

基于嵌段共聚物自组装制备 Janus 纳米粒子的研究进展

刘善芹¹, 张毅军¹, 邓仁华², 梅路平³

1. 河南科技学院化学化工学院, 新乡 453003

2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

3. 海洋石油工程股份有限公司, 天津 300451

摘要 Janus 粒子的两面具有不同的组成或性质, 在乳液稳定、药物载体、界面催化及超结构的构筑等方面有着重要应用价值。尤其是基于嵌段共聚物的 Janus 纳米粒子, 其两面的聚合物链通过共价键相连, 结构非常稳定。由于其纳米尺度和柔性及对溶剂、温度、pH 值等外部刺激具有响应性, 嵌段共聚物 Janus 纳米粒子备受关注。实现嵌段共聚物 Janus 纳米粒子形貌和结构可控、组成多样化及批量化制备是该研究的重点和难点。本文综述嵌段共聚物自组装制备 Janus 纳米粒子的方法, 比较了不同方法的特点及适用范围。

关键词 Janus 粒子; 纳米材料; 嵌段共聚物; 自组装

1985 年, Cho 等^[1]首次报导通过种子乳液聚合制备出结构不对称的聚苯乙烯 (polystyrene, PS)/聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 复合粒子。与传统的均质粒子不同, 这种粒子的两面具有不同的组成及性质。1991 年, 法国物理学家 de Gennes 在其获诺贝尔奖的演说中第一次正式用古罗马神话中的双面神 Janus, 形象描述这类同一粒子的两面分别具有不同化学组成或性质的物质^[2]。从此, 有关 Janus 粒子的制备与应用方面的研究开始迅速发展起来^[3-8]。

Janus 粒子早期主要用来描述两个半球表面具有不同化学性质的球形粒子, 后来泛指形状、化学组成或性能 (包括本体性能如机械、物理等性能及表面性能如亲疏水、极性、电荷等性能) 非对称、非均匀分布的粒子^[9]。Janus 粒子的结构和形状具有多样性, 除了颗粒状的 Janus 粒子^[10], 其他形状的 Janus 粒子逐渐被制备出来, 如棒状^[11], 盘状^[12, 13], 中空球^[14]等, 如图 1 所示^[15]。由于 Janus 粒子在形态和组成上的多样性, 可以集多种理化性质于一身, 因此在化学、物理、材料和生物等领域展现出良好的应用前景。

两面分别具有亲水和疏水特性的两亲性 Janus 粒子可以作为稳定乳液的固体表面活性剂。在 Pickering 乳液的稳定方面, Binks 等^[16]发现具有两亲性的 Janus 粒子的脱附能比普通粒子的脱附能大 3 倍, 且当平均接触角为 0° 或 180° 时, Janus 粒子仍保持很强的吸附力。两亲性 Janus 粒子具有表面

活性, 使其能降低油、水界面的界面张力, 因此能够更好地稳定乳液^[17]。这种具有良好乳化性能的 Janus 粒子可以进一步用于油、水分离, 并且 Janus 粒子可以重复使用^[18]。同时, 两面具有不同化学组成的 Janus 粒子也可用作增容剂。例如, 两面分别为 PS 和 PMMA 的 Janus 粒子可用作 PS 和 PMMA 共混物的界面相容剂^[19]。与传统的增容剂相比, Janus 粒子能够更稳定地吸附在界面处, 具有更好的增容效果。此外, 这种 Janus 粒子也可以用作分散剂, 例如, PS/PMMA Janus 粒子可改善碳纳米管在 PMMA 中的分散性^[20]。

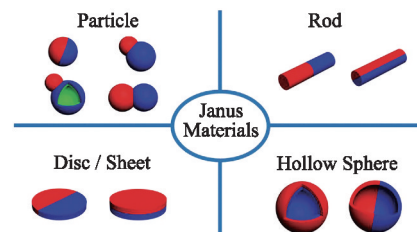


图 1 不同类型的 Janus 纳米粒子

Fig. 1 Different morphologies of Janus particles

Janus 粒子作为载体材料在催化、生物医药等领域也有重要的应用价值。在 Janus 粒子的一侧选择性负载催化剂后

收稿日期: 2015-08-15; 修回日期: 2015-11-10

基金项目: 河南省科技攻关重点项目 (092102310227)

作者简介: 刘善芹, 讲师, 研究方向为微流控与聚合物微球材料; 邓仁华 (通信作者), 博士, 研究方向为聚合物组装及其纳米材料, 电子信箱: renhuadeng@hust.edu.cn

引用格式: 刘善芹, 张毅军, 邓仁华, 等. 基于嵌段共聚物自组装制备 Janus 纳米粒子的研究进展[J]. 科技导报, 2016, 34(2): 27-32; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.2.002

可用于界面催化,这在相转移催化反应方面起着关键的作用^[21]。另一方面,基于Janus粒子的催化剂用于液相反应时,发生化学反应的一侧所释放的能量可以自发推动Janus粒子向相反的方向运动。这种自驱动的定向移动为物质传输提供了一种新的途径^[22]。此外,以Janus粒子作为药物载体时,可以同时负载两种具有不同作用的药物或功能性物质,从而提高治疗效果^[23]。

Janus粒子作为各向异性的材料,也是一类重要的组装单元。Janus粒子的对称破缺特性及类似分子的方向性作用,使之可以发生可控自组装,用于制备超结构。由于Janus粒子的形状多样性,因此容易构建结构丰富的超结构。在Janus粒子的自组装方面,既可以利用亲疏水特性、极性、静电及氢键等粒子间的相互作用,也可以通过外场(如电场、磁场)诱导。例如,对于两面具有不同色彩且带相反电荷的Janus粒子,可以通过外加电场控制其取向,从而改变颜色^[24]。同样地,一侧负载顺磁材料的双色Janus粒子在磁场的操控下也可用于彩色显示^[25]。

Janus粒子的性能与其尺寸和组成密切相关。嵌段共聚物Janus纳米粒子是一类重要的Janus材料。嵌段共聚物Janus纳米粒子两面的聚合物链通过共价键相连,结构非常稳定,它们具有柔性及对溶剂、温度、pH值等外部刺激的响应性,因而备受关注。传统的相分离^[10,26,27]、界面保护与修饰^[28,29]及微流体^[30]等方法往往适用于亚微米及更大尺度的Janus粒子的制备,难以用于Janus纳米粒子的制备。目前制备嵌段共聚物Janus纳米粒子的主要方法都是基于自组装。如何实现嵌段共聚物Janus纳米粒子形貌和结构可控、组成多样化及批量化制备仍是该研究方向的重点和难点。本文结合最新的研究进展,总结了嵌段共聚物自组装制备Janus纳米粒子的方法,综合比较了不同自组装途径的特点及适用范围。

1 嵌段共聚物Janus纳米粒子的制备

嵌段共聚物是由两个或两个以上化学组成不同的高分子链段通过共价键相连组成的聚合物。嵌段共聚物自组装是指不同链段之间发生微相分离从而形成有序纳米结构的现象。例如,AB型两嵌段共聚物在溶液中自组装可以形成不同形状的胶束,由于界面能趋于最小化的原因,这些胶束往往都是核-壳结构,几乎无法获得Janus结构^[31]。Higuchi等^[32]采用自组织沉淀法获得了两嵌段共聚物Janus纳米粒子,然而,多种其他非Janus结构的纳米粒子也会同时产生。理论上,AB/BC两嵌段共聚物的混合物或ABC三嵌段共聚物通过自组装将可以获得Janus纳米粒子。例如,Voets等^[33]利用双亲性的聚丙烯酸-*b*-聚丙烯酰胺(polyacrylic acid-*block*-polyacrylamide, PAA-*b*-PAAm)和聚-2-甲基乙烯基吡啶碘化物-*b*-聚环氧乙烷[poly(2-methylvinylpyridinium iodide)-*block*-poly(ethylene oxide), P2MVP-*b*-PEO]共组装得到了圆盘

型的Janus纳米粒子。Du等^[34]则通过三嵌段共聚物聚环氧乙烷-*b*-聚己内酯-*b*-聚-2-氨基乙基丙烯酸酯(poly(ethylene oxide)-*block*-polycaprolactone-*block*-poly(2-aminoethyl methacrylate), PEO-*b*-PCL-*b*-PAMA)在溶液中自组装形成以PCL为核,以PEO和PAMA为壳的胶束,再加入四甲基正硅酸酯与PAMA作用并发生溶胶-凝胶反应,导致壳层的PEO和PAMA相分离,从而获得了Janus纳米粒子。然而,溶液中自组装面临热力学和动力学问题,也存在焓和熵之间的相互作用,无论是AB/BC两嵌段共聚物混合物还是ABC三嵌段共聚物都容易产生核-壳或多隔室结构的胶束(multiple-compartment micelles, MCMs)及其他复杂形态的胶束。由此可见,嵌段共聚物在溶液中直接自组装制备Janus纳米粒子的方法还有诸多难题有待解决。在过去15年的研究中,研究者们采用自组装-解组装相结合的策略,在嵌段共聚物Janus纳米粒子的制备方面取得了重要的进展。

1.1 选择性交联和解组装多隔室胶束制备Janus纳米粒子

通过嵌段共聚物在溶液中自组装难以形成Janus胶束,反而更容易产生多隔室胶束(MCMs)。这种补丁结构的MCMs却可以进一步通过选择性交联和解组装制备Janus纳米粒子。Gröschel等^[35]利用ABC三嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(methyl methacrylate), PS-*b*-PB-*b*-PMMA)在PMMA的选择性溶剂中自组装形成MCMs,其中PS形成核,PB形成补丁,PMMA形成冠。对PB区域进行选择性交联,再溶解到良溶剂四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)中,MCMs便会发生解组装并产生Janus纳米粒子(图2)^[35]。该方法是制备ABC三嵌段共聚物Janus纳米粒子的一种有效途径,所得到Janus纳米粒子两侧分别为A和C聚合物链,中间由交联的B连接。调控A、B和C的体积分数可以调控Janus平衡性。通过改变聚合物的分子量可以调节Janus纳米粒子

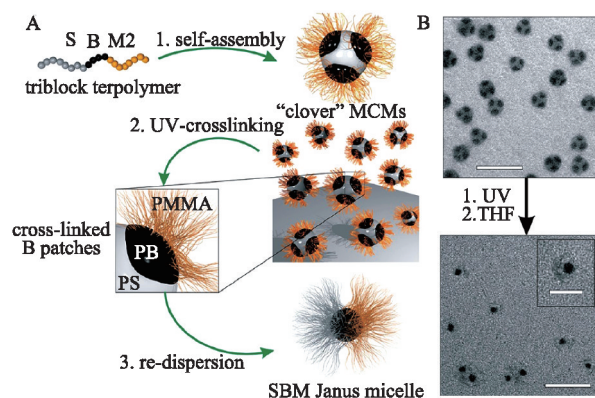


图2 交联基于ABC三嵌段共聚物的MCMs中的B组分(黑色)合成Janus纳米粒子

Fig. 2 Synthesis of Janus nanoparticles via crosslinking of the B patches (black) within MCMs based on ABC triblock copolymers

的整体尺寸。此外,除了PS-*b*-PB-*b*-PMMA之外,该方法也适用其他化学组成的ABC三嵌段共聚物,例如聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(*tert*-butyl methacrylate)), PS-*b*-PB-*b*-PtBMA), 聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯-*b*-聚-2-乙烯基吡啶(polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(2-vinylpyridine)), PS-*b*-PB-*b*-P2VP)等。但是该方法不适用更简单的AB两嵌段共聚物。此外,采用该方法,ABC的分子量分布必须足够窄,才能保证其在溶液中自组装形成结构一致的MCMs;并且中间B嵌段必须是可交联,才能进行后续的解组装以制备Janus纳米粒子。

类似地, Cheng等^[36]利用两种两嵌段共聚物的混合物(AB/BC)共组装形成MCMs,再通过选择性交联和解组装也制备出Janus纳米粒子。他们将聚环氧乙烷-*b*-聚丙烯酸(PEO-*b*-PAA)和聚-2-乙烯基萘-*b*-聚丙烯酸(poly(2-vinyl naphthalene)-*block*-polyacrylic acid, P2VN-*b*-PAA)溶解在N,N-二甲基甲酰胺(dimethyl formamide, DMF)中,通过加入1,2-丙二酰胺(propane diamide, PDA)使PAA发生非共价键交联,从而形成MCMs,其中PAA形成核,PEO和P2VN形成混合的壳。之后采用透析将溶剂DMF置换成水(pH值为7),由于PAA被交联,因而胶束不会被拆解,疏水的P2VN链则收缩形成补丁,亲水的PEO则保证颗粒之间不会聚集。再降低体系的pH值至3.1,此时PEO和PAA会发生相互作用结合在一起并与P2VN发生相分离,由于酸性环境解除了PDA对PAA的交联作用,从而使MCMs解组装形成一边为疏水的P2VN,另一边为亲水的PEO/PAA的Janus纳米粒子(图3)^[36]。该方法尽管以两嵌段共聚物为原料制备了Janus纳米粒子,但是需要两种嵌段共聚物,得到的纳米粒子仍然由A、B和C 3个组分组成,本质上与上述解组装ABC三嵌段共聚物MCMs制备Janus纳米粒子相似。此外,两种共聚物共组装容易产生多种形态的胶束,并且所得MCMs壳层的两种聚合物链的分布也不易调控。由于后续Janus纳米粒子的产生依赖于胶束组装结构,因此实现AB/BC的可控组装仍然是该方法要解决的难题。

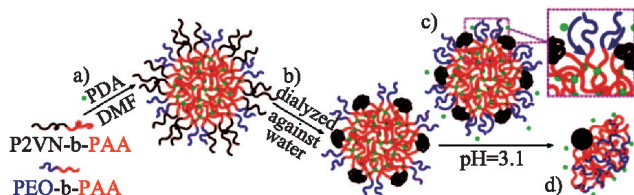


图3 制备P2VN/PEO-PAA Janus纳米粒子的示意

Fig. 3 Schematic diagram of the processes of preparing P2VN/PEO-PAA Janus particles

1.2 选择性交联和解组装ABC三嵌段共聚物的本体组装结构制备Janus纳米粒子

解组装MCM只能获得零维的颗粒状Janus纳米粒子,通过改变聚合物的相对体积分数只能改变颗粒两端的大小,却无法获得棒状(一维)或片状(二维)的Janus纳米粒子。ABC三嵌段共聚物在本体中自组装可以形成丰富的纳米结构,调节嵌段的相对体积分数,可以获得B微区分别为球形、棒状和层状纳米结构且分布在A和C层状界面处的组装结构(图4)^[5]。基于这3类本体组装结构,Müller等通过对B进行选择性交联,再解组装A和C层状区域,成功制备出球形^[37]、棒状^[11]和盘状^[12]的Janus纳米粒子。所得的Janus纳米粒子以交联的PB为核,两侧分别为PS和PMMA。其中PMMA可以进一步酸解成聚甲基丙烯酸(polymethylacrylic acid, PMAA),从而获得两亲性的Janus纳米粒子。该方法还可以扩展到其他化学组成的ABC嵌段共聚物,例如,Gao等^[38]采用中间B为可溶胶-凝胶的硅烷链段,两边A、C分别为PS和P2VP的三嵌段共聚物,先通过本体自组装形成层状结构,再水解中间B链段形成交联的二氧化硅层,最后用良溶剂解组装PS和P2VP层,得到了以二氧化硅层为核,两面分别为PS和P2VP的复合Janus纳米片。该方法可以制备不同维度的Janus纳米粒子,但是在棒状和片状Janus纳米粒子尺寸方面,目前所采用的超声破碎方法很难控制尺寸的均一性。该方法依赖于ABC三嵌段共聚物在本体中自组装形成特定的相分离结构,因此调控本体组装结构的均一性是要解决的关键问题。此外,与解组装MCMs方法一样,该方法也要求ABC三嵌段共聚物具有窄的分子量分布,否则难以自组装形成一致的纳米结构,并且B必须为可交联的嵌段。遗憾的是,该方法也不适用AB两嵌段共聚物。

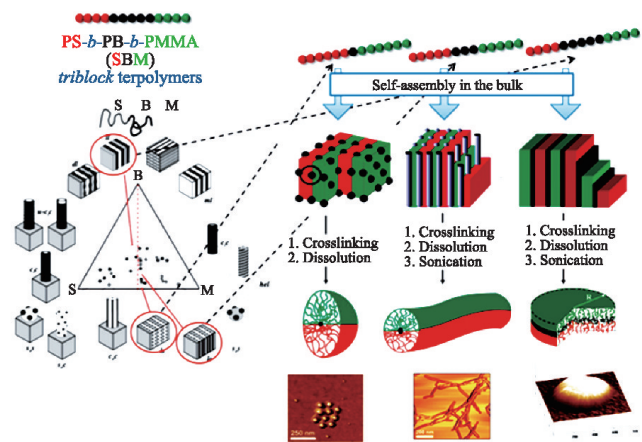


图4 选择性交联三嵌段共聚物本体结构制备不同形状Janus纳米粒子

Fig. 4 Preparation of Janus nanoparticles of different architectures based on crosslinking segments of triblock terpolymers

1.3 AB两嵌段共聚物Janus纳米粒子的制备

两嵌段共聚物(AB)是最简单的嵌段共聚物,相对ABC三嵌段共聚物而言,合成AB两嵌段共聚物更简单,成本也更低。然而,上述两种制备ABC三嵌段共聚物Janus纳米粒子的方法均不适用AB两嵌段共聚物。两嵌段共聚物通过溶液(或本体)自组装-交联-解组装的途径通常只能获得核-壳结构的纳米粒子^[39]。通过两嵌段共聚物制备Janus纳米粒子一直是研究人员所期待的^[8]。近年来,Yang等提出了3D受限自组装-交联-解组装路线,在两嵌段共聚物Janus纳米粒子的制备方面取得了突破。

Deng等以两嵌段共聚物聚苯乙烯-*b*-聚-4-乙烯基吡啶(polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine),PS-*b*-P4VP)为原料制备了Janus纳米盘(图5)^[40]。他们采用乳液-溶剂挥发法,在近中性界面条件下,使PS-*b*-P4VP通过3D受限自组装形成平行层状纳米结构。表面活性剂聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,PVA)所提供的近中性界面确保PS和P4VP均匀的交替分布。用选择性溶剂拆解P4VP层,得到P4VP/PS/P4VP三明治结构的纳米盘。选择性交联上、下两面的P4VP层,再用良溶剂拆解没交联的中间层PS,从而得到Janus纳米盘,其一面为交联的P4VP,另一面为未交联的PS。所得Janus纳米盘厚度均匀,形状规则。Janus纳米盘的两面分别具有亲水(P4VP)和疏水(PS)特性,可以作为固体表面活性剂。此外,Janus纳米盘的P4VP还可选择性复合功能性物质,如金属纳米粒子、磁性纳米粒子和无机氧化物等。该项研究突破了以往必须要三嵌段共聚物(或者两种两嵌段共聚物的混合物)才能通过自组装获得聚合物Janus纳米材料的瓶颈。最近,Xu等^[41]又将这种方法扩展到三嵌段共聚物体系。由此可见,该方法既适用两嵌段共聚物,也适用三嵌段共聚物。但是,因为要构筑近中性的3D受限界面,该方法目前只适用有限的嵌段共聚物体系,尚不具有普适性。

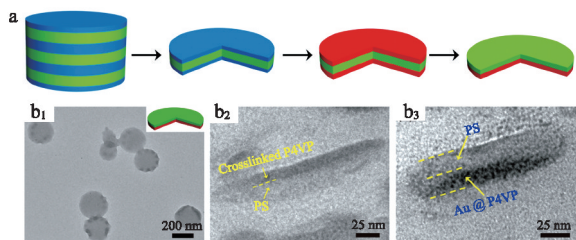


图5 PS-*b*-P4VP Janus纳米盘的制备

Fig. 5 Synthesis of PS-*b*-P4VP Janus nanodiscs

Deng等^[42]进一步通过调节聚合物的分子量,同样在近中性的界面条件下,使PS-*b*-P4VP 3D受限自组装形成了草莓状补丁结构微球(图6),其中P4VP在微球表面形成突起。之后交联表面的P4VP突起,再用良溶剂拆解连续相PS,从而得到了球形Janus纳米粒子。通过调节嵌段的相对体积分数,可以调控Janus纳米粒子两端的相对大小及平衡性。此外,补丁微球上的P4VP突起可以选择性地复合多种功能材料,

因此该方法可用于复合Janus纳米粒子的制备。该项研究是两嵌段共聚物自组装制备Janus纳米粒子的又一重要进展,该方法的关键在于构建近中性界面获得补丁结构的微球。然而,这种方法的产率并不高,因为解组装过程中,只有微球表面形成补丁的P4VP及相应的PS链最终参与形成Janus纳米粒子,而微球内部没被交联的P4VP及相应的PS链将溶解于溶剂中。

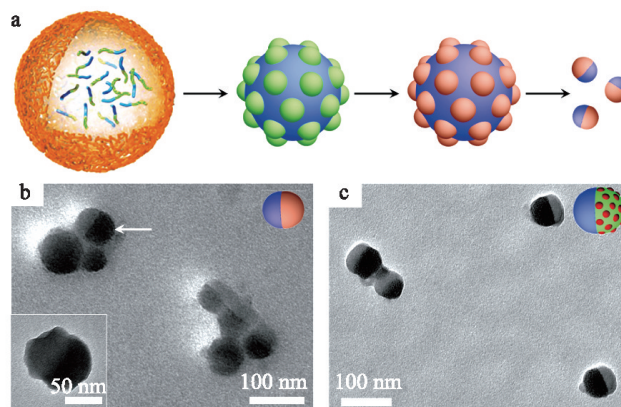


图6 PS-*b*-P4VP球形Janus纳米粒子的制备

Fig. 6 Synthesis of PS-*b*-P4VP Janus nanoparticles

2 结论

综述了基于嵌段共聚物自组装制备Janus纳米粒子的研究进展。到目前为止,通过嵌段共聚物直接在溶液中自组装形成Janus胶束仍十分困难;采用自组装-解组装相结合的方法在Janus纳米粒子的制备方面取得了重要的进展。在过去15年的研究中,关于ABC三嵌段共聚物制备Janus纳米粒子有了相对较多的研究。通过三嵌段共聚物制备Janus纳米粒子主要有两种途径。一种途径是解组装本体结构,该方法可以制备出不同维度的Janus纳米粒子,但是Janus粒子两端的相对大小难以调节。相反,另一种途径通过解组装多隔室胶束可以调节Janus纳米粒子两端的相对大小,但是只能制备出颗粒状Janus纳米粒子。由此可见,棒状及层状Janus纳米粒子两端相对大小的调控仍是一大难点。此外,这两种制备三嵌段共聚物Janus纳米粒子的方法均不适用两嵌段共聚物。

近几年,两嵌段共聚物Janus纳米粒子的制备也开始取得突破。通过3D受限自组装,利用近中性界面使两嵌段共聚物形成具有表面分区结构的微球,再进行选择性交联和解组装可制备Janus纳米粒子。目前已经分别制备了盘状和球状的Janus纳米粒子,但这种方法尚不能制备棒状的Janus纳米粒子。这种方法也适用于ABC三嵌段共聚物Janus纳米粒子的制备。由于这种方法要求在自组装过程构建中性的3D受限界面,因此所适用的嵌段共聚物的种类比较有限。

无论是AB两嵌段还是ABC三嵌段共聚物,目前这些通过自组装-交联-解组装制备Janus纳米粒子的方法,均要求B

嵌段可交联,这就制约了这些方法的广泛应用。发展不需交联的新方法制备嵌段共聚物 Janus 纳米粒子将有重要的意义。另外,现有方法都是基于嵌段共聚物自组装,因此要求嵌段共聚物有足够窄分子量分布和特定范围的体积分数,而合成分子量分布窄的嵌段共聚物成本较高,因此这些方法还不适合应用于大批量制备。在嵌段共聚物 Janus 纳米粒子的制备方面,今后应重点考虑针对分子量分布较宽的嵌段共聚物(尤其是两嵌段共聚物),开发更简单、普适的方法制备 Janus 纳米粒子。

参考文献(References)

- [1] Cho I, Lee K W. Morphology of latex particles formed by poly(methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30(5): 1903-1926.
- [2] de Gennes P G. Soft matter (Nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1992, 31(7): 842-845.
- [3] Du J Z, O'Reilly R K. Anisotropic particles with patchy, multicompart-ment and Janus architectures: Preparation and application[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40: 2402-2416.
- [4] Wurm F, Kilbinger A F M. Polymeric Janus particles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(45): 8412-8421.
- [5] Walther A, Müller A H E. Janus particles: Synthesis, self-assembly, physical properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5194-5261.
- [6] 张成亮, 韦玮, 梁福鑫, 等. Janus 材料微结构精细调控进展[J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(11): 1616-1626.
Zhang Chengliang, Wei Wei, Liang Fuxin, et al. Progress on precise control of microstructure of Janus materials[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2012, 42(11): 1616-1626.
- [7] 范新龙, 张和鹏, 张秋禹, 等. 双面粒子的制备及应用研究进展[J]. *化学通报*, 2011, 74(2): 123-130.
Fan Xinlong, Zhang Hepeng, Zhang Qiuyu, et al. Advance in preparations and applications of Janus particles[J]. *Chemical Bulletin*, 2011, 74(2): 123-130.
- [8] 杨轶, 叶伟, 陈晓. 非对称性 Janus 粒子的制备与可控组装[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(11): 2525-2535.
Yang Yi, Ye Wei, Chen Xiao. Preparation and controlled assembly of asymmetric Janus particles[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(11): 2525-2535.
- [9] 任明伟, 刘莲英, 杨晓芳, 等. 非对称球的制备与表征[J]. *高分子通报*, 2009(7): 8-20.
Ren Mingwei, Liu Lianying, Yang Xiaofang, et al. Preparation and characterization of Janus particles[J]. *Polymer Bulletin*, 2009(7): 8-20.
- [10] Liu S Q, Deng R H, Li W K, et al. Polymer microparticles with controllable surface-textures formed by hydrodynamic instabilities of emulsion droplets[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(8): 1692-1697.
- [11] Liu Y F, Abetz V, Müller A H E. Janus cylinders[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(21): 7894-7898.
- [12] Walther A, André X, Drechsler M, et al. Janus discs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(19): 6187-6198.
- [13] Xu J P, Wang K, Li J Y, et al. ABC triblock copolymer particles with tunable shape and internal structure through 3D confined assembly[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(8): 2628-2636.
- [14] Chu F F, Polzer F, Severin N, et al. Thermosensitive hollow Janus dumbbells[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292(8): 1785-1793.
- [15] Liang F X, Zhang C L, Yang Z Z. Rational design and synthesis of Janus composites[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(40): 6944-6949.
- [16] Binks B P, Fletcher P D I. Particles adsorbed at the oil-water interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus" particles[J]. *Langmuir*, 2001, 17(16): 4708-4710.
- [17] Takahara Y K, Ikeda S, Ishino S, et al. Asymmetrically modified silica particles: A simple particulate surfactant for stabilization of oil droplets in water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(17): 6271-6275.
- [18] Liang F X, Shen K, Qu X Z, et al. Inorganic Janus nanosheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(10): 2379-2382.
- [19] Walther A, Matussek K, Müller A H E. Engineering nanostructured polymer blends with controlled nanoparticle location using Janus particles[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(6): 1167-1178.
- [20] Gröschel A H, Löbbling T I, Petrov P D, et al. Janus micelles as effective supracolloidal dispersants for carbon nanotubes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(13), 3602-3606.
- [21] Crossley S, Faria J, Shen M, et al. Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface[J]. *Science*, 2010, 327(5961): 68-72.
- [22] Golestanian R, Liverpool T B, Ajdari A. Repulsion of a molecular machine by asymmetric distribution of reaction products[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(22): 220801-220804.
- [23] Wang F, Pauletti G M, Wang J T, et al. Dual surface-functionalized Janus nanocomposites of polystyrene/Fe₃O₄@SiO₂ for simultaneous tumor cell targeting and stimulus-induced drug release[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(25): 3485-3489.
- [24] Nisisako T, Torii T, Takahashi T, et al. Synthesis of monodisperse bicolored Janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic co-flow system[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(9): 1152-1156.
- [25] Yin S N, Wang C F, Yu Z Y, et al. Versatile bifunctional magnetic-fluorescent responsive Janus supraballs towards the flexible bead display[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(26): 2915-2919.
- [26] Saito N, Kagari Y, Okubo M. Effect of colloidal stabilizer on the shape of polystyrene/poly(methyl methacrylate) composite particles prepared in aqueous medium by the solvent evaporation method[J]. *Langmuir*, 2006, 22(22): 9397-9402.
- [27] Tang C, Zhang C L, Liu J G, et al. Large scale synthesis of Janus submicrometer sized colloids by seeded emulsion polymerization[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(11): 5114-5120.
- [28] Hong L, Cacciuto A, Luijten E, et al. Clusters of amphiphilic colloidal spheres[J]. *Langmuir*, 2008, 24(3): 621-625.
- [29] Hong L, Jiang S, Granick S. Simple method to produce Janus colloidal particles in large quantity. *Langmuir*, 2006, 22(23): 9495-9499.
- [30] Nie Z H, Li W, Seo M, et al. Janus and ternary particles generated by microfluidic synthesis: design, synthesis and self-assembly[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(29): 9408-9412.
- [31] 江明, A. 艾森伯格, 刘国军, 等. 大分子自组装[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 3-11.
Jiang Ming, Eisenberg A, Liu Guojun, et al. *Macromolecular Self-assembly*, 2006: 3-11.
- [32] Higuchi T, Tajima A, Motoyoshi K, et al. Frustrated phases of block

- copolymers in nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(42): 8044–8046.
- [33] Voets I K, de Keizer A, de Waard P, et al. Double-faced micelles from water-soluble polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(40): 6673–6676.
- [34] Du J Z, Anmess P. Patchy multi-compartment micelles are formed by direct dissolution of an ABC triblock copolymer in water[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(19): 4851–4857.
- [35] Gröschel A H, Walther A, Löbbling T I, et al. Facile, solution-based synthesis of soft, nanoscale Janus particles with tunable Janus balance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(33): 13850–13860.
- [36] Cheng L, Zhang G Z, Zhu L, et al. Nanoscale tubular and sheetlike superstructures from hierarchical self-assembly of polymeric Janus particles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(52): 10171–10174.
- [37] Erhardt R, Böker A, Zettl H, et al. Janus micelles[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(4): 1069–1075.
- [38] Gao L, Zhang K, Chen Y M. Dumpling-like nanocomplexes of foldable Janus polymer sheets and spheres[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(9): 1143–1145.
- [39] Chen Y. Shaped hairy polymer nanoobjects[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(6): 2619–2631.
- [40] Deng R H, Liang F X, Zhou P, et al. Janus nanodisc of diblock copolymer[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(26): 4469–4472.
- [41] Xu J P, Wang K, Li J Y, et al. ABC triblock copolymer particles with tunable shape and internal structure through 3D confined assembly[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(8): 2628–2636.
- [42] Deng R H, Liang F X, Qu X Z, et al. Diblock copolymer based Janus nanoparticles[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(3): 750–755.

Progress in preparation of Janus nanoparticles by self-assembly of block copolymers

LIU Shanqin¹, ZHANG Yijun¹, DENG Renhua², MEI Luping³

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Offshore Oil Engineering Co., Ltd., Tianjin 300451, China

Abstract The Janus particles of two compositions or properties distinctly compartmentalized have important applications in stabilizing emulsion, drug carriers, interfacial catalysis, and building superstructures. Especially, the Janus nanoparticles of block copolymers with covalently linked compartments are strong in structure, and have attracted growing interests due to their nano-size, the flexible structures, and the response to solvent, pH value, temperature or other stimuli. It is important to develop new methods for a large-scale synthesis of Janus nanoparticles with tunable morphology, structure and chemical composition. This review summarizes the recent progress in the preparation of block copolymer Janus nanoparticles. Some important methods are discussed and compared in detail, which is conducive to the design and the preparation of the Janus nanoparticles for potential applications.

Keywords Janus particles; nanomaterials; block copolymers; self-assembly

(编辑 田恬)