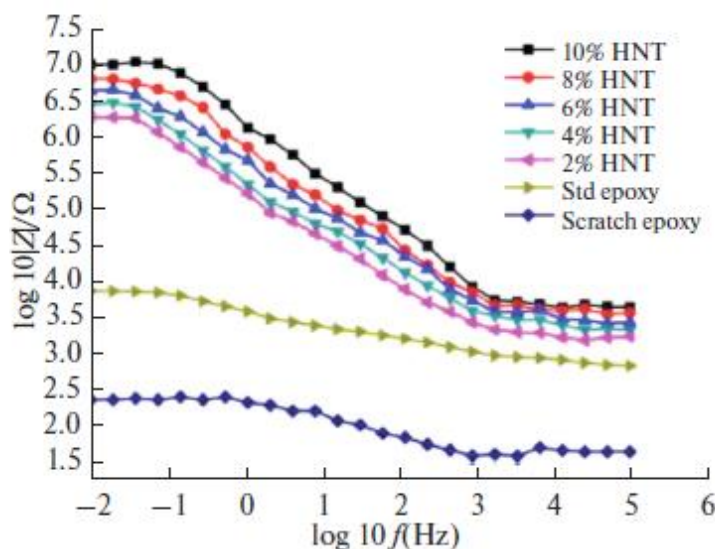
الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار دادند و با زیرآیند پوشش داده‌نشده بررسی کردند. ارزیابی خواص خودترمیم‌شوندگی، را با روش روبش الکترودهای ارتعاشی انجام دادند. پوشش‌های تولید شده با استفاده از نانولوله‌های حاوی بازدارنده‌های خوردگی پراکنده‌شده در محلول سل، پس از مدت زمان طولانی در معرض مواد خوردنده، حداکثر حفاظت خوردگی را از خود نشان داد. بازدارنده‌های خوردگی برای بهبود زیرآیند در محل آسیب‌دیده آزاد شدند. مطالعات طیف‌سنجی مقاومت الکتروشیمیایی پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول ۳.۵ درصد کلرید سدیم به مدت ۱، ۷۲، ۱۲۰ و ۱۶۸ ساعت انجام شد. برای مدت زمان طولانی قرار گرفتن در معرض این محلول، زیرآیند پوشش سل حاوی بازدارنده‌های کپسوله‌شده خودترمیم‌شونده در هالوزیت نانو رس به نظر می‌رسد که افزایش مقاومت بیشتری را نشان می‌دهد، و پس از ۱۲۰ ساعت، امپدانس پوشش سل حاوی بازدارنده‌های کپسوله‌شده خودترمیم‌شونده در هالوزیت نانورس بالاترین بود. در زمان‌های بیشتر، ۱۶۸ ساعت، مقادیر امپدانس هنوز بالاتر از همه زیرآیندها بود.

مقادیر امپدانس زیرآیندهای پوشش داده شده در زمان قرار گرفتن در معرض طولانی مدت از ۱۲۰ تا ۱۶۸ ساعت کاهش می‌یابد و نشان می‌دهد که حفاظت سدگری فقط برای مدت کوتاهی دوام می‌آورد و تا زمانی که هیچ آسیبی به پوشش نرسد. زیرآیند پوشش داده‌شده سل حاوی هالوزیت نانو رس کاهش مقدار امپدانس را در افزایش مدت زمان قرار گرفتن در معرض محیط خوردنده نشان می‌دهد. بنابراین، پس از ۱۶۸ ساعت، زیرآیندهای پوشش سل حاوی بازدارنده‌های کپسوله‌شده خودترمیم‌شونده در هالوزیت نانورس، مقاومت بیشتری نسبت به انتقال جریان را نشان دادند. آدسول^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ مشابه همین کار را بر روی آلیاژ منیزیم AZ91D انجام داده‌اند و به نتایج مشابهی دست یافتند [۵۴].

^۲ adsul

^۱ Bagale

^۲ Manasa



شکل ۵- نمودار بد داده‌های طیف‌سنجی مقاومت الکتروشیمیایی، نمونه‌ها پس از ۱۰ روز غوطه‌وری در محلول آبی ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم [۵۲].

۵- نتیجه گیری

در لومن داخلی نانولوله‌ی هالوزیت انجام شد. نتایج نشان می‌دهند که بازدارنده خوردگی می‌تواند در لومن نانولوله هالوزیت پر شوند و به بازده بارگذاری در وزن ۵ تا ۲۰ درصد برسد. مطالعه بیشتر در این زمینه باید به کشف اثر عوامل بارگذاری شده به بازده بارگذاری و دسترسی به انواع مختلف بازدارنده خوردگی که می‌تواند در لومن داخلی هالوزیت قرار گیرد انجام شود.

نانو لوله هالوزیت، ارزان‌قیمت زیست‌سازگار، غیرسمی و فراوان هستند. نانو لوله‌های هالوزیت می‌توانند زمان رهایش بازدارنده در محیط آبی را به طور قابل توجهی افزایش دهند. در حال حاضر استفاده از نانو لوله‌های هالوزیت به عنوان یک نانوحامل برای بازدارنده‌های خوردگی توسعه یافته است. برخی از مطالعات در این زمینه با بارگذاری بازدارنده‌های خوردگی

۶- مراجع

- E. Abdullayev, V. Abbasov, A. Tursunbayeva, V. Portnov, H. Ibrahimov, G. Mukhtarova, Y. Lvov, "Self-healing coatings based on halloysite clay polymer composites for protection of copper alloys", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 4464–4471, **2013**.
- Y. M. Lvov, D. G. Shchukin, H. Mohwald, R. R. Price, "Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 814–820, **2008**.
- H. Wei, Y. Wang, G. Jiang, N. Z. Shen, D. Jiang, X. Zhang, X. Yan, J. Zhu, Q. Wang, L. Shao, H. Lin, S. Wei, Z. Guo, "Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings", *J. Mater. Chem. A*, 3, 469–480, **2015**.
- M. Samadzadeh, S. H. Boura, M.P. Peikari, S. M. Kasirih, A. Ashrafi, M. Samadzadeh, S. H. Boura, M. P. Peikari, S.M. Kasirih, A. Ashrafi, "A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules", *Prog. Org. Coat.* 68, 159–164, **2010**.
- D. Shchukin, H. Möhwald, "A coat of many functions", *Mater. Sci.* 341, 1458–1459, **2013**.
- K. Chung, S. Lee, M. Park, P. Yoo, Y. Hong, "Preparation and characterization of microcapsule-containing self-healing asphalt", *J. Ind. Eng. Chem.* 29, 330–337, **2015**.
- B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White, "Self-healing polymers and composites", *Annu. Rev. Mater. Res.* 40, 179–211, **2010**.
- P. kardar, "The effect of polyurethane- isophorone microcapsules on self-healing properties of an automotive clearcoat", *Pig. Res. Technol.* 45, 73-78, **2016**
- R. Meirowitz, "Microencapsulation technology for coating and lamination of textiles", *Smart Text. Coat. Laminates*, 3, 125–154, **2010**.
- S. H. Sonawane, B.M. Teo, A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, "Sonochemical synthesis of ZnO encapsulated functional nanolatex and its anticorrosive performance", *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2200–2205, **2010**.
- H. Wei, Y. Wang, G. Jiang, N.Z. Shen, D. Jiang, X. Zhang, X. Yan, J. Zhu, Q. Wang, L. Shao, H. Lin, S. Wei, Z. Guo, "Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings", *J. Mater. Chem. A*, 3, 469–480, **2015**.
- S. Khoei, S. H. Payandeh, P. Jafarzadeh, "Size and core content optimization of epoxy nanocapsules by response surface methodology for use in self-healing coatings", *Smart Mater. Struct.* 25, **2016**.
- R. Meirowitz, "Microencapsulation technology for coating and lamination of textiles", *Smart Text. Coat. Laminates*, 3, 125–154, **2010**.
- C.S. Peyratout, H. Möhwald, L. Dähne, H. Mohwald, L. Dahne, "Preparation of photosensitive dye aggregates and fluorescent nanocrystals in microreaction containers", *Adv. Mater.* 15, 1722–1726, **2003**.
- A. Manna, T. Imae, K. Aoi, M. Okada, "Synthesis of dendrimer-passivated noble metal nanoparticles in a polar medium: comparison of size between silver and gold particles", *Chem. Mater.* 3, 1674–1681, **2001**.
- A. Sunder, M. Krämer, R. Hanselmann, R. Mülhaupt, H. Frey, "Molecular nanocapsules based on amphiphilic hyperbranched polyglycerols", *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 3552–3555, **1999**.
- X. Lu, "Preparation and characterization of micron-sized polystyrene/polysiloxanecore/shell particles", *Colloid Polym. Sci.* 284, 1062–1066, **2006**.
- C.I. Zoldesi, C.A. Van Walree, A. Imhof, "Deformable hollow hybrid silica/siloxane colloids by emulsion templating", *Langmuir*, 4343–4352, **2006**.
- B.A. Bhanvase, Y. Kutbuddin, R.N. Borse, N.R. Selokar, D.V. Pinjari, P.R. Gogate, S.H. Sonawane, A.B. Pandit, "Ultrasound assisted synthesis of calcium zinc phosphate pigment and its application in nanocontainer for active anticorrosion coatings", *Chem. Eng. J.* 231, 345–354, **2013**.
- B.M. Teo, S.W. Prescott, M. Ashokkumar, F. Grieser, "Ultrasound initiated miniemulsion polymerization of methacrylate monomers", *Ultrason. Sonochem.* 15, 89–94, **2008**.
- S. H. Sonawane, B.M. Teo, A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, "Sonochemical synthesis of ZnO encapsulated functional nanolatex and its anticorrosive performance", *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2200–2205, **2010**.
- X. Teng, D. G. Shchukin, H. Mohwald, "Encapsulation of water-immiscible solvents in polyglutamate/polyelectrolyte nanocontainers", *Adv. Funct. Mater.* 17, 1273–1278, **2007**.
- E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, "Halloysite clay minerals—a review", *Clay Miner.* 40, 383–426, **2005**.
- L. Yu, H. Wang, Y. Zhang, B. Zhang, J. Liu, E. Sci, "Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment", *Environ. Sci. Nano* 3, 28–44, **2016**.
- V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, "Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes", *Biomacromolecules* 11, 820–826, **2010**.
- X. Lai, M. Agarwal, Y. M. Lvov, C. Pachpande, K. Varahramyan, F.A. Witzmann, "Proteomic profiling of halloysite clay nanotube exposure in intestinal cell co-culture", *J. Appl. Toxicol.* 33, 1316–1329, **2013**.
- G. I. Fakhru'llina, F. S. Akhatova, M. Lvov, R. F. Fakhru'llin, "Environmental science nano toxicity of halloysite clay nanotubes in vivo: a caenorhabditis elegans study", *Environ. Sci. Nano* 2, 54–59, **2015**.
- P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, "Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects", *Appl. Clay Sci.* 112–113, 75–93, **2015**.
- H.A. Duarte, M.P. Lourenço, T. Heine, L. Guimarães, "Clay mineral nanotubes: stability, structure and properties", *Stoichiometry and Materials Science – When Numbers Matter.* 3–25, **2009**.

30. M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, "Recent advance in research on halloysite nanotubes/polymer nanocomposite", *Prog. Polym. Sci.* 39, 1498–1525, **2014**.
31. R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikwad, B.K. Panda, "Halloysite nanotubes and applications: a review", *J. Adv. Sci. Res.* 3, 25–29, **2012**.
32. A. B. Zhang, L. Pan, H. Y. Zhang, S. T. Liu, Y. Ye, M. S. Xia, X. G. Chen, "Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite", *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 396, 182–188, DOI:10.1088/0957-4484/23/6/065705, **2012**.
33. J. M. Falcón, T. Sawczen, I. V. Aoki, "Dodecylamine-loaded halloysite nanocontainers for active anticorrosion coatings", *Front. Mater.* 2, 1–13, **2015**.
34. Z. Shu, Y. Chen, J. Zhou, T. Li, D. Yu, Y. Wang, "Applied clay science nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye adsorption applications", *Appl. Clay Sci.* 113, 17–24, **2015**.
35. R. D. White, D. V. Bavykin, F.C. Walsh, "The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions", *Nanotechnology.* 23, **2012**.
36. D. Snihirova, S. V. Lamaka, M.F. Montemor, "SMART protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO₃ microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrates", *Electrochim. Acta.* 83, 439–447, **2012**.
37. M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Möhwald, M. G. S. Ferreira, "Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor", *Chem. Mater.* 19, 402–411, **2007**.
38. W. Xing, L. Ni, P. Huo, Z. Lu, X. Liu, Y. Luo, Y. Yan, "Applied surface science preparation high photocatalytic activity of CdS/halloysite nanotubes (HNTs) nanocomposites with hydrothermal method", *Appl. Surf. Sci.* 259, 698–704, **2012**.
39. D. Papoulis, S. Komarneni, A. Nikolopoulou, P. Tsoilis-Katagas, D. Panagiotaras, H.G. Kacandes, P. Zhang, S. Yin, T. Sato, H. Katsuki, "Palygorskite- and halloysite-TiO₂ nanocomposites: synthesis and photocatalytic activity", *Appl. Clay Sci.* 50, 118–124, **2010**.
40. X. Tang, L. Li, B. Shen, C. Wang, "Halloysite-nanotubes supported FeNi alloy nanoparticles for catalytic decomposition of toxic phosphine gas into yellow phosphorus and hydrogen", *Chemosphere.* 91, 1368–1373, **2013**.
41. L. Wang, J. Chen, L. Ge, Z. Zhu, V. Rudolph, "Halloysite-nanotube- supported Ru nanoparticles for ammonia catalytic decomposition to produce CO_x-free hydrogen", *Energy Fuels* 25, 3408–3416, **2011**.
42. Y. Zhang, A. Tang, H. Yang, J. Ouyang, "Applied clay science applications and interfaces of halloysite nanocomposites", *Appl. Clay Sci.* 119, 8–17, **2016**.
43. Y. Zhang, J. Ouyang, H. Yang, "Metal oxide nanoparticles deposited onto carbon-coated halloysite nanotubes", *Appl. Clay Sci.* 95, 252–259, **2014**.
44. E. Abdullayev, K. Sakakibara, K. Okamoto, W. Wei, K. Ariga, Y. Lvov, "Natural tubule clay template synthesis of silver nanorods for antibacterial composite coating", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3, 4040–4046, **2011**.
45. E. Abdullayev, Y. Lvov, "Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers", *J. Mater. Chem.* 20, 6681, **2010**.
46. E. Shchukina, D. Shchukin, D. Grigoriev, "Halloysites and mesoporous silica as inhibitor nanocontainers for feedback active powder coatings", *Prog. Org. Coat.* 123, 6–11, **2016**.
47. Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhruddin, "Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional", *Adv. Mater.* 28, 1227–1250, **2015**.
48. A. Vimalanandan, L. P. Lv, T.H. Tran, K. Landfester, D. Crespy, M. Rohwerder, "Redox-responsive self-healing for corrosion protection", *Adv. Mater.* 25, 6980–6984, **2013**.
49. D. G. Shchukin, H. Möhwald, B. D. G. Shchukin, H. Möhwald, "Surface-engineered nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitors", *Adv. Funct. Mater.* 17, 1451–1458, **2007**.
50. D. Rawtani, Y.K. Agrawal, "Multifarious applications of halloysite nano tubes: a review", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 30, 282–295, **2012**.
51. M. Du, B. Guo, D. Jia, "Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review", *Polym. Int.* 59, 574–582, **2010**.
52. S. Manasa, A. Jyothirmayi, T. Siva, S. Sathiyarayanan, K. V. Gobi, R. Subasri, "Effect of inhibitor loading into nanocontainer additives of self-healing corrosion protection coatings on aluminum alloy A356.0", *J. Alloy. Compd.* 726, 969–977, **2017**.
53. U. D. Bagale, R. Desale, S. H. Sonawane, R. D. Kulkarni, "An Active Corrosion Inhibition Coating of Two Pack Epoxy Polyamide System using Halloysite Nanocontainer", *Prot. Met. Phys. Chem.* 54, 230–239, **2018**.
54. S. H. Adsul, K. R. C. S. Raju, B. V. Sarada, S. H. Sonawane, R. Subasri, "Evaluation of self-healing properties of inhibitor loaded nanoclay-based anticorrosive coatings on magnesium alloy AZ91D", *J. Magnes. Alloy.* 6, 299–308, **2018**.