



## Janus 颗粒表面活性剂的研究进展

王 芹<sup>a</sup> 杨祥良<sup>b</sup> 杨亚江<sup>a\*</sup> 徐辉碧<sup>a</sup>

(华中科技大学<sup>a</sup>化学与化工学院;<sup>b</sup>生命科学与技术学院 武汉 430074)

**摘 要** Janus 颗粒(JPs)是一类新型的具有微米或纳米尺寸、2个半球具有不同化学特性的胶体粒子。其中,两亲性 JPs 在其2个半球上分别表现出亲水和疏水的特性,作为一种新型表面活性剂受到广泛的关注。本文综述了近几年来两亲性 JPs 的制备方法、表面活性理论、两亲性表征方法及其在乳液聚合中的应用,并探讨了今后的研究方向。

**关键词** Janus 颗粒,两亲性,表面活性

中图分类号:O647; O636.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)07-0745-09

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90566

Janus 是古罗马神话中具有前后两张脸的神(两面神)。De Gennes 在 1991 年诺贝尔获奖致辞中首次借用 Janus 表示同时具有 2 种不同特性的颗粒。后来学术界沿用这一名称,形象化地将具有不同特性的非中心对称的颗粒称为 Janus particles(JPs)<sup>[1-3]</sup>。构建 JPs 的原料可以是有机(聚合物)、无机化合物以及有机-无机杂化材料。JPs 的 2 个半球可分别具有不同的形貌和(或)不同的化学组成,从而具有不同的性质,如亲水/疏水性、正/负电荷、极性/非极性、光或磁性等<sup>[1-13]</sup>(如图 1 所示)。其颗粒尺寸一般为微米或纳米级。在传感、表面活性剂、电子纸、药物载体和催化等领域已有实际应用或具有潜在应用价值,近年来受到了极大的关注<sup>[1-13]</sup>。

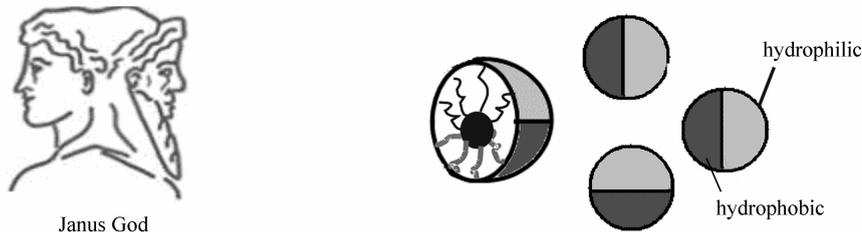


图 1 两面神和两面神似的两亲性颗粒示意图<sup>[1-13]</sup>

Fig. 1 Schematic representation of Janus God and Janus-like amphiphilic particles<sup>[1-13]</sup>

早在上世纪初, Pickering 发现细小的固体颗粒可用作乳液稳定剂(Pickering 效应)。其可能的机理是颗粒积聚在 2 种不互溶的液体界面,形成致密的单层而使乳滴稳定。这类乳液被称为 Pickering 乳液。对于一个半球亲水、一个半球疏水的 JPs 来说,因具有两亲结构(化学各向异性),有望比各向同性的 Pickering 颗粒更易积聚在油-水界面,并在液相中可自组装,形成其亲水相在一个区域而亲油相在另一个区域的结构<sup>[11-13]</sup>。作为一种特殊的表面活性剂,两亲性的 JPs 兼具 Pickering 颗粒和两亲性表面活性剂分子的优点,可提供更好的乳液稳定性,已在乳液聚合反应中得到实际应用<sup>[13]</sup>。

有关介绍 JPs 的国内文献<sup>[14-15]</sup>尚不多见。由于 JPs 种类和应用较多,本文侧重以作为表面活性剂应用的两亲性 JPs 为对象,介绍近几年两亲性 JPs 的制备、表面活性理论以及应用等方面的研究进展。

同时,结合我们的研究,对两亲性 JPs 今后的研究与开发提出初步的建议。

## 1 JPs 的制备方法

由于 JPs 结构和形貌上的不对称性,通常不易采用常规的微球和纳米粒子的制备方法,如悬浮聚合、乳液聚合等。从文献报道分析归类,JPs 制备方法主要分为 4 类:即选择性的表面改性、模板导向的自组装、利用相分离以及控制表面成核等<sup>[2]</sup>,这些方法均适用于两亲性 JPs 的制备。近年来报道较多的制备方法是基于选择性的表面改性法<sup>[1,2,16-23]</sup>。该方法多以对称粒子如 SiO<sub>2</sub> 微球(以下简称硅球)为前体粒子,通过化学或物理化学过程使之不对称化<sup>[2,16-23]</sup>。另外,也有采用微流体装置结合光或热聚合法从单体或聚合物溶液直接制备 JPs<sup>[6,24-27]</sup>、双补旋涂技术(dual-supplied spinning disk)<sup>[2]</sup>以及电动共喷法(electrohydrodynamic co-jetting)<sup>[28-29]</sup>等。

### 1.1 选择性的表面改性法

这种方法主要是对均质的前体颗粒进行选择性地保护和解保护<sup>[2]</sup>,以便于进行局部表面改性。早期采用的技术如图 2 所示:1)半球屏蔽(masking);2)半球面向活性流或场(reactive directional fluxes or fields);3)微接触打印;4)半球接触活性介质。选择性表面改性法的一个典型实例是以硅球为前体粒子(粒径为 40~50 μm),通过改性使之具有两亲性<sup>[1]</sup>。具体做法是将亲水的前体粒子沉积到用纤维素膜覆盖的固体表面上,而另一半用十八烷基三氯硅烷处理使之具有疏水性。随后溶解纤维素膜,从而得到两亲性 JPs。但这种方法不适合制备纳米尺度的颗粒。而后来报道<sup>[1,16]</sup>的金属蒸发法及其结合凝胶捕获技术(gel-trapping),可用来制备不同粒径的 JPs。其中,凝胶捕获技术可用于制备粒径为 100 nm 的 JPs<sup>[16]</sup>。图 2 描述的颗粒表面选择性改性的方法可很好地调控化学改性的颗粒面积,但这些方法均依赖于二维平面,需要特别的装置如 Langmuir-Blodgett 等。同时,由于一次制备量较小(几毫克),难以满足批量应用的要求。

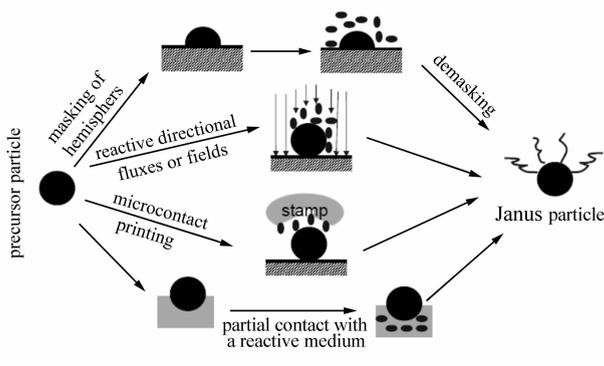


图 2 通过表面改性制备 JPs 示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 2 Schematic representation of strategies of surface modification for preparation of JPs<sup>[2]</sup>

近年来,基于 Pickering 乳化制备 JPs 的方法受到广泛关注<sup>[5,17-23]</sup>。此方法中,作为乳化剂的胶体粒子吸附在油-水界面,并被界面分成两部分,而此两部分可分别被化学改性而得到两亲性 JPs。作为 Pickering 乳化剂的粒子粒径和组成可在较大范围内调节,并且该制备方法较为简单、经济,可一次性大量制备 JPs。但在该方法中,胶体粒子在油-水界面的转动可能会影响 JPs 的形成,为此,Granick 等以熔融石蜡为油相,利用凝固的石蜡限制界面处 Pickering 粒子运动,在石蜡-水乳液体系中大量制备了两亲性 JPs<sup>[17-18]</sup>。具体方法也是以均质的硅球为前体粒子,在较高温度下使硅球粒子分散在石蜡-水界面,然后降低温度使石蜡凝固,硅球粒子即固定在凝固的石蜡-水界面处,形成小的固体石蜡滴(solid droplets)。然后在未受石蜡屏蔽的一面进行化学修饰,再用有机溶剂溶解石蜡,得到的 JPs 还可进一步作化学修饰(其制备过程如图 3 所示)。利用该方法,Granick 等分别以粒径为 800 nm 和 1.5 μm 的硅球为前体粒子,制备了带不同电荷的 JPs 和两亲性 JPs<sup>[17]</sup>。最近,Ravaine 等利用这一方法,也制备了粒径为 100 nm 左右的两亲性 JPs 硅球<sup>[19]</sup>。Yang 等以用硅烷修饰的硅球作为 Pickering 乳化剂,对石蜡-水乳

液界面处的粒子进行不对称湿法刻蚀 (wet-etching), 得到多种聚合物体积分数和形貌可调控的非球形 (如蘑菇形) 的杂交硅/PS Janus 胶体粒子<sup>[20]</sup>。

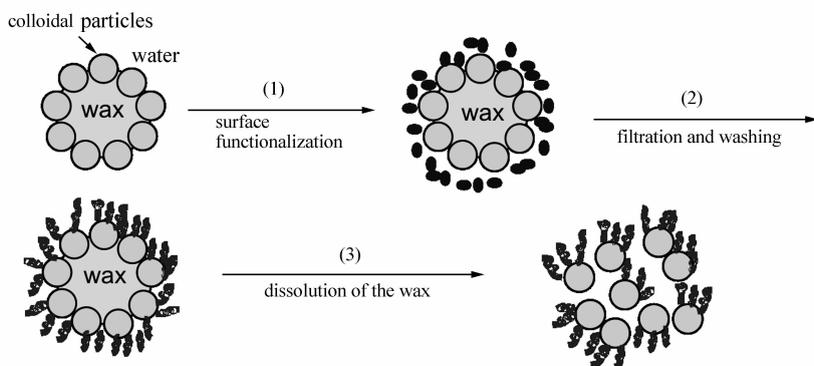


图3 石蜡保护法制备 JPs 示意图<sup>[17-19]</sup>

Fig. 3 Schematic representation of JPs preparation by paraffin wax masking<sup>[17-19]</sup>

另外, Yang 等<sup>[21]</sup>还报道了一种无需采用石蜡固定、而是利用原子转移自由基聚合方法, 在硅球的 2 个半球上分步接枝不同的聚合物刷, 利用亲水-疏水相互作用限制胶体粒子在液-液界面的转动, 制备了两亲性的 JPs。与此类似, Berger 等<sup>[22]</sup>采用石蜡固定氨基改性硅球的方法, 在未被石蜡屏蔽的半球负载原子转移自由基引发剂, 随后溶去石蜡。载有原子转移自由基引发剂的半球引发叔丁基丙烯酸聚合 (所谓“grafting-from”), 再利用硅球表面氨基与羧基反应接枝上端羧基的 *N*-乙基吡咯烷酮 (所谓“grafting-to”), 制备了具有不同极性和电荷特性、pH 敏感的聚电解质 JPs。Zhao 等<sup>[23]</sup>采用常规的偶氮类自由基引发剂对硅球进行表面改性, 然后将改性硅球加入到由亲水性单体 (丙烯酸) 水溶液和疏水性单体 (苯乙烯) 形成的 Pickering 乳液中, 其一半在水相, 一半在油相 (苯乙烯), 随后引发 2 种单体聚合, 一步制备了纳米尺度的两亲性 JPs。

Kawaguchi 等<sup>[5]</sup>以 pH 值、温敏性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-co-丙烯酸) 共聚物微凝胶作为 Pickering 乳化剂, 首先制备十六烷-水乳液 (水包油型)。将微凝胶在乳液水相中的一面接上氨基, 所制备的 JPs 结构经 Au 标记法得到证实。这种 JPs 的稳定性和自组装行为可随环境温度和 pH 值进行调节, 有望作为微致动器 (micro-actuators) 材料。此例虽非两亲性 JPs 的制备, 但该方法以微凝胶为前体粒子, 而不是常用的硅球, 可借鉴该方法制备两亲性微凝胶类 JPs。

上述制备方法由于受前体粒子自身尺寸的限制, 尚难以制备粒径小于 10 nm 的聚合物改性的 JPs。Wang 等<sup>[24]</sup>采用“grafting-from”和“grafting-to”方法, 首先以端巯基的聚氧乙烯 (HS-PEO) 层状单晶作为基材 (厚度约 12 nm), 端巯基暴露在该基材表面, 将氨基保护的金纳米粒负载在基材上。这一步也具有抑制金纳米粒聚集的作用。随后用原子转移自由基引发剂处理金纳米粒表面, 再引发甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 聚合, 得到一面是亲水的 PEO、一面是疏水的 PMMA 的 Janus 金纳米粒子, 其粒径小于 10 nm。

## 1.2 微流体装置结合光或热聚合

上述制备 JPs 的方法均为在对称性颗粒前体 (均质和球形) 的表面进行选择性改性, 所制备的 JPs 在性质和用途上有一定的局限性。近年来, 已有较多报道采用微流体装置结合光或热聚合法制备非对称性 (不同化学组成或不同形貌) JPs<sup>[6,25-28]</sup>。在微流体装置的微通道中, 共挤出的流体是具有低雷诺数 *RE* (Regnolds number) 的不同单体溶液, 且 2 种溶液不互溶。共流体在微通道的狭缝处形成细流, 并在连续相液体的剪切力作用下断裂为具有不对称组成的小液滴。在微通道的下游处用 UV 光 (或热) 引发聚合, 即得到 JPs (按此推理, 如果共流体为 3 种或以上, 应可能得到“三面神”或“多面神”颗粒)。

Kumacheva 等<sup>[26]</sup>采用这一方法, 以疏水的甲基丙烯酸羟丙酯二甲基硅氧烷 (methacryloxypropyl dimethylsiloxane) 为单体 1 (M1), 以亲水的季戊四醇三丙烯酸酯、聚乙烯醇二丙烯酸酯和丙烯酸混合物为单体 2 (M2), 2 种单体均含有光敏引发剂。另以 2% 的十二烷基硫酸钠 (SDS) 水溶液为连续相 (W),

在微通道中形成非对称液滴,再经 UV 光引发聚合,得到两亲性的 JPs(如图 4A 所示)。通过改变单体和连续相的流速,可精确控制和调整 JPs 的结构和尺寸,粒径分布几乎为单分散。

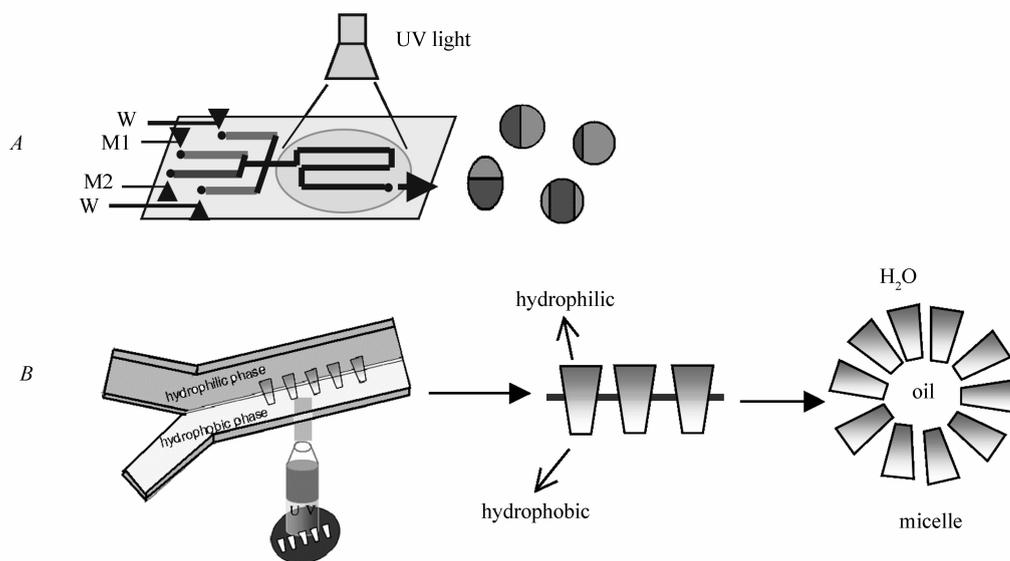


图 4 微流体装置结合光聚合法制备两亲性 JPs 的示意图<sup>[26-27]</sup>

Fig. 4 Schematic representation of amphiphilic JPs preparation by microfluidic devices combining with photopolymerization<sup>[26-27]</sup>

A. Spherical JPs; B. Wedge-shaped amphiphilic JPs

微流体装置不仅可制备球形的 JPs,还可根据需求制备非球形的 JPs。Doyle 等<sup>[27]</sup>制备了一种“Y”型的矩形微通道。含有光敏引发剂的亲水相(聚乙二醇 600 双丙烯酸酯水溶液)和疏水相(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)流体在微通道中形成块状液滴。UV 光源透过楔形光罩引发液滴聚合,得到上半部亲水、下半部疏水的楔形两亲 JPs(图 4B)。这种楔形两亲性 JPs 在水中可聚集形成类似胶束的结构。

除制备两亲性 JPs 外,微流体装置还可用来制备其它类型的 JPs。Shepherd 等<sup>[28]</sup>利用鞘型微流体(sheath-flow)装置制备出 2 个半球为不同荧光标记的聚丙烯酰胺 JPs。Nisisako 等<sup>[6]</sup>将含有碳黑和二氧化钛的丙烯酸异冰片酯双色液滴在类似的微流体装置中制备出具有不同电性和黑白二色的聚合物 JPs。

利用微流体装置制备 JPs 具有颗粒尺寸分布窄、粒径和形貌可控等优点。但由于微通道刻蚀精度的限制,难以制备纳米级 JPs。

### 1.3 其它制备 JPs 的方法

旋盘法(Spinning disk)是将 2 种熔融特性不同的聚合物构成的双层置于一个旋转盘的两侧,聚合物在热态时从其边沿甩出,形成微米级的 Janus 液滴,随后在空气中冷却、固化形成 JPs。由于高转速时小粒径所占的比例大,该方法制备的粒子具有多分散性<sup>[2]</sup>。

电动共喷(electrohydrodynamic co-jetting)法<sup>[29-30]</sup>适用于 2 种易混溶的聚合物溶液。Lahann 等<sup>[29-30]</sup>用聚氧乙烯(PEO)水溶液和聚苯乙烯磺酸钠水溶液通过一个喷嘴共挤出。喷嘴连接到外部电源的阴极,下面的铝箔收集板连接到电源的阳极,构成一个高压直流电场(5~15 kV)。在电场作用下,通过改变两种聚合物溶液的相对导电性,可制备不同电荷特性的 JPs 和核/壳型颗粒。

近年来文献还报道了一些制备 JPs 的其它方法。例如利用带不同电荷的颗粒间的静电相互作用来保护颗粒的一个半球面,制备了 pH 和温度敏感的 Janus 磁性纳米粒<sup>[4]</sup>;利用聚(N-异丙基丙烯酰胺)温敏微凝胶在其相转变温度以上时收缩而聚集在由微流体装置形成的水性液滴的半球上,再使另一半球上的亲水性单体(丙烯酰胺)聚合,得到温感性 Janus 微凝胶<sup>[7-31]</sup>;利用亲水-疏水双嵌段聚合物吸附的无机纳米管作为不对称工具,一步法制备两亲性的聚合物 JPs,可自组装形成单分散的超胶束<sup>[8]</sup>,还可基于两亲性三嵌段聚合物构建 JPs<sup>[9-32]</sup>。在嵌段聚合物形成的胶束内发生微相分离形成的 JPs 可自组

装成管状超结构和纳米片结构<sup>[33]</sup>。利用相分离,在微乳形成的液滴微反应器中经超声引发聚合,一步制备了两亲性的有机-无机杂化 JPs 等<sup>[34]</sup>。这些方法因制备条件苛刻、成本高,难以进行大批量的制备,而且得到的 JPs 尺寸分布宽。

## 2 有关 JPs 的表面活性理论

由于两亲性 JPs 表面活性剂独特的形貌,其表面活性理论和表征也不同于传统的表面活性剂。从文献报道分析,对球形颗粒的表面活性多用接触角来表征,而不是传统表面活性剂的亲水-亲油平衡 (HLB) 值。显然,两亲性 JPs 接触角的值不仅可通过改变其表面性质来调控,而且由于 JPs 的表面不均一,还可通过改变两亲区域面积来调控。

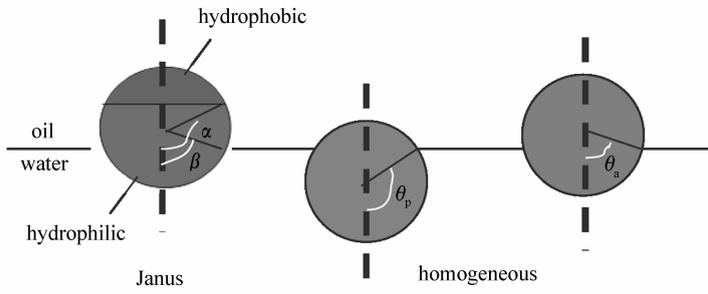


图 5 JPs 和均质颗粒在油-水界面处的接触角示意图<sup>[12]</sup>

Fig. 5 The contact angle of Janus and homogeneous particles at the oil-water interface<sup>[12]</sup>

The relative area ratio of the hydrophilic and hydrophobic surfaces is represented by the angle  $\alpha$  ( $0 \sim 180^\circ$ ) and

the immersion depth of the particle in the oil-water interface is represented by the angle

The contact angles of the homogeneous hydrophilic and hydrophobic particle are represented by  $\theta_p$  and  $\theta_a$ , respectively

由图 5 所示的颗粒在油-水界面处的接触角示意图可知,当两亲性为零(即均质颗粒)时,接触角  $\alpha$  为  $0^\circ$  或  $180^\circ$ ;两亲性最强(即亲水、疏水部分各为颗粒的一半)时,  $\alpha$  为  $90^\circ$ 。根据 Ondarcuhu 等的研究<sup>[35]</sup>, JPs 在油-水界面的表面自由能  $E$  为表征颗粒浸入深度的角度  $\beta$  的函数<sup>[12]</sup>:

当  $\beta \leq \alpha$  时,

$$E(\beta) = 2\pi R^2 [\gamma(AO)(1 + \cos\alpha) + \gamma(PO)(\cos\beta - \cos\alpha) + \gamma(PW)(1 - \cos\beta) - \frac{1}{2}\gamma(OW)(\sin^2\beta)] \quad (1)$$

当  $\beta \geq \alpha$  时,

$$E(\beta) = 2\pi R^2 [\gamma(AO)(1 + \cos\beta) + \gamma(AW)(\cos\alpha - \cos\beta) + \gamma(PW)(1 - \cos\alpha) - \frac{1}{2}\gamma(OW)(\sin^2\beta)] \quad (2)$$

式中,  $R$  为颗粒的直径,  $\gamma(AO)$ 、 $\gamma(PO)$ 、 $\gamma(AW)$ 、 $\gamma(PW)$  和  $\gamma(OW)$  分别为非极性-油相、极性-油相、非极性-水相、极性-水相和油-水界面的界面能。接触角  $\theta_a$  和  $\theta_p$  对应于由 Young's 等式给出的平衡角:

$$\cos\theta_a = \frac{\gamma(AW) - \gamma(AO)}{\gamma(OW)} \quad (3)$$

$$\cos\theta_p = \frac{\gamma(PW) - \gamma(PO)}{\gamma(OW)} \quad (4)$$

而对应于 JPs 的最低表面能组成的浸入角  $\beta$ , 与  $\theta_a$  和  $\theta_p$  有关, 其关系有如下 3 种可能性:

当  $\alpha < \theta_a < \theta_p$ , 则  $\beta = \theta_a$

当  $\theta_a < \alpha < \theta_p$ , 则  $\beta = \alpha$

当  $\theta_a < \theta_p < \alpha$ , 则  $\beta = \theta_p$

(5)

平均接触角  $\theta_{\text{average}}$  与极性和非极性部分所占颗粒表面积有关:

$$\theta_{\text{average}} = \frac{\theta_a(1 + \cos\alpha) + \theta_p(1 - \cos\alpha)}{2} \quad (6)$$

Binks 等<sup>[12]</sup> 用以上公式来计算被吸附颗粒的最低表面能  $E_{\text{surface}}$ , 并以此作为解吸附能(定义为颗粒从界面进入油相或水相所需的最小自由能), 通过接触角的计算, 表明 JPs 在油-水界面的表面活性比相应的均质 Pickering 颗粒高 3 倍。

另外, Jiang 等<sup>[36]</sup> 参照经典小分子表面活性剂的亲水-亲油平衡, 将两亲性 JPs 从油-水界面转移到油相所需的功与进入水相所需的功的比值定义为 Janus 平衡( $J$ )。此概念可用来预测 JPs 作为表面活性剂时的行为, 并可作为 JPs 乳化剂分子设计的依据。

对亲水、疏水比表面积不同的 JPs, 其在油-水界面的接触角与均相亲水、疏水颗粒的接触角相比, 有以下几种情形, 各自推导出的 Janus 平衡( $J$  值)如下:

$$\alpha < \theta_a < \theta_p \text{ 时, } J = \frac{\sin^2\theta_a + 2\cos\theta_p(\cos\alpha - 1) + 2\cos\theta_a(\cos\theta_a - \cos\alpha)}{\sin^2\theta_a + 2\cos\theta_a(\cos\theta_a + 1)}$$

$$\theta_a < \alpha < \theta_p \text{ 时, } J = \frac{\sin^2\alpha + 2\cos\theta_p(\cos\alpha - 1)}{\sin^2\alpha + 2\cos\theta_a(\cos\theta_a + 1)}$$

$$\theta_a < \theta_p < \alpha \text{ 时, } J = \frac{\sin^2\theta_p + 2\cos\theta_p(\cos\theta_p - 1)}{\sin^2\theta_p + 2\cos\theta_a(\cos\alpha + 1) + 2\cos\theta_p(\cos\theta_p - \cos\alpha)}$$

上式表明, Janus 平衡( $J$  值)不仅与亲水-疏水的化学组成(用  $\alpha$  表征)有关, 还与 2 个半球的疏水性(用  $\theta_a$  和  $\theta_p$  表征)有关, 其值可通过界面接触角和 JPs 的几何形状来计算。一般来说, 传统表面活性剂的 HLB 值越大, 表明其越亲水。与此类似, JPs 表面活性剂的  $J$  值越大, 表明越亲水。需要指出的是, 上述推导中并未考虑颗粒-颗粒之间的相互作用、弧形油-水界面的弯曲能等因素, 这些因素也会影响乳液稳定性和乳化类型。

Jiang 和 Granick<sup>[37]</sup> 还提出了一种控制 Janus 平衡的简单方法。该方法是将带电荷的硅球颗粒在带相反电荷的表面活性剂存在下, 吸附在熔融石蜡和水的液-液界面上, 改变表面活性剂浓度可调控颗粒浸入油-水界面的深度。降低温度使石蜡固化, 再对硅球的另一个表面进行化学改性, 不同改性程度得到的硅球具有不同的接触角。另外, Janus 平衡还可通过改变 pH、盐浓度或加入非离子表面活性剂来加以调控。

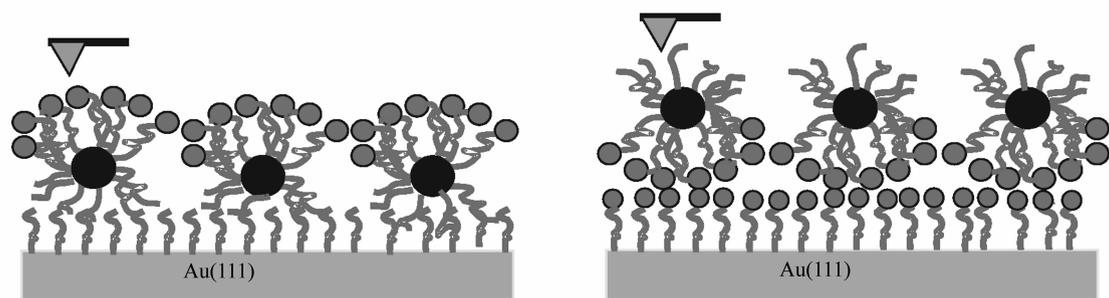
### 3 JPs 两亲性的表征方法

JPs 的两亲性也可用传统的表面张力法表征。Glaser 等<sup>[38]</sup> 利用悬滴表面张力测量法测定了表面用十二烷改性的金和氧化铁组成的 JPs 界面活性。结果表明, JPs 的两亲性与均质颗粒显著不同, 用实验证实了 Binks 的理论预测。

由于两亲性 JPs 的不对称表面, 常规的测定表面活性的方法难以直观地表征 JPs 的亲水、疏水性。Xu 等<sup>[39]</sup> 提出了一种基于原子力显微镜(AFM)的粘附力测量法。该方法可在分子水平检测 Janus 颗粒 2 个不同半球的存在(图 6)。具体做法是将配体取代法制备的 JPs 固定在一个底物表面, 用 AFM 粘附力来测量硅探针和 JPs 间的相互作用力。由于硅探针的亲水特性, 硅探针与亲水面间的粘附力大于与疏水表面的粘附力, 从而证实 JPs 的两亲性。

Jiang 和 Granick<sup>[37]</sup> 则提出了一种测定三相接触角的直观方法, 利用石蜡熔融、凝固的特性, 用乙醇将颗粒从石蜡表面漂洗掉留下空穴, 直接用扫描电子显微镜(SEM)来观察空穴图像。

另外, Pradhan 等<sup>[40]</sup> 还用 FT-IR、UV-Vis 和 <sup>1</sup>H NMR 等测试技术表征了 JPs 的两亲性。他们在已硫醇封端的金纳米粒子上采用亲水配体(巯基衍生物)交换法制备 JPs, 通过比较配体交换前后的 FT-IR 谱图。结果发现, 在配体交换后的 IR 谱图中出现了羟基的伸缩振动峰(3400 cm<sup>-1</sup>), 该峰应为相邻亲水配体分子间在颗粒表面形成氢键的羟基, 且在 1030 cm<sup>-1</sup> 处出现了 C—O 的伸缩峰, 由此证明 JPs 具有亲水和疏水 2 个侧面。通过比较配体交换前后的 UV-Vis 光谱, 说明两亲性 JPs 由于在水溶液形成类似胶

图6 用AFM法表征JPs的两亲性示意图<sup>[39]</sup>Fig. 6 Schematic representation surface activity of JPs characterized by AFM<sup>[39]</sup>

束的超结构而更稳定,而非两亲性颗粒随着时间的延长出现沉淀,吸光度降低。另外,采用<sup>1</sup>H NMR 定量地表征 JPs 的表面组成,通过峰面积计算,发现 48.9% 的原疏水配体被新的亲水配体取代,表明 JPs 表面具有一半亲水、一半疏水的配体。

## 4 两亲性 JPs 作为表面活性剂的应用

两亲性 JPs 作为表面活性剂不仅具有 Pickering 颗粒效应,还具有类似于嵌段共聚物的两亲性。Müller 等<sup>[13]</sup>首次报道了将两亲性 JPs 作为稳定剂用于乳液聚合,据称也是首次将两亲性 JPs 用于工业规模的研究。在该研究中,以球形聚苯乙烯-聚丁二烯-聚甲基丙烯酸甲酯三嵌段共聚物(PS-PB-PMMA)作为前体粒子,采用选择性交联方法使其中的聚丁二烯微嵌段发生交联,然后将 PMMA 嵌段水解为聚甲基丙烯酸,由此得到一种星状 JPs。以此作为乳液聚合稳定剂,已用于工业化生产聚苯乙烯、聚丙烯酸丁酯纳米粒。与传统的 Pickering 乳液聚合相比,得到的聚合物颗粒粒径更小(< 200 nm),粒径分布更均一,且粒径大小具有可控性。同时,不需要其它的添加剂或微乳化技术,并可适用于多种单体的乳液聚合。另外,两亲性 JPs 的使用浓度约为 0.1 μmol/L,而通常的两亲性嵌段聚合物约为 0.1 mmol/L。

最近,Weitz 等<sup>[41]</sup>用种子乳液聚合法制备了聚苯乙烯前体粒子,该前体粒子在含有苯乙烯单体、三甲氧基硅烷丙烯酸丙酯、交联剂和引发剂溶液中发生溶胀,再经聚合得到由亲水性球和疏水性球组成的两亲性雪人型二元 JPs。这种由大小 2 个微球构成的二元 JPs 具有微米尺寸,经荧光标记后,可通过荧光显微镜直接观察其在十六烷-水液液界面的吸附情况和乳滴的形貌。值得指出的是,与球形 JPs 作稳定剂时只能形成球形的乳滴相比,用此 JPs 稳定的乳滴除球形外,还可能非球形的,如椭圆形和圆柱形。这种非球形乳滴的形成可能是由于 JPs 在界面处存在聚集现象以保持其自身的稳定性<sup>[42]</sup>,也有可能是因为在乳液形成过程中能量的分布不均匀,以及受到不均匀的剪切作用所致。

## 5 展望

两亲性 JPs 的研究在近 2~3 年来渐趋活跃,而且多集中在基础研究领域。发表的论文多为高影响的权威刊物,表明两亲性 JPs 的研究具有重要的学术和应用价值。

基于上述研究,并结合本课题组的近期工作<sup>[43-47]</sup>,推测今后关于两亲性 JPs 的研究可能侧重于两个方面:一是新型聚合物纳米颗粒的开发。例如,具有柔韧性的纳米凝胶颗粒(而不是常规的硬质硅球);二是更简便的 JPs 制备方法。例如,基于纳米凝胶自身在油-水界面的 Pickering 效应以及微流体装置结合光或热聚合法来制备两亲性的 JPs。这种基于纳米凝胶的两亲性 JPs 不仅有望作为纳米尺度的微乳稳定剂或其它表面活性剂,同时还可进一步开拓这种两亲性 JPs 在其它领域的应用,尤其是具有靶向性和控制释放性的纳米载药系统等。

在这些研究中,新型聚合物 JPs 颗粒两亲性的表征和调控机理、表面活性理论,以及两亲性 JPs 存在下乳液或胶体的稳定性、形状、尺寸以及调控方式等也是重要的研究内容。

### 参 考 文 献

- 1 Casagrande C, Veyssié M. *C R Acad Sci*[J], 1988, **306**:1 423
- 2 Perro A, Reculosa S, Ravaine S, Bourgeat-Lami, E B, Duguet E. *J Mater Chem*[J], 2005, **15**(35-36):3 745
- 3 Walther A, M ller A H E. *Soft Matter*[J], 2008, **4**:663
- 4 Isojima T, Lattuada M, Vander Sande JB, Hatton T A. *ACS Nano*[J], 2008, **2**:1 799
- 5 Suzuki D, Tsuji S, Kawaguchi H. *J Am Chem Soc*[J], 2007, **129**:8 088
- 6 Nisaisako T, Torii T, Takahashi T, Takizawa Y. *Adv Mater*[J], 2006, **18**:1 152
- 7 Ahmad H, Saito N, Kagawa Y, Okubo M. *Langmuir*[J], 2008, **24**:688
- 8 Nie L, Liu S, Shen W, Chen D, Jiang M. *Angew Chem Int Ed*[J], 2007:6 321
- 9 Cheng L, Hou G, Miao J, Chen D, Jiang M, Zhu L. *Macromolecules*[J], 2008, **41**:8 159
- 10 Fialkowski M, Bitner A, Grzybowski B A. *Nat Mater*[J], 2005, **4**:93
- 11 Binks B P. *Curr Opin Colloid Interf Sci*[J], 2002, **7**:21
- 12 Binks B P, Fletcher P D I. *Langmuir*[J], 2001, **17**(16):4 708
- 13 Walther A, Hoffmann M, M ller A H E. *Angew Chem Int Ed*[J], 2008, **47**(4):711
- 14 CHEN Yun-Hua(陈云华), WANG Chao-Yang(王朝阳), LI Yu(李煜), TONG Zhen(童真). *Prog Chem*(化学进展)[J], 2009, **21**(4):615
- 15 GUO Fei-Ge(郭飞鸽), ZHANG Qiu-Yu(张秋禹), ZHANG He-Peng(张和鹏), LUO Shao-Bing(罗绍兵). *Chinese Chem*(化学通报)[J], 2009, (3):215
- 16 Paunov V N, Cayre O J. *Adv Mater*[J], 2004, **16**:788
- 17 Hong L, Jiang S, Granick S. *Langmuir*[J], 2006, **22**:9 495
- 18 Jiang S, Schultz M J, Chen SQ, Moore J S, Granick S. *Langmuir*[J], 2008, **24**(18):10 073
- 19 Perro A, Meunier F, Schmitt V, Ravaine S. *Colloids Surfaces A:Physicochem Eng Aspects*[J], 2009, **332**:57
- 20 Liu B, Zhang C L, Liu J G, Qu X Z, Yang Z Z. *Chem Commun*[J], 2009, (26):3 871
- 21 Liu B, Wei W, Qu X, Yang Z. *Angew Chem Int Edit*[J], 2008, **47**:3 973
- 22 Berge S, Synytska A, Ionov L, K-J E, Stamm M. *Macromolecules*[J], 2008, **41**:9 669
- 23 Zhang J, Jin J, Zhao H. *Langmuir*[J], 2009, **25**(11):6 431
- 24 Wang B, Li B, Zhao B, Li C Y. *J Am Chem Soc*[J], 2008, **130**(35):11 594
- 25 Dendukuri D, Pregibon D C, Collins J, Hatton T A, Doyle P S. *Nat Mater*[J], 2006, **5**(5):365
- 26 Nie Z, Li W, Seo M, Xu S, Kumacheva E. *J Am Chem Soc*[J], 2006, **128**(29):9 408
- 27 Dendukuri D, Hatton T A, Doyle P S. *Langmuir*[J], 2007, **23**(8):4 669
- 28 Shepherd R F, Conrad J C, Rhodes S K, Link D R, Marquez M, Weitz D A, Lewis J A. *Langmuir*[J], 2006, **22**:8 618
- 29 Roh K, Martin D C, Lahann J. *Nat Mater*[J], 2005, **4**:759
- 30 Kazemi A, Lahann J. *Small*[J], 2008, **4**(10):1 758
- 31 Shah R K, Kim J W, Weitz D A. *Adv Mater*[J], 2009, **21**:1 949
- 32 Walther A, G ldel A, M ller A H E. *Polymer*[J], 2008, **49**:3 217
- 33 Cheng L, Zhang G Z, Zhu L, Chen D Y, Jiang M. *Angew Chem Int Ed*[J], 2008, **47**:10 171
- 34 Lu W, Chen M, Wu L. *J Colloid Inter Sci*[J], 2008, **328**:98
- 35 Ondarcuhu T, Fabre P, Rapha l E, Veyssi M. *J Phys France*[J], 1990, **51**:1 527
- 36 Jiang S, Granick S. *J Chem Phys*[J], 2007, **127**:161 102
- 37 Jiang S, Granick S. *Langmuir*[J], 2008, **24**(6):2 438
- 38 Glaser N, Adams, D J, B ker, A, Glaser N, Adams D J, Boker A, Krausch G. *Langmuir*[J], 2006, **22**:5 227
- 39 Xu L, Pradhan S, Chen S. *Langmuir*[J], 2007, **23**(16):8 544
- 40 Pradhan S, Xu L, Chen S. *Adv Funct Mater*[J], 2007, **17**:2 385
- 41 Kim J W, Lee D, Shum H C, Weitz D A. *Adv Mater*[J], 2008, **20**:3 239

- 42 Subramaniam A B, Abkarian M, Mahadevan L, Stone H A. *Nature*[J], 2005, **438**:930
- 43 Chen W Y, Yang Y J, Rinadi C, Zhou D, Shen A Q. *Lab Chip*[J], 2009, **9**:2 947
- 44 Chen W Y, Yang Y J, Lee C H, Shen A Q. *Langmuir*[J], 2008, **24**:10 432
- 45 Wang Q, Zhao Y B, Xu H B, Yang X L, Yang Y J. *J Appl Polym Sci*[J], 2009, **113**:321
- 46 Wang Q, Xu H B, Yang X L, Yang Y J. *Int J Pharm*[J], 2008, **361**:189
- 47 Wang Q, Zhao Y B, Yang Y J, Xu H B, Yang X L. *Colloid Polym Sci*[J], 2007, **285**:515

## Research Progress of Janus Particles as a Surfactant

WANG Qin<sup>a</sup>, YANG Xiang-Liang<sup>b</sup>, YANG Ya-Jiang<sup>a\*</sup>, XU Hui-Bi<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering; <sup>b</sup>College of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

**Abstract** Janus particles (JPs) are a novel type of colloid particles possessing different chemical characteristics at two hemispheres of particles. The size of JPs is usually in the micro- or nano-scale. Amphiphilic JPs have received extensive attention as novel surfactants due to the hydrophobic and hydrophilic feature shown on the two hemispheres of JPs. This paper reviews the research progress in recent years on the preparation, theory, characterization of surface activities, and the application of the amphiphilic JPs. The research interests in future are discussed.

**Keywords** Janus particles, amphiphilicity, surface activity