

微孔分散法制备单分散微胶囊研究进展

洪 波, 王保国^{*}

(清华大学化工系, 北京 100084)

摘要:小粒径单分散多孔微胶囊的制备具有重要学术意义和实际应用价值。本文在介绍传统的微胶囊合成方法和特性表征的基础上, 重点阐述利用孔径均一的 SPG 膜分散乳化法, 以及微通道法制备粒径单分散微乳液和微胶囊的工艺过程、技术原理及该技术的开发应用现状。

关键词:单分散; 膜乳化; 微通道; 微胶囊

引言

利用成膜材料把固体或液体包覆成微小颗粒形成微胶囊, 它具有改善和提高物质外观及其性质的能力, 能够贮存微细状态的物质, 并在需要时释放该物质。相关的研究开始于 20 世纪 30 年代, 50 年代取得重大成果, 90 年代以来微胶囊技术的研究取得了更大的进展。目前已可制备出 $1\sim 1000\mu\text{m}$ 范围^[1]的胶囊, 其应用范围也从最初的无碳复写纸扩展到医药、食品、农药、饲料、涂料、油墨、粘合剂、化妆品、洗涤剂、感光材料和纺织等各个行业。微胶囊之所以被广泛地应用于工业品, 是由于通过对物质进行胶囊化可以实现多功能化, 提高产品的附加值; 可改善被包裹物质的物理性质(颜色、外观、表观密度、溶解性); 提高物质的稳定性, 使物质免受环境的影响; 改善被包裹物质的反应活性、耐久性(延长挥发性物质的贮存时间)、压敏性、热敏性和光敏性; 减少有毒物质对环境造成的不利影响; 使药物具有靶向功能; 屏蔽气味; 降低物质毒性; 根据需要持续释放物质进入外界环境; 将不相容的化合物隔离等^[2]。

微胶囊的性质强烈地依赖其尺寸、形态和结构, 其中外观尺寸一直是表征微胶囊的最重要的物理量之一, 对微胶囊尺寸及其分布的有效控制一直是普遍关注的热点。人们期待获得粒径单分散的微胶囊颗粒, 通过对结构与性能之间关系的研究, 获得物质在不同尺度材料中迁移的信息, 为微结构材料设计和高功能化奠定基础。本文综述近年来利用微孔分散原理通过无机玻璃 SPG(Shirasu Porous Glass)膜乳化法和硅板材料表面的微通道 MC(Microchannel)乳化法, 在获得单分散微胶囊方面进行的成功尝试, 归纳总结制备单分散乳液的技术要点和今后研究方向。

1 微胶囊化粒子的特征参数及其影响因素

微胶囊技术涉及到乳液和胶体化学领域, 具有乳液和胶体的共同特征, 乳液和胶体的表征手段适用于微胶囊。微胶囊的特征参数通常包括粒径大小、粒度分布、囊膜厚度、芯材料的质量百分数^[3]、包裹膜的渗透性、芯材释放速度、表面电荷密度、微胶囊的形态等。

1.1 粒度分布

通过搅拌方式制备乳液和乳液聚合方法合成微胶囊工艺过程中, 粒度分布的关键因素是悬浮混合物被搅拌或混合的均匀性, 这种均匀性取决于容器和搅拌器的结构设计。搅拌或混合越均匀, 液滴及最终微胶囊产品的粒度分布越狭窄。工艺参数条件的变化对于最终产品的粒度分布影响很大, 通过实验发现, 平均粒径与悬浮参数的关系如式(1)所示。

基金项目:国家自然科学基金(20276033, 20276014), 国家“973”项目(2003CB615701);

作者简介:洪波(1979—), 男, 江苏省扬州市人, 硕士研究生;

*** 通讯联系人,** Tel: 010-62788777, E-mail: hbwang@tsinghua.edu.cn

$$d \propto K \frac{D_v R \gamma_d \zeta}{D_s N \gamma_m C_s}$$

(1)

式中 d 为液滴平均粒径; K 为设备参数(取决于设备结构, 搅拌器形式等); D_v 为容器直径; D_s 为搅拌器直径; R 为液滴相与悬浮介质的体积比; N 为搅拌速度或混合功率; γ_d 为液滴相粘度; γ_m 为悬浮介质粘度; ζ 为两个不相容相之间的表面张力; C_s 为稳定剂浓度。

1.2 囊膜厚度

一般说来, 微胶囊中芯材料的含量为 70%(wt)~90%(wt), 微胶囊的囊膜厚度为 0.1~200 μm 。囊膜厚度与制法有关, 一般来说相分离法合成微胶囊的囊膜厚度为微米级, 用界面聚合法制得的微胶囊的囊膜则是纳米级。除此之外, 影响囊膜厚度的主要因素还有粒径尺寸、囊膜材料含量等因素。

囊膜厚度可以使用装有测微计和浸没物镜的光学显微镜对微胶囊直接测定; 或者将微胶囊产品包埋冷冻后切片, 制成电子显微镜的试样进行间接测定。

表 1 总结了囊膜厚度与粒度、囊膜材料含量和密度以及化学性质的关系, 给出了不同情况下计算微胶囊囊膜厚度的理论公式^[6,7]。

表 1 不同情况下计算微胶囊囊膜厚度的理论公式

Table 1 Theoretical formulae for calculating microcapsule wall thickness

与粒度的关系	与囊膜材料含量及密度的关系	与囊膜材料化学性质的关系
$\delta = \frac{D}{2} \left[1 - 3 \sqrt{\frac{W_n \rho_w}{W_n \rho_w + W_w \rho_n (2.24 - 0.16 D)^{3/4}}} \right]$	$\frac{W_w}{W_n} = \frac{(r_2^3 - r_1^3)}{r_1^3 \rho_n}$	
$\delta = \frac{W_w}{W_0 - W_w} \times \frac{\rho_n}{\rho_w} \times \frac{D}{6}$	$r_2 - r_1 = \left[\left(\frac{W_w}{W_n} + 1 \right)^{1/3} - 1 \right] r_1$	$\delta = \frac{W_w p}{\rho_w A}$
假设微胶囊为表面光滑、均匀的球粒, 囊膜厚度很薄。	当 ρ_w 、 ρ_n 已知的情况。	聚酰胺微胶囊

表中 δ 为囊膜厚度, D 为微胶囊直径, W 为质量, ρ 为密度, 下标 w 和 n 分别代表囊膜和芯材料, r_1 代表芯半径, r_2 代表芯加囊膜的半径, p 为二元胺的反应百分率, A 为单位体积水分散液中微胶囊的总表面积。

1.3 微胶囊囊膜的渗透性

微胶囊囊膜的渗透性能是微胶囊重要性质之一, 通常微胶囊囊膜需要较低的渗透性, 以防止芯材料流失或防止外界材料的侵袭。另外, 也可以制成有一定渗透性能的胶囊, 使微胶囊能缓慢地或可控制地释放芯材物质。

微胶囊囊膜的渗透性与囊膜厚度、粒径大小、囊膜材料种类以及芯材料分子量的大小等许多因素有关。Finch^[8]归纳了影响微胶囊聚合物膜的渗透性的主要因素, 如表 2 所示。

表 2 影响微胶囊聚合物膜渗透性的主要因素

Table 2 Primary factors of affecting microcapsule membrane permeation performance

聚合物参数	对渗透性的影响效果	微胶囊参数	对渗透性的影响效果
密度增加	降低	膜厚度增加	降低
结晶度增加	降低	粒度变大	降低
取向性提高	降低	高比例的球形物	降低
交联性提高	降低	固化等后处理	降低
切塑性提高	增加	形成多膜	降低
均填性提高	可能增加	粒度分布变大	随胶囊变化
使用适宜溶剂	降低		

2 SPG 膜乳化法制备单分散微胶囊

2.1 基本原理

利用加压方法使分散相液体通过孔径分布窄的多孔质玻璃膜，形成微细的液滴分散到分散介质(连续相)中，调制液滴粒径呈单分散特点的微乳液。其原理如图 1 所示。

由于使用均一细孔径多孔质膜，所制备的乳液粒径分布窄，具有单分散特征，乳液粒径取决于使用多孔质膜细孔径。通过使用不同细孔径的 SPG 膜能够控制乳液分散粒径的大小；乳化时不需要强剪切力，即使分散相浓度较高，也能制得稳定的微乳液体系。

2.2 多孔质膜

用于膜乳化的多孔质膜需要具有良好的透过性；细孔径分布窄；良好的机械性能，分散相施加压力之后，质膜不会变形、破裂；细孔径不会改变；膜的表面具有良好的调质性能。

目前理想的多孔质膜是 SPG 膜^[9]，其合成方法是利用火山灰经过烧结制成具有微小相分离的玻璃质，其化学组分为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ，然后用酸处理，除去可溶性的 CaO 和 B_2O_3 ，最后形成以 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 为骨架的具有均匀微孔构造的材料，加工成一定的形状和厚度，即称为 SPG 膜。除了具备耐久性、耐热性(耐热 600°C)、耐药性等无机膜的特性以外，SPG 膜的细孔径分布窄，平均孔径可以在 $0.05\sim 20\mu\text{m}$ 范围内进行控制，细孔呈圆柱状，膜表面有硅醇基团($-\text{SiOH}$)，具有亲水性，经过化学修饰，也可成为疏水性膜。

2.3 SPG 膜乳化法应用研究

采用 SPG 膜乳化方法制备微胶囊易于控制乳液液滴及微胶囊的大小，该法的关键步骤分别是“制备囊膜乳化液”和“单体聚合”。组成微胶囊囊膜单体在氮气压力驱动作用下通过 SPG 膜的细孔，在膜孔另一侧的连续相中均匀分散，通过磁力搅拌和乳化剂作用保持乳化液稳定；将上述操作调制好的乳化液直接倒入反应瓶，边搅拌边通 N_2 置换溶解的氧气，调节温度，完成单体的聚合反应，即可得到单分散性良好的微胶囊。

Ma 等^[10]采用 SPG 膜乳化法成功合成出单分散性良好的苯乙烯乳液液滴，进而采用悬浮聚合法得到了粒径单分散微胶囊。通过改变亲水单体和引发剂的种类和用量，观测在聚合反应进行的同时，液滴尺寸、粒径分布、单体聚合以及表面形态等方面的变化情况。实验发现，在 NaNO_2 作为抑制剂时，油滴直径在聚合反应结束以后明显减小，同时大量新颗粒生成。该现象在使用对苯二酚(HQ)或者 2,4-二羟基-5-安替比林偶氮苯甲醛(DAP)作为抑制剂时并没有出现。中空微球的形成是由于聚苯乙烯与正十六烷(HD)之间发生快速相分离，结果大量的单体扩散进入连续相形成新颗粒，相分离过程使 HD 被约束在液滴之中，形成不稳定的形态结构。另一方面，当大量单体存在于液滴中，导致相分离过程缓慢进行，才能得到具有稳定形态的单分散微粒。甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAREMA)的加入使得共聚物和连续相之间的界面张力减小，更易获得单分散微胶囊。利用该法将功能型材料聚酰亚胺预聚物(PIP)分散在含有聚合物单体的水相中，再通过聚合作用得到了包囊有 PIP 的聚合物微球。在实验中，选用甲基丙烯酸甲酯(MMA)，丙烯酸 2-乙基己基酯和丙烯酸丁酯作为微球聚合物单体，可以完全包覆 PIP。Omi^[11]还发现，由于 MMA 的亲水性，使 SPG 膜孔受到油相的润湿，严重影响了微球的单分散效果，要想合成出具有亲水性的单分散聚合物微球，可以采用两步乳化的方法：首先利用 SPG 膜乳化法制备得到含有憎水性成分的种子乳液，再利用传统的均质机制备含有亲水性物质(如 MMA)的二级乳液，当二级乳液被加入到种子乳液以后，根据降解扩散机理可以推测，憎水性种子迅速吸收亲水性物质而发生溶胀。虽然二级乳液的单分散性较差，最终得到的乳液液滴仍然保持了种子乳液良好的单分散性。

Nagashima 等^[12]采用 SPG 膜法合成出单分散性聚丙烯酰胺丙烯酸凝胶微球，粒径尺寸取决于所采用

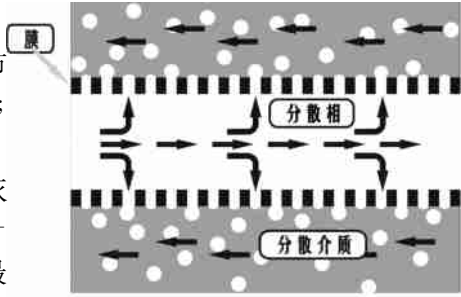


图 1 膜乳化法基本原理示意图
Figure 1 Principle of membrane emulsification

的 SPG 膜的膜孔尺寸,通过测定电泳迁移率来研究其表面性质。结果表明在 pH 值为 7.4,离子强度 0.005~0.154 范围内、温度 25℃ 的条件下,聚丙烯酰胺-丙烯酸水凝胶微球的电泳迁移率呈负值,且随着微球粒径的减小而变小。使用电动理论分析所得到的数据时发现,在微球中进行的丙烯酰胺和丙烯酸的共聚反应过程并不均匀,微球表面的聚合物密度比微球内部小,微球粒径越大,这样的情况越严重,因而随着微球粒径的增大,其电泳迁移率的负值越小。

Chu 等^[13,14]对小粒径单分散多孔微胶囊膜的制备进行系统的实验研究,以期为进一步制备环境感应型功能凝胶,为合成小粒径单分散微囊型靶向式药物载体提供基础。研究表明,采用 SPG 膜乳化法可制得单分散性良好的乳液液滴,进而采用界面聚合法可得到单分散微囊。用膜乳化方法易于控制乳液液滴及微囊的大小,在研究中 SPG 膜乳化法制备的乳液液滴及微囊的平均粒径大约是所用膜孔径的 3.6 倍。通过改变溶剂和单体的成分能够有效控制微囊膜的多孔性,扫描电镜检测结果表明所制备出的不同粒径级别的单分散微囊膜均具有良好的多孔结构(如图 2 所示)。该技术为构筑药物输送系统(Drug Delivery System, DDS)奠定基础,通常单分散小粒径微胶囊载体要优于多分散大粒径载体。由于通过某一器官的载体颗粒大小受到一定的限制,载体颗粒的大小决定其在体内的分布;另一方面载体与生物细胞的反应受粒径的影响很大,小粒径载体可将注射部位的潜在刺激减小到最低程度。使用粒径单分散胶囊作为载体,能够有效控制药物的释放动力学特性,更容易地构造复杂的释放系统。

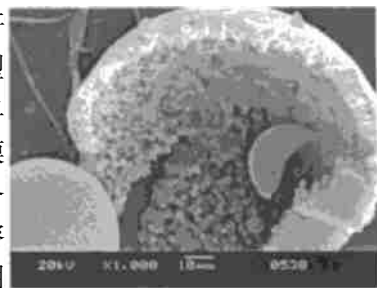


图 2 微胶囊断面的扫描电镜图
Figure 2 FE-SEM picture of the microcapsule cross-section

3 微通道乳化(Microchannel Emulsification)法

近年来发展的微通道乳化法逐渐引起人们的关注,利用该技术制备得到了平均直径 3~100 μm ,具有良好单分散性的聚合物微球^[15,16]。它是利用表面张力促使微小液滴形成,液滴尺寸取决于微通道的结构。因为液滴的形成是自发的过程,微通道乳化技术比传统方法节约能源。

3.1 技术原理

微通道乳化装置包括微通道乳化器、单晶硅片制成的 MC 板、显微摄像系统和能提供分散相和连续相的液罐,如图 3 所示。错流型的 MC 硅板用来进行连续的乳化反应和乳液的收集,它是通过光刻和定向蚀刻的方法制备得到的,具有很强的亲水性。整个乳化过程可以用显微摄像设备透过玻璃板进行观察。分散相单体在氮气压力下进入 MC 硅板和玻璃板之间的空间,在微通道的另一端与连续相相遇形成微球,并被流动着的连续相收集。乳化反应开始后,连续相液体在活塞泵的作用下从硅板上的一个孔进入 MC 硅板和玻璃板相隔的空间,然后再从另一个孔流出,进入乳液收集罐。在单体乳液形成以后,将其与一定量的稳定剂混合,调节至合适的温度,聚合反应即可发生。反应结束后,将溶液中的溶剂挥发并将已固化的聚合物微球洗涤干燥,进行收集。

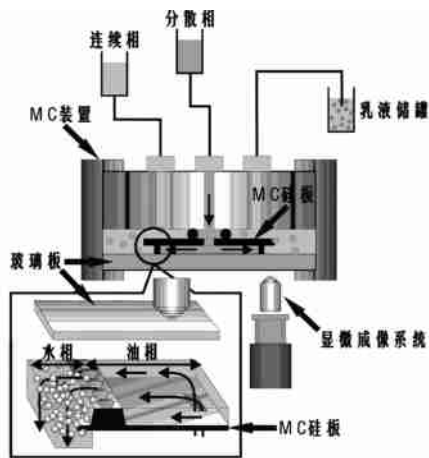


图 3 MC 装置及组件中流体流动示意图
Figure 3 Schematic of MC emulsification apparatus and flow in the MC module

3.2 微通道(MC)分散法制备微胶囊

利用微通道分散法能够制备不同粒径的单分散微乳液和微胶囊,现有的研究工作已经进行成功探索(见表 3),得到影响制备过程进行的基本规律。

Sugiura 等^[23]用多种规格的硅板合成了一系列具有不同粒径尺寸和良好单分散性的聚二乙烯基苯微胶囊样品,研究了微胶囊粒径尺寸与微通道规格之间的关系,为胶囊粒径尺寸设计奠定了基础。制备大

表 3 微通发散法的应用实例
Table 3 Examples of MC emulsification

体系	平均粒径	差异系数	参考文献
O/W 型己烷微球	1~3 μm	20%	[17]
O/W 型大豆油微球	32.5 μm	<2%	[18][19]
O/W 型大豆油-三甘油酯微球	5 μm	<9%	
聚二乙烯基苯微胶囊	69 μm , 86.7 μm	<5%	[20][21]
W/O 型油酸乙酯微球	27.4 μm	20.6%	
W/O 型正十四烷微球	19.1	4.2%	
W/O 型甘油三油酸酯微球	39.8 μm	6.5%	

表中差异系数 (CV) 定义^[22]为: $CV = (\sigma / D_a) \times 100\%$, σ 为直径标准偏差, D_a 为数均直径。

粒径微胶囊时的压力调节范围远小于生成 5~30 μm 粒径尺寸的微胶囊时的压力调节范围, 这主要是因为粒径尺寸越小, 其表面张力的影响越明显。连续相憎水性越强, 越能有效地防止分散相润湿微通道, 生成的乳液单分散性越好。乳液液滴粒径尺寸随着连续相粘度的增高而增大。

Kawakatsu 等^[24]利用 Span-20 乳化剂将均质化得到的油包水型油酸液滴分散到水相中, 并分别研究了乳化剂种类和用量对种子乳液和复合乳液的影响。将含有胶质相的油酸作为种子乳液、含有少量 Tween-20 的钙溶液作为外层水相进行复合乳液的合成实验, 因为钙离子的传递使得内层胶质凝结成固体颗粒, 结果形成 S/O/W 型复合乳液, 这使得人们可以很方便的对含有胶质的 W/O/W 型复合乳液进行结构上的调整, 并且给包覆可溶性生物基因材料的微胶囊的合成提供了帮助。

Tong 等^[25]研究了用不锈钢 MC 板代替硅制 MC 板合成微胶囊的情况, 受不锈钢材料本身多晶性的影响, 微孔直径只能在 10 μm 以上进行尺度调整。实验用微孔直径在 10~80 μm 范围内的不同规格的不锈钢 MC 板合成出了粒径尺寸在 20~210 μm 范围内变化的稳定乳液, 其粒径差异系数小于 3%, 乳液液滴的粒径大约是不锈钢微孔直径的 2.6 倍。通过对操作压力进行研究, 发现临界压力与微通道直径成反比关系。

3.3 微通道分散法制备微胶囊机理研究

Sugiura 等^[26]选用多种规格的 MC 进行乳化实验, 并利用高速摄像的显微装置对乳化过程进行观察, 研究油相液滴自发形成并稳定分散的过程, 整个过程大约 0.01s。在不同的分散相流速和不同尺寸的微通道条件下进行的实验结果如图 4 所示, 分散相流速存在临界值(临界流速)——在临界值以下, 得到的液滴直径几乎为定值; 在临界值以上, 液滴直径变化明显, 使得乳液具有显著的多分散性; 而当分散相流速处于临界值时, 流体的性质变化最明显。通道越细长, 临界流速越大, 说明液滴是利用界面张力在通道中自发形成的, 细长通道中毛细作用形成的压力降使分散相能迅速穿过通道进行分散, 提高了乳液合成的效率。

基于 MC 乳化法对乳液液滴的作用机理和实验观测的结果, 提出了用于预测乳液液滴粒径尺寸的模型。将 MC 几何结构分解为两个参数——平台长度(L)和通道深度(H), 如图 5 所示, 并通过实验找出它们与液滴粒径尺寸的关系。实验观测表明, 从平台末端开始的一个分离长度(A)范围里的分散相液体最终形成了一个乳液液滴, 液滴体积即为这段距离上的分散相液体的体积。实验表明, A 几乎不受 L 影响, 而与 H 的关系如式(2)所示。

$$A = 6.92H + 7.62$$

(2)

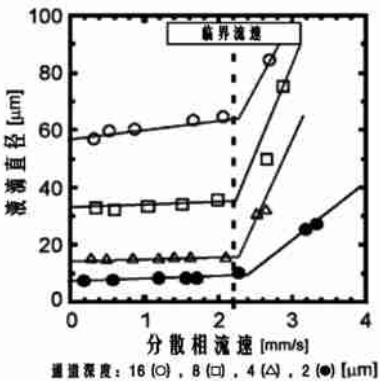


图 4 临界分散相流速对粒径的影响
Figure 4 Influence of the critical velocity of the dispersed phase on droplet sizes

所建立的模型对液滴粒径尺寸的预测值与真实值的平均偏差小于 5.4%, 用 MC 深度值校正过的曲线具有更高的精确性。

4 单分散微胶囊制备过程参数分析

4.1 影响微孔分散法制备乳液液滴粒径的因素

采用微孔分散法制备乳液过程操作简单, 制备过程容易实现定量控制, 特别是能够形成具有粒径单分散特征的乳液体系。在乳液合成过程, 以下因素将影响所制备乳液液滴粒径:

(1) 微孔孔径 分散相中的平均粒子径(以下以 D_p 表示)与微孔孔径的平均细孔径(以下以 D_m 表示)成正比, 无论在制备 O/W 型还是 W/O 型微乳液过程中, 发现该关系普遍存在。

(2) 微孔表面特性 微孔分散法调制超微化乳化液时, 分散相出口端(即 Figure 5 处连续相一侧)的微孔表面, 不能为分散相湿润。

(3) 乳化剂 乳化剂通常添加在连续相中, 如果添加在分散相中, 往往导致微孔被分散相湿润。然而, 在 O/W 型乳液制备过程中, 由于油相中有油脂类物质存在, 在油相中也添加乳化剂往往能提高其乳化效果。各种表面乳化剂均有一定的稳定乳化液体体系的效果, 需要通过大量的实验研究来确定合适的乳化液体体系。

(4) 油相的种类 在调制 O/W 型乳液时, 油相选用疏水性强的有机溶剂, 比用油脂的分散度好。选用油脂时, 可将油脂和部分水用高压均质机进行预乳化, 调制成分散液滴较大的乳化液。然后用微孔分散法将余下的水作为连续相, 把预乳液压入水相中, 调制成超微化乳化液。

由于分散相而引起的微孔污染会影响乳化效果, 可采用上述的均质机粗乳化-微孔分散超微化的两步乳化法。采取两步乳化法后, 粗乳化的液滴外面已经被连续相包覆, 有效减小微孔被分散湿润的机会, 有利于获得理想的乳化液。

(5) 乳化压力 乳化压力是进行微孔分散的必备条件, 从分散相可以透过微孔的最低压力(临界压力)到其所能承受的最大压力范围内, D_p 随着压力的增大而增大, 乳化液分散度逐渐变大。

(6) 管道内连续相的流速 当分散相浓度低时, 连续相流速对 D_p 基本没有影响; 分散相浓度高时, 分散相出口端的乳化剂供给不足, 往往引起乳化效果变差, 可提高其流速来解决。

4.2 容易发生的问题

聚合过程中容易形成新的乳化粒子, 它是微孔分散法合成单分散性微粒时的常见问题。存在多种形成新的乳化粒子的途径, 其主要途径包括以下三条:

(1) 受水相中的杂质及溶解到水相中的部分可溶性引发剂分解碎片的作用, 在过量表面活性剂所形成的胶束中会发生乳液聚合, 同时, 亲水性单体在水相中也会产生游离基聚合;

(2) 乳化剂过量是形成新的乳化粒子的另一条重要途径。过多乳化剂的存在不仅会形成大量表面活性剂胶束, 还会在搅拌的作用下对单体液滴产生再分散作用, 形成更细小的由表面活性剂包裹稳定的单体液滴; 当聚合反应发生在单体液滴内部时, 阻聚剂的作用就变得很弱;

(3) 温度的高低和波动对单体液滴的稳定性会带来较大的影响, 从而影响到新粒子的产生; 另一方面, 温度对引发剂碎片向水相中的溶解速度也会产生影响。因此, 实际操作中通常先在相对较低些的温度下聚合一定时间后, 再逐渐升高温度, 这对避免新粒子的形成会有一定的帮助。

5 结语

微孔分散法为单分散微胶囊的制备提供新的技术手段, 使得在微米尺度上对乳液液滴粒径定量控制成为可能。利用显微图象分析技术来直接观察受限空间内液体分散过程, 为揭示固液界面的相互作用,

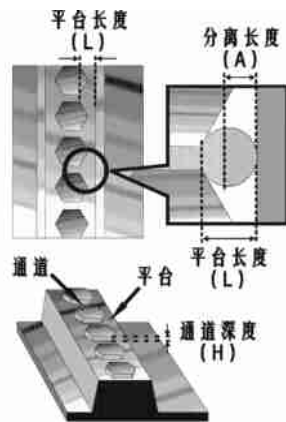


图 5 MC 组件结构示意图

Figure 5 Schematic of MC plate

分析表面物理化学原理在微乳液形成过程所起的支配作用提供依据。由于 SPG 膜乳化方法和微通道乳化技术出现,使得单分散乳液制备和单分散微胶囊合成得以实现,促进微胶囊在生物医药、微细加工和电子材料等高新技术领域应用发展。随着人们对微孔分散法制备单分散乳液技术原理认识的不断深化,以微囊化为代表的新型功能材料将会逐渐成为产品。

参考文献:

[1] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用, 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
[2] 宋健, 等. 微胶囊化技术及其应用, 北京: 化学工业出版社, 2001.
[2] Hatate Yasuo, et al. Kagoshima Daigaku Kogakubu Kenkyu, 1992, 34; 49.
[4] Thies C. Polymer-Plast Tech Eng, 1975, 5(1); 1.
[5] Kondo T. Surface and Colloid Science, New York; Plenum Press, 1988, 1.
[6] 渡边昭南. 色材, 1982, 55; 644.
[7] Takamura K, et al. J Pharm Sci, 1973, 62; 610.
[8] Finch C A. Chem Ind, 1985, (11); 752.
[9] 金增辉, 徐大庆. 武汉食品工业学会学报, 1995, 2; 31.
[10] Ma GH, Omi S, Dimonie VL, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 85(7); 1530~1543.
[11] Omi S. Colloids Surf A, 1996, 109; 97~107.
[12] Nagashima S, Koide M, Ando S, et al. Colloids Surf A, 1999, 153 (1-3); 221~227.
[13] Chu L Y, Xie R, Zhu J H, et al. J Colloid Interf Sci, 2003, 265 (1); 187~196.
[14] Chu L Y, Park S H, Takeo Y T, et al. Langmuir, 2002, 18; 1856~1864.
[15] Sugiura S, Nakajima M, Seki M. J Am Oil Chem Soc, 2002, 79; 515~519.
[16] Kobayashi L, Nakajima M, Nabetani H, et al. J Am Oil Chem Soc, 2001, 78; 797~802.
[17] Kobayashi I, Iitaka Y, Iwamoto S, et al. J Chem Eng Japan, 2003, 36 (8); 996~1000.
[18] Kobayashi I, Nakajima M, Chun K, et al. AIChE J, 2002, 48 (8); 1639~1644.
[19] Kobayashi I, Nakajima M, Nabetani H, et al. J Am Oil Chem Soc, 2001, 78 (8); 797~802.
[20] Sugiura S, Nakajima M, Seki M. Ind Eng Chem Res, 2002, 41 (16); 4043~4047.
[21] Sugiura S, Nakajima M, Ushijima H, et al. J Chem Eng Japan, 2001, 34 (6); 757~765.
[22] Sugiura S, Nakajima M, Seki M. Langmuir, 2002, 18 (10); 3854~3859.
[23] Sugiura S, Nakajima M, Seki M. Ind Eng Chem Res, 2002, 41 (16); 4043~4047.
[24] Kawakatsu T, Tragardh G, Tragardh C. Colloids Surf A, 2001, 189 (1-3); 257~264.
[25] Tong J H, Nakajima M, Nabetani H, et al. J Colloid Interf Sci, 2001, 237 (2); 239~248.
[26] Sugiura S, Nakajima M, Kumazawa N, et al. J Phys Chem B, 2002, 106 (36); 9405~9409.
[27] Sugiura S, Nakajima M, Seki M. Langmuir, 2002, 18 (10); 3854~3859.
[28] Sugiura S, Nakajima M, Ushijima H, et al. J Chem Eng Japan, 2001, 34 (6); 757~765.

Recent Progress on Preparation of Monodisperse Microcapsule by Micropore Emulsification

HONG Bo, WANG Bao-guo

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Preparation of small-size monodisperse porous microcapsule is of very important significance both academic and application. This paper introduced the newly developed micropore emulsification techniques for making monodisperse microcapsule, reviewed the study status of SPG (Shirasu Porous Glass) membrane emulsification and microchannel (MC) method, including their principles, apparatus and controlling parameters, and exemplified some research cases of preparing monodisperse emulsion. Finally, the domain factors in synthesizing monodisperse emulsion and microcapsule was summarized and some possible application was pointed out.

Key words: Monodisperse; Membrane emulsification; Microchannel; Microcapsule