



PDVB/PS@SiO₂ Janus纳米颗粒拓扑结构的调控与制备

魏书斐, 金恒仟, 张新萍*, 贺爱华*

青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东省烯烃催化与聚合重点实验室, 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042

*通讯作者, E-mail: aihuahe@iccas.ac.cn, ahhe@qust.edu.cn; zhangxinping@qust.edu.cn

收稿日期: 2021-12-28; 接受日期: 2022-02-09; 网络版发表日期: 2022-03-31

山东省泰山学者工程和国家自然科学基金(编号: 52103085)资助项目

摘要 Janus颗粒是一类具有化学不对称中心材料, 拥有明确的空间分区及各向异性, 因其独特的双亲性及双重功能性, 近年来成为材料领域的研究热点. 本文采用种子乳液聚合及相分离相结合的方法, 制得了组成及结构精确可控的有机/无机杂化二氧化硅@聚二乙烯基苯/聚苯乙烯(SiO₂@PDVB/PS) Janus颗粒. 通过改变原料投料比实现对雪人状SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒形貌的精确调控; 通过对反应演化过程的实时跟踪分析, 明确了Janus颗粒的形成机理: 在反应初始阶段, 带双键的硅烷偶联剂3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)溶胀种子空心球壳体并通过聚合形成聚MPS (PMPS)而诱导发生相分离; 之后, PMPS通过水解缩合, 进一步促进相分离过程. 通过调节交联空心球种子体系的pH, 调控了硅烷偶联剂MPS的溶胶-凝胶过程, 制备了多种拓扑结构的有机/无机杂化Janus颗粒.

关键词 纳米颗粒, 结构调控, 有机/无机杂化, 乳液聚合

1 引言

Janus是罗马神话中的门神, 他有前后两个面孔, 象征着过去与未来. Janus材料是指在同一物体上具有两种不同的组成和结构分区, 如无机/有机、亲水/疏水、正电/负电、极性/非极性^[1]. 1989年, Casagrande等^[2]采用Janus beads来描述一面亲水、一面疏水的球形玻璃珠; 1992年, de Gennes^[3]在诺贝尔物理学奖颁奖典礼的演讲中用Janus一词来描述具有双重性质的颗粒, 并将由这些颗粒组装形成的膜形象地称为“会呼吸的皮肤”, 因为颗粒间存在一定的间隙, 能够为内外

环境的传质甚至反应提供条件, 自此科学家们对Janus材料进行了广泛深入的研究. 具有各向异性结构与性质的Janus颗粒, 为科研人员解决纳米材料的功能化及分散性, 以及设计多相催化剂、固体颗粒乳化剂、纳米马达以及超结构自组装体系等多种材料提供了理想的科研平台, 对新材料的开发与应用起到了至关重要的作用^[4-7].

随着Janus材料从颗粒尺寸到形貌结构的变化, 科学家们发展了许多涵盖精细结构调控到批量规模化生产的制备方法, 如微流控法^[8]、自组合法^[9]、界面保护法^[10]和相分离法^[11]. 利用这些制备方法可以制备出形

引用格式: Wei S, Jin H, Zhang X, He A. Preparation and topological structure regulation of PDVB/PS@SiO₂ Janus nanoparticles. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 618–624, doi: [10.1360/SSC-2021-0261](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0261)

状种类丰富的Janus颗粒, 如一维棒状^[12]、纤维状^[13]、二维盘状^[14]、片状^[15]及环状^[16]、三维球状^[17]、椭球状^[18]、哑铃状^[19]及雪人状^[20], 甚至树莓状^[21]复杂结构的复合颗粒. 通过调控这些复杂结构的组成及结构赋予了Janus颗粒新功能, 使其被广泛应用在固体表面活性剂^[22]、界面增容^[23]、非均相催化^[24]、载药与缓释^[25]、光学^[26]与储能^[27]等领域.

在众多制备方法中, 相分离法相对比较稳定, 被认为是最适合规模化制备Janus颗粒的一种方法. 该方法利用体系中不同组分存在不同相态间的不相容性质, 在聚合或者成核过程中发生相分离, 进而制备得到具有异质结构的Janus材料. 根据组成不同, 相分离可以分成三种, 即无机物/无机物^[28]、聚合物/无机物^[29]以及聚合物/聚合物^[30]. 其中, 聚合物/无机物Janus材料在实际应用中更为广泛. 因此, 重点在于利用相分离过程制备聚合物/无机物Janus材料. 为此, Yang等^[30-32]提出了一种乳液界面溶胶-凝胶法来制备Janus材料, 该方法以乳液滴为模板, 使用硅前驱体在油水界面处发生溶胶-凝胶反应, 结合种子乳液相分离, 制备出一种表面具有凸起的覆盆子形状的有机/无机复合微球. 之后, Yang等^[33]又提出了一种更简便的乳液相分离法, 成功制备出雪人状二氧化硅@聚二乙烯基苯/聚苯乙烯(SiO_2 @PDVB/PS) Janus粒子, 颗粒两侧可以进行选择性修饰, 以获得更多功能复合. 这种Janus颗粒具有组成和润湿性灵活可控的理想特性. 作为固体颗粒乳化剂, 可以通过改变两侧的长径比或组成来实现Janus材料双亲性的调变. 此外, Yang等^[34]采用一步种子乳液相分离法制得覆盆子状有机/无机杂化Janus颗粒, 通过选用不同的硅烷偶联剂改性无机部分、溶剂刻蚀聚合物部分及强化线性聚3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(PMPS)水解, 可以批量制得具有不同性质的Janus纳米颗粒, 如带正/负电荷的Janus纳米颗粒和双亲性Janus纳米颗粒. 利用石蜡在低温下的可凝固性, 证实了这些Janus纳米颗粒在油/水界面处具有取向选择性, 可以提高油水体系的稳定性. 本课题组^[35,36]采用分区接枝改性的方法制备了带有不同聚合物分子刷的雪人状Janus粒子, 并将其引入橡胶共混体系中, 发现该粒子能够提升界面增容效果, 并能有效抑制共混物相分离动力学. Shi等^[37]采用相分离法制备出聚乙二醇化四氧化三铁/全氟辛基溴化物有机/无机杂化囊泡 $\text{P-Fe}_3\text{O}_4/\text{PFOB}@\text{OIHV}$ s, 可以应用在癌症的诊断和治疗中.

然而, Janus材料结构及功能的特殊性导致其制备方法复杂, 内部形成机理不甚清晰. 在前人研究工作基础上, 本文采用种子乳液及相分离相结合的方法, 制备出多种组成及结构精确可控的有机/无机杂化 SiO_2 @PDVB/PS Janus颗粒. 并且, 进一步研究了聚合时间、原料投料比及种子体系pH对颗粒形貌结构的影响, 期望能深入理解涉及的化学及物理过程, 并进一步窥探该杂化颗粒的形成过程及机理, 提高颗粒制备的可控性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

聚苯乙烯(HP433)空心球, 固含量为29.72% (罗门哈斯公司, 中国); 二乙烯基苯(DVB), 过中性氧化铝柱后备用(阿拉丁试剂有限公司, 中国); 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 国药集团化学试剂有限公司, 中国); 偶氮二异丁腈(AIBN, 上海Acme Biochemical有限公司, 中国); 十二烷基硫酸钠(SDS, 天津市北联精细化学品开发有限公司, 中国); 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS, TCI公司, 中国); 无水乙醇(烟台远东精细化工有限公司, 中国); JEM 2100型透射电子显微镜(TEM, JEOL公司, 日本); JSM 7500F型场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL公司, 日本); X射线能谱仪(EDS, 牛津仪器科技有限公司, 英国); 热失重分析仪(TGA, TG 209 F1 Libra, Netzsch公司, 德国); TENSOR27型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Bruker公司, 德国); FA1604B型电子天平(上海精密科学仪器有限公司, 中国); 数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司, 中国); 冷冻干燥机(宁波新芝生物科技有限公司, 中国); IKA机械搅拌器(IKA公司, 德国).

2.2 实验方法

2.2.1 PDVB/PS交联空心球的制备

将25.2 g固含量为29.72%的HP433空心球分散液加入240 g水, 在25℃机械搅拌30 min, 得到种子乳液. 然后, 将0.045 g油相引发剂偶氮二异丁腈(AIBN), 4.5 gDVB, 0.144 g表面活性剂SDS和30.0 g水混合超声乳化10 min, 得到单体乳液. 随后, 将单体乳液加入到种子乳液中, 在30℃下机械搅拌溶胀8 h. 之后, 将体系升温至70℃, 恒温聚合反应12 h. 待反应结束后, 用去离子

水离心洗涤5次后冷冻干燥, 制得PDVB/PS交联空心球.

2.2.2 雪人状SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒的制备

取1.0 g PDVB/PS交联空心球超声分散于40 mL水中形成种子乳液. 然后, 将1.0 g单体MPS、1.0 g水相引发剂K₂S₂O₈水溶液(1 wt%)、0.02 g SDS和10.0 g水混合超声乳化, 配制成单体乳液. 随后, 将种子乳液加热至70℃, 滴加单体乳液, 滴加时间约为30 min. 滴加完毕后, 继续机械搅拌, 70℃恒温聚合24 h. 待聚合结束后, 用去离子水离心洗涤5次后冷冻干燥, 制得雪人状SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒.

2.2.3 树莓状SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒的制备

取1.0 g PDVB/PS交联空心球超声分散于40 mL水中形成种子乳液. 之后, 将种子乳液升温至70℃, 加入1 mL氨水持续搅拌1 h. 然后, 将1.0 g单体MPS、1.0 g水相引发剂K₂S₂O₈水溶液(1 wt%)、0.02 g SDS和10.0 g水混合超声乳化, 配制成单体乳液. 随后, 将种子乳液加热至70℃, 滴加单体乳液, 滴加时间约为30 min. 滴加完毕后, 继续机械搅拌, 70℃恒温聚合24 h. 反应结束后, 用去离子水离心洗涤5次后冷冻干燥, 制得树莓状SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒.

2.2.4 样品表征

SEM表征: 取少量样品分散于无水乙醇中制成悬浮液, 滴到硅片上, 待干燥后真空镀金, 置于导电性铜平台上测试(加速电压为5 kV); EDS: 取少量样品分散于无水乙醇中制成悬浮液, 滴到铝箔上, 待干燥后真空镀金, 置于导电性铜平台上测试; TEM表征: 取少量样品分散于无水乙醇中制成悬浮液, 滴到碳支持膜铜网上, 待无水乙醇挥发完全后测试(加速电压为20 kV); FTIR分析: 取少量样品粉末进行测试, 测试条件为ATR模式, 测试范围为400~4000 cm⁻¹, 分辨率为4 cm⁻¹, 扫描次数为32次; TGA表征: 称量5~8 mg样品放入坩埚中进行热失重测试, 测试条件为氮气氛围, 温度范围为30~900℃, 升温速率为10℃/min.

3 结果与讨论

3.1 PDVB/PS交联空心球的结构分析

以聚苯乙烯空心球为种子模板制备SiO₂@PDVB/

PS Janus颗粒; 为了扩宽Janus材料的应用范围, Janus材料要具有较好的耐溶剂性, 本文采用交联剂DVB对种子PS空心球进行交联改性. 未经改性的线性PS空心球外表面光滑、粒径及壁厚均匀, 外径约400 nm, 壁厚约50 nm, 空腔尺寸约300 nm (图1a). 当DVB单体与PS模板颗粒的质量比为3:5时(图1b), 所得PDVB/PS复合交联空心球的尺寸无明显变化且仍保持空心结构, 交联后壳体外表面变得粗糙, 壳层厚度由50 nm增至60 nm, 内径变为280 nm. PDVB/PS交联空心球的壳体为在PS模板基础上聚合形成PDVB交联聚合物网络. 此外, FTIR分析可以定性表征PS和PDVB的存在(图1c): 3025 cm⁻¹为未反应的CH₂=CH-基团的伸缩振动峰, 2920 cm⁻¹为-CH-CH₂基团的伸缩振动峰, 840~680 cm⁻¹为苯环骨架的特征吸收峰.

3.2 雪人状SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒的制备及表征

以PDVB/PS交联空心球为原料, 基于反应诱导聚合物及无机物组分之间的相分离作用, 可以制备出具有严格结构及化学组成分区的雪人状有机/无机杂化Janus颗粒. 雪人状Janus颗粒为典型的二聚体结构, 一端为SiO₂, 另一端为PDVB/PS复合交联球, 可以分别进行Si-OH改性和自由基聚合接枝功能高分子. 我们以PDVB/PS交联空心球为种子模板制备Janus复合颗粒为例, 研究聚合时间及原料投料比对颗粒形貌结构的

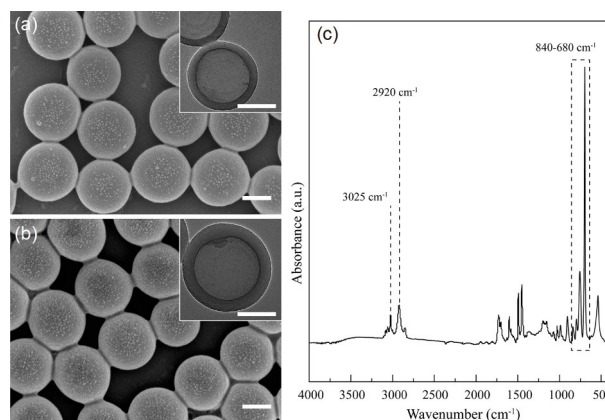


图1 PS空心球(a)和PDVB/PS交联空心球(b)的SEM图像. 插图为相应的TEM图像, 比例尺: 200 nm. (c) PDVB/PS交联空心球的红外光谱

Figure 1 SEM images of PS hollow spheres (a) and PDVB/PS crosslinking hollow spheres (b). The insets are the corresponding TEM images, scale bar: 200 nm. (c) FTIR spectrum of PDVB/PS crosslinking hollow spheres.

影响, 借此探究颗粒的形成机理, 提高制备过程的可控性.

3.2.1 聚合时间

为了研究Janus复合颗粒的形成机理, 采用实时取样的方法对颗粒结构的演变过程进行追踪. 将MPS单体, 水相引发剂和表面活性剂SDS配成乳液后, 将其逐滴加入种子乳液中, 从乳液滴加完毕开始计时, 分别在0、6、18及24 h进行取样观察. 在反应初期(0 h时), 由于反应体系pH约为7, 单体水解缩合反应较慢, 这一阶段以单体对壳层的溶胀作用和自由基聚合为主, 在壳层中形成PMPS, 种子颗粒尺寸没有明显变化(图2a). 在6 h时, 种子颗粒表面出现尺寸较小的凸起, 表明MPS聚合所导致的相分离过程已经开始, 同时PMPS链段水解缩合的溶胶-凝胶过程逐渐增进. 此时, 凸起和种子颗粒表面存在大量的Si-OH基团, 导致颗粒彼此黏连(图2b). 在18 h时, 无机物凸起独立完整, 不再黏附于聚合物颗粒, 溶胶-凝胶过程与相分离过程基本完成, 可以得到雪人状Janus复合颗粒(图2c). 当反应时间进行至24 h, Janus复合颗粒的形貌不发生改变. Janus颗粒由两部分组成: 粗糙一侧凸起是PDVB/PS交联空心球, 尺寸较大, 约为 400 ± 20 nm; 光滑一侧凸起是SiO₂, 尺寸较小, 约为 100 ± 10 nm (图2d). 此外, FTIR谱图进一步证明, 反应过程中发生了MPS的溶胶-凝胶反应(图2e): 1120 cm^{-1} 为Si-O-Si的伸缩振动峰,

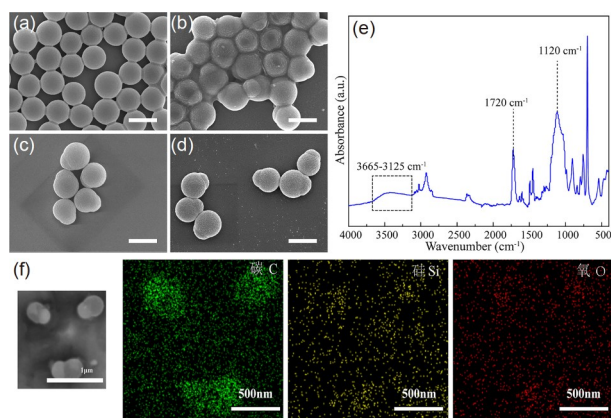


图2 Janus粒子在不同聚合时间的SEM图像: (a) 0 h; (b) 6 h; (c) 18 h; (d) 24 h. 比例尺: 500 nm. (e) SiO₂@PDVB/PS Janus粒子的红外谱图. (f) Janus粒子的元素分布图(网络版彩图)

Figure 2 SEM images of Janus particles at different polymerization times: (a) 0 h; (b) 6 h; (c) 18 h; (d) 24 h. Scale bar: 500 nm. (e) FTIR spectrum of the SiO₂@PDVB/PS Janus particle. (f) Janus particle element mapping (color online).

1720 cm^{-1} 为C=O的伸缩振动峰, 这表明MPS部分水解缩合形成SiO₂. 通过种子乳液聚合和相分离过程成功制备出了雪人状Janus颗粒.

3.2.2 MPS:PDVB/PS投料比

我们在表面活性剂SDS用量不变的情况下, 研究了MPS:PDVB/PS投料比对颗粒形貌结构的影响. 当MPS:PDVB/PS=1:1时, SiO₂凸起为实心固体颗粒, 尺寸约为 20 ± 10 nm, PDVB/PS部分中间空腔仍然保持 400 ± 20 nm (图3a). TGA分析计算结果表明, Janus颗粒中无机物组分的质量分数为8.1%, 有机物组分的质量分数为91.9% (图4); 当MPS:PDVB/PS=5:6时, SiO₂实心凸起尺寸约为 50 ± 10 nm, PDVB/PS部分中间空腔仍然保持 400 ± 20 nm (图3b). 此时, 无机物组分的质量分数为14.6%, 有机物组分的质量分数为85.4% (图4). 当MPS:PDVB/PS=2:3时, SiO₂凸起尺寸约为 80 ± 10 nm (图3c₂), PDVB/PS部分中间空腔发生变形, 尺寸变大. TGA曲线计算结果表明, 无机物组分的质量分数为13.6%, 有机物组分的质量分数为86.4% (图4). 上述实验结果表明, 通过调节原料投料比, 可以实现Janus颗粒微结构的连续精确调控.

综上所述, 由于单体MPS同时含有碳-碳双键和硅氧烷键, 反应过程中同时存在着双键的自由基聚合及硅氧烷键的水解缩合反应(示意图1). 在雪人状SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒的形成过程中, 单体先对种子空心球的聚合物壳层进行溶胀, 并在壳层内进行自由基聚合, 反应诱导相分离的产生. 随着反应的继续进行, 聚合产生的PMPS链段发生水解缩合反应, 形成无机

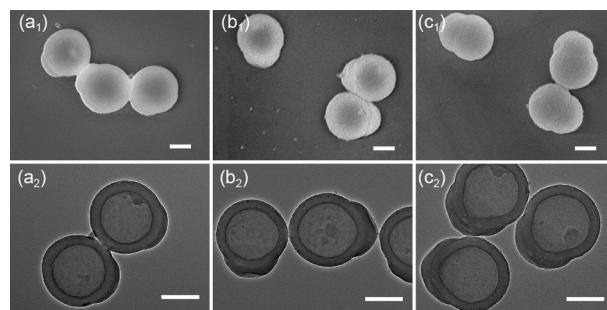


图3 不同单体和种子乳液投料比下Janus颗粒的SEM (a₁~c₁)和TEM (a₂~c₂)图像. (a) MPS:PDVB/PS=1:1; (b) MPS:PDVB/PS=5:6; (c) MPS:PDVB/PS=2:3. 比例尺: 200 nm

Figure 3 SEM (a₁~c₁) and TEM (a₂~c₂) images of Janus particles at different ratios of monomer and seed particles. (a) MPS:PDVB/PS=1:1; (b) MPS:PDVB/PS=5:6; (c) MPS:PDVB/PS=2:3. Scale bar: 200 nm.

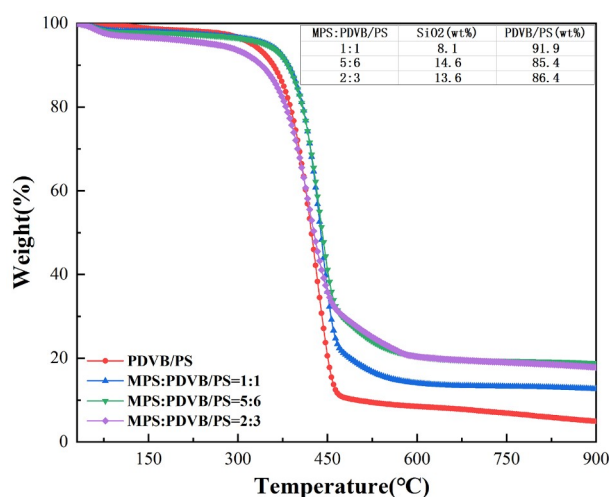


图4 不同样品的热重分析曲线. 插图为不同样品的有机和无机组分的质量比(网络版彩图)

Figure 4 Thermal gravimetric analysis of the samples. The inset displays the mass ratio of organic and inorganic components in different samples (color online).

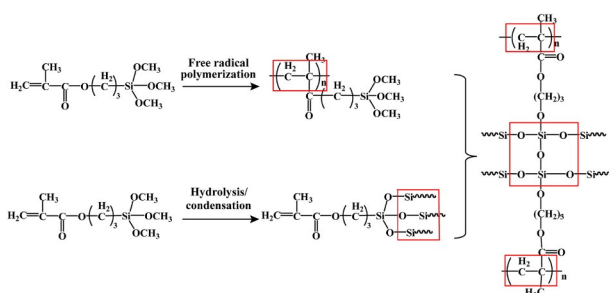


示意图1 单体MPS的反应示意图(网络版彩图)

Scheme 1 Reaction scheme of monomer MPS (color online).

组分进一步促进相分离, 交联聚合物在相分离过程中不易迁移而形成雪人状结构. 其中, 单体的溶胀作用和自由基聚合对Janus颗粒的形成起主导作用, 而水解缩合反应会进一步促进相分离过程, 并起着固定凸起形貌结构的作用.

3.3 树莓状SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒的制备

由于单体MPS中含有硅氧烷键, 反应过程中会发生硅氧烷键的水解缩合反应, 因此PDVB/PS种子乳液的pH将极大地影响有机/无机杂化颗粒的形貌结构. 在固定表面活性剂用量及MPS:PDVB/PS投料比不变的情况下, 通过改变氨水用量来控制种子乳液的pH, 借此研究种子乳液pH对Janus颗粒形貌结构的影响. 在pH约为7时(不加氨水), 单体的水解缩合速度较慢, 相

分离过程缓慢发生, 制得的颗粒具有雪人状形貌结构(图5a). 向种子乳液体系中加入0.5 mL氨水后, 单体的水解缩合速度有所加快, 相分离过程随之加快, 形成的杂化Janus颗粒表面具有2~6个凸起(图5b). 进一步增加氨水用量, 无机凸起的个数会继续增加, 同时尺寸有所减小且趋向无规分布(图5c, d), 形成树莓状Janus颗粒.

可见, 单体的水解缩合速度受到pH影响, 导致单体在体相中的成核作用有变化. 随着体系pH值增大, 单体MPS水解缩合速度加快, 导致水解缩合形成的无机组分在体相中的成核作用加强, 颗粒表面无机凸起个数不断增加, 凸起尺寸随之变小并趋向于无规分布. 因此, 通过控制氨水加入量调节种子体系的pH, 可以控制单体MPS的溶胶-凝胶过程, 有效调控SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒形貌.

4 结论

以PS交联空心球为种子模板, 采用种子乳液聚合及相分离相结合的方法, 利用反应诱导聚合物及无机组分之间的相分离作用, 成功制备出具有严格化学组成及结构分区的Janus颗粒. 通过改变原料投料比及体系pH可以有效地实现对有机/无机杂化SiO₂@PDVB/PS Janus颗粒形貌结构的精确调控. 通过追踪反应过程中的颗粒结构演变, 阐明了Janus颗粒的形成机理: 在反应初始阶段, 单体MPS对种子颗粒壳层中溶胀聚合形成PMPS, 诱导发生相分离; 之后, PMPS水解缩合进一步促进相分离过程. 本工作所采用的制备方法简便有效、可控性好, 可以很方便地实现颗粒形貌结构的可控调节, 相关研究结果对于Janus颗粒的制备及形成机理研究具有重要借鉴及参考意义.

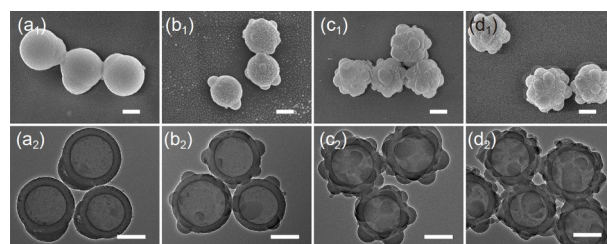


图5 Janus粒子在不同氨水含量下的SEM (a₁~d₁)和TEM (a₂~d₂)图像. (a) 0 mL; (b) 0.5 mL; (c) 1 mL; (d) 3 mL. 比例尺: 200 nm

Figure 5 SEM (a₁~d₁) and TEM (a₂~d₂) images of Janus particles at different amount of ammonia. (a) 0 mL; (b) 0.5 mL; (c) 1 mL; (d) 3 mL. Scale bar: 200 nm.

参考文献

- 1 Liang F, Zhang C, Yang Z. *Adv Mater*, 2014, 26: 6944–6949
- 2 Casagrande C, Fabre P, Raphaël E, Veyssié M. *Europhys Lett*, 1989, 9: 251–255
- 3 de Gennes PG. *Rev Mod Phys*, 1992, 64: 645–648
- 4 Du J, O'Reilly RK. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2402–2416
- 5 Zhang K, Jiang M, Chen D. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 445–486
- 6 Sanchez C, Belleville P, Popall M, Nicole L. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 696–753
- 7 Walther A, Müller AHE. *Chem Rev*, 2013, 113: 5194–5261
- 8 Shepherd RF, Conrad JC, Rhodes SK, Link DR, Marquez M, Weitz DA, Lewis JA. *Langmuir*, 2006, 22: 8618–8622
- 9 Gröschel AH, Walther A, Löbbling TI, Schmelz J, Hanisch A, Schmalz H, Müller AHE. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13850–13860
- 10 Liu B, Zhang C, Liu J, Qu X, Yang Z. *Chem Commun*, 2009, 3871–3873
- 11 Tang C, Zhang C, Liu J, Qu X, Li J, Yang Z. *Macromolecules*, 2010, 43: 5114–5120
- 12 Gao Y, Anthony SM, Yi Y, Li W, Yu Y, Yu Y. *Langmuir*, 2018, 34: 1151–1158
- 13 Zakharov AP, Pismen LM. *Soft Matter*, 2018, 14: 676–680
- 14 De Trizio L, Figuerola A, Manna L, Genovese A, George C, Brescia R, Saghi Z, Simonutti R, Van Huis M, Falqui A. *ACS Nano*, 2012, 6: 32–41
- 15 Akbari M, Shariaty-Niassar M, Matsuura T, Ismail AF. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 527: 10–24
- 16 Zakharov AP, Pismen LM. *Phys Rev E*, 2018, 97: 062705
- 17 Dai J, Zou H, Shi Z, Yang H, Wang R, Zhang Z, Qiu S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 33474–33483
- 18 Shemi O, Solomon MJ. *J Phys Chem B*, 2018, 122: 10247–10255
- 19 Li Y, Chen S, Demirci S, Qin S, Xu Z, Olson E, Liu F, Palm D, Yong X, Jiang S. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 543: 34–42
- 20 Kang C, Honciuc A. *ACS Nano*, 2018, 12: 3741–3750
- 21 Wang Y, Song S, Yuan J, Zhu L, Pan M, Liu G. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 8907–8917
- 22 Sun Y, Ren T, Deng Z, Yang Y, Zhong S. *New J Chem*, 2018, 42: 7355–7363
- 23 Sharifzadeh E. *Chin J Polym Sci*, 2019, 37: 164–177
- 24 Miao L, Liu G, Wang J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 7397–7404
- 25 Liu Y, Wei C, Huang L, Liu W, Lin J, Chen L, Yang Y, Hu P, Liu A, Wang X. *ACS Biomater Sci Eng*, 2019, 5: 740–747
- 26 Bucaro MA, Kolodner PR, Taylor JA, Sidorenko A, Aizenberg J, Krupenkin TN. *Langmuir*, 2009, 25: 3876–3879
- 27 Yang HC, Xie Y, Hou J, Cheetham AK, Chen V, Darling SB. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801495
- 28 Kluncker M, Nawaz Tahir M, Ragg R, Korschelt K, Simon P, Gorelik TE, Barton B, Shylin SI, Panthöfer M, Herzberger J, Frey H, Ksenofontov V, Möller A, Kolb U, Grin J, Tremel W. *Chem Mater*, 2017, 29: 1134–1146
- 29 Prasad N, Perumal J, Choi CH, Lee CS, Kim DP. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1656–1662
- 30 Liang F, Liu J, Zhang C, Qu X, Li J, Yang Z. *Chem Commun*, 2011, 47: 1231–1233
- 31 Liang F, Shen K, Qu X, Zhang C, Wang Q, Li J, Liu J, Yang Z. *Angew Chem*, 2011, 123: 2427–2430
- 32 Chen Y, Liang F, Yang H, Zhang C, Wang Q, Qu X, Li J, Cai Y, Qiu D, Yang Z. *Macromolecules*, 2012, 45: 1460–1467
- 33 Sun Y, Liang F, Qu X, Wang Q, Yang Z. *Macromolecules*, 2015, 48: 2715–2722
- 34 Tang C, Zhang C, Sun Y, Liang F, Wang Q, Li J, Qu X, Yang Z. *Macromolecules*, 2013, 46: 188–193
- 35 Nie H, Zhang C, Liu Y, He A. *Macromolecules*, 2016, 49: 2238–2244
- 36 Liang X, Zhang C, He A, Nie H. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 527–534 (in Chinese) [梁新铨, 张操, 贺爱华, 聂华荣. 中国科学: 化学, 2018, 48: 527–534]
- 37 Niu D, Wang X, Li Y, Zheng Y, Li F, Chen H, Gu J, Zhao W, Shi J. *Adv Mater*, 2013, 25: 2686–2692

Preparation and topological structure regulation of PDVB/PS@SiO₂ Janus nanoparticles

Shufei Wei, Hengqian Jin, Xinping Zhang^{*}, Aihua He^{*}

Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Key Laboratory of Rubber-Plastics of Ministry of Education, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

**Corresponding authors (email: aihuahe@iccas.ac.cn, ahhe@qust.edu.cn; zhangxinping@qust.edu.cn)*

Abstract: Janus particles with chemical asymmetric center, definite spatial partition and anisotropy, unique amphiphilic and dual functional properties, have attracted much attention. Herein, a variety of organic/inorganic hybrid SiO₂@PDVB/PS Janus particles with varied compositions and structures were prepared by a combination of seed emulsion polymerization and phase separation. Snowman-like SiO₂@PDVB/PS Janus particles were obtained and the structure and morphology were regulated by changing the feeding ratio of raw materials. The formation mechanism of the Janus particles was clarified *via* the real-time tracking analysis of the reaction evolution process: in the initial reaction stage, the shell of the seed hollow sphere was swelled by the silane coupling agent 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) that further polymerized to form polymer MPS (PMPS), which induced the process of phase separation. Then, the hydrolytic condensation of PMPS further promoted the phase separation process. In addition, the Janus particles with various topological morphologies were effectively prepared by adjusting the pH value in the sol-gel process of MPS.

Keywords: nanoparticles, structural regulation, organic/inorganic hybrid, emulsion polymerization

doi: [10.1360/SSC-2021-0261](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0261)