

文章编号: 1674-2869(2016)05-0419-06

# Janus 微球的制备及其性能

何源, 余响林\*, 徐康, 万佳琪, 张碧玉, 陈晓娇  
武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074

**摘要:**以 Pickering 乳液为基础, 设计了一种制备非球形单分散 Janus 颗粒的方法, 对一端镶嵌在石蜡上的纳米二氧化硅微球进行不对称刻蚀, 通过控制刻蚀时间, 得到不同性质的 Janus 微球. 首先, 利用凝胶-溶胶法, 在水醇体系中, 以正硅酸四乙酯 (TEOS) 为硅源、氨水作为催化剂, 合成  $\text{SiO}_2$  微球. 然后, 利用硅烷偶联剂 3-胺丙基三乙氧基硅烷 (AMPTS) 对  $\text{SiO}_2$  胶体表面进行  $-\text{NH}_2$  修饰, 于石蜡水界面制备一端被石蜡包裹的 Pickering 粒子. 利用不同质量分数的  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液对 pickering 粒子暴露端进行刻蚀, 去掉表面的氨基修饰成分. 对石蜡保护端用酰氯修饰, 并与 NIPAM 进行接枝聚合, 最终得到兼有有机/无机性质并具有温敏性的聚合物 PNIPAM/ $\text{SiO}_2$  Janus 微球. 对其进行乳化性能及温敏性测试, 结果表明, 与原始 Janus 微球相比, 接枝改性后的 PNIPAM/ $\text{SiO}_2$  Janus 微球作为乳化剂得到的乳液体系更稳定.

**关键词:** Janus 微球; 刻蚀; 凝胶-溶胶法; 二氧化硅

中图分类号: O611.3; O648 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.05.002

## Preparation and Its Property of Janus Microsphere

HE Yuan, YU Xianglin\*, XU Kang, WAN Jiaqi, ZHANG Biyu, CHEN Xiaojiao

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** A method for synthesizing monodisperse nonspherical Janus particles was designed based on the Pickering emulsion. The Janus microspheres were prepared by asymmetric etching on the silica particles with one end embedded in wax. The Janus microspheres with different properties were obtained through controlling different etching times. Firstly, the spherical silica microspheres were prepared through the sol-gel method in Ethanol/water system, using ammonia as catalyst and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a silica source. Then, the silica surface was modified by silane coupling agent 3-aminopropyl triethoxysilane (AMPTS) to obtain the amino group. The modified silica spheres were placed on the interface of water and wax and then the Pickering particles with one end wrapped by wax were prepared. The exposed end of the Pickering particles was etched at different mass fraction of  $\text{NH}_4\text{F}$  solution to remove the amino modified part. The wax protected end was modified by acyl chloride group to carry out the graft polymerization with NIPAM. Therefore, the temperature-sensitive PNIPAM- $\text{SiO}_2$  Janus microsphere with both organic and inorganic properties was obtained. Their emulsion performance and temperature sensitivity were tested. The results indicate that the emulsion formed by the grafted PNIPAM- $\text{SiO}_2$  Janus particles show better stability than that formed by the initial Janus particles.

**Keywords:** Janus micro sphere; asymmetry; grafted polymerization; emulsifying properties

## 1 引言

Janus 微球特殊的结构和表面化学组成有各

向异性使其在物理和化学性质方面具有其独特的性质<sup>[1-3]</sup>, 如 Janus 微球在控制光散射、流体性质、分子识别、自组装和形成 Pickering 乳液方面具有潜

收稿日期: 2016-05-12

作者简介: 何源, 硕士研究生. E-mail: yxlin2002@163.com

\*通讯作者: 余响林, 博士, 副教授. E-mail: yxlin2002@163.com

在的应用<sup>[3-9]</sup>. Janus颗粒与传统活性剂分子有很多相似优点,因此也被称为“胶体尺度的表面活性剂”<sup>[10-12]</sup>.

随着科技的日益发展,人们对Janus微球的研究越来越关注,包括微流体合成法<sup>[13]</sup>、模板导向自组装法<sup>[14]</sup>以及溶胶-凝胶法<sup>[15]</sup>等.其中,界面保护和相分离法<sup>[16-17]</sup>是制备Janus微球的非常重要的方法,它主要是利用相界面对胶体颗粒的分区效果,提供了对胶体颗粒的部分保护而实现.但是对于界面法来说,制备Janus胶体存在的一个关键问题就是如何抑制胶体在界面的转动<sup>[18]</sup>.一般情况下,固相界面对胶体运动有较大的抑制作用,但固相的可选择性比较窄,如凝胶、石蜡,坚硬的固相与胶体,又只能是点接触,必须辅以方向性的改性加以弥补.相对而言,液相的选择却是相当丰富的,原理上,只要两个液面不相容,即可以对界面上的胶体颗粒进行分区保护.本课题主要利用石蜡对接有氨基的硅球进行了选择性的刻蚀,最后除去石蜡保护层后对其进行接枝聚合制备出了兼有有机/无机结构的Janus微球,并对其性能进行测试.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂和原料

甲苯( $C_6H_5CH_3$ ),分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂生产;二苯甲酮( $C_6H_5COC_6H_5$ ),分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;金属钠(Na),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;3-胺丙基三乙氧基硅烷( $C_9H_{23}NO_3Si$ ),分析纯,ACROS公司生产;石蜡,上海华永石蜡有限公司生产;氟化氨( $NH_4F$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氢氟酸(HF),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;正己烷( $C_6H_{12}$ ),化学纯,天津市富宇精细化工有限公司生产;二氯甲烷( $CH_2Cl_2$ ),化学纯,天津市富宇精细化工有限公司生产;三氯化磷( $PCl_3$ ),分析纯,上海金山亭新化工试剂厂生产;苯( $C_6H_6$ ),化学纯,天津市天力化学试剂有限公司生产;四氢呋喃( $C_4H_8O$ ),化学纯,天津市富宇精细化工有限公司生产;4,4-偶氮双-4-氰戊酸( $C_{12}H_{16}N_4O_4$ ),分析纯,ACROS公司生产;N-异丙基丙烯酰胺( $C_6H_{11}NO$ ),分析纯,ACROS公司生产;去离子水,实验室自制.

### 2.2 实验方法

1)采用凝胶-溶胶法,在水醇体系中,以正硅酸

四乙酯(TEOS)作为硅源、氨水作为催化剂,合成纳米 $SiO_2$ 微球,其粒径为 $1\ \mu m$ .将制备的二氧化硅微球 $2.187\ 9\ g$ 放入 $250\ mL$ 的单口烧瓶中,加入 $100\ mL$ 无水乙醇,并加入 $2.505\ 9\ g$ 的硅烷偶联剂回流 $10\ h$ ,温度控制在 $80\ ^\circ C$ .反应完毕后,离心分离,洗涤,真空干燥 $12\ h$ ,备用.

2)称取 $0.208\ g$ 改性后的微球( $SiO_2/NH_2$ )加入到 $150\ mL$ 的单口烧瓶中,在其中加入 $5\ g$ 的石蜡,最后加入 $180\ mL$ 的去离子水.装好装置,用 $75\ ^\circ C$ 的水浴,使装有药品的圆底烧瓶浸入水浴中,待石蜡全部溶解后,开启搅拌装置(显速搅拌器),调节转速为 $2\ 800\ r/min\sim 3000\ r/min$ .搅拌大约 $30\ min$ 后,撤出水浴,停止搅拌,冷却静置.一段时间后过滤,用去离子水洗涤,风干备用.用质量分数为 $22\%$ 的 $NH_4F$ 溶液 $150\ mL$ 对 $7.856\ g$ 的复合球进行刻蚀,刻蚀 $48\ h$ 后,得到部分表面被刻蚀的微球.

3)将分别装有磁力搅拌子、氮气导管和检查气速装置的 $100\ mL$ 两口烧瓶置于装有冰水浴磁力搅拌器中,向烧瓶中加入 $15\ mL$ 二氯甲烷、 $0.5\ g$  ACVA和 $0.930\ g$   $PCl_3$ ,通入 $N_2$ ,反应温度维持在常温. $1\ h$ 后停止反应,利用旋转蒸发器将反应后的液体蒸发为原来的 $1/5$ 左右.加 $15\ mL$ 正己烷于剩余的溶液中,白色晶体状产物析出,抽滤(用正己烷洗涤),真空常温干燥 $0.5\ h$ .装入离心管,于干燥器中密封保存备用.称取 $0.359\ 3\ g$ 的酰氯于 $50\ mL$ 的单口烧瓶中,再加入 $9.5\ mL$ 的无水甲苯,用超声混合均匀后,把烧瓶放入冰浴中,用磁子搅拌,最后滴加混合有 $0.016\ g$ 的硅球的无水甲苯( $8\ mL$ ),控制滴加速度一分钟每滴.待滴加完毕后,撤出冰浴,让其在常温条件下反应 $4\ h$ .随后,离心洗涤,用无水甲苯清洗 $5$ 次后,在常温下真空干燥 $1\ d$ 后备用.称取 $0.8\ g$ 的NIPAM于 $100\ mL$ 两口烧瓶中,之后再加入 $20\ mL$  DMF到烧瓶中.在常温条件下,通入 $N_2$ 大约 $0.5\ h$ 后,再加入 $0.075\ g$ 的接枝有酰氯结构的二氧化硅微球,控制反应温度在 $50\ ^\circ C$ .反应 $36\ h$ 后,离心洗涤,用丙酮清洗 $6$ 次,在常温下真空干燥备用.

### 2.3 测试表征

采用光学显微镜观察Pickering乳液的形态;采用LEO1530扫描电子显微镜和JELO 100CX透射电子显微镜观察微球的表面形态微球的结构;采用Impact420傅立叶变换红外光谱仪测试样品的红外吸收光谱;采用Setsys Evolution TGA热重分析仪对样品进行失重分析.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 二氧化硅微球表面改性的FTIR

图1为改性前后的硅球的红外图谱.由图1可知,在硅球表面进行活性羟基与含有-NH<sub>2</sub>的硅烷偶联剂的反应,判断-NH<sub>2</sub>是否接上去的标志是看谱图在(2 925±10) cm<sup>-1</sup>和(2 850±10) cm<sup>-1</sup>有无特征吸收峰,这两处的峰值是官能团-CH<sub>2</sub>-的典型吸收峰.本文中用的硅烷偶联剂是AMPTS,其结构如图2所示.

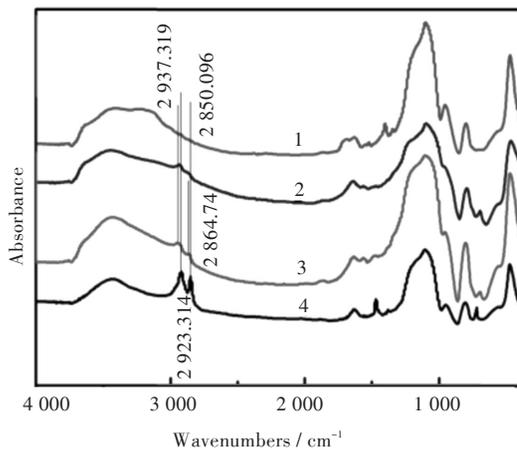


图1 不同样品的红外光谱图

- (1) 改性前纳米SiO<sub>2</sub>微球;
- (2) 45℃反应24 h的SiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>微球;
- (3) 45℃反应28 h的SiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>微球;
- (4) 70℃反应28 h的SiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>微球

Fig. 1 FTIR spectra of different samples

- (1) Silica spheres before modification;
- (2) Silica-NH<sub>2</sub> spheres after modification at 45℃ for 24 h;
- (3) Silica-NH<sub>2</sub> spheres after modification at 45℃ for 28 h;
- (4) Silica-NH<sub>2</sub> spheres after modification at 70℃ for 28 h

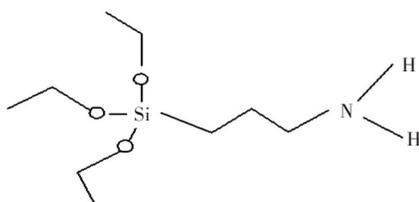


图2 AMPTS的结构式

Fig. 2 Structure of AMPTS

可以看到在2 920 cm<sup>-1</sup>和2 850 cm<sup>-1</sup>附近经过改性的硅球都出现了对应的伸缩振动峰,由此作出判断硅烷表面成功接上-NH<sub>2</sub>.另外,在改变回流时间和反应温度时,这两处出现的峰强弱不同.

#### 3.2 复合球形貌

图3为通过SEM和TEM采集的显微照片.可以看到接枝-NH<sub>2</sub>基团后二氧化硅球和图3(e)相

比于未改性前的硅球图3(a)和图3(d)有部分连接在一起,球的直径相对变大,周围接有一圈物质.而比较图3(b)、图3(c)2个图可以看到,改性后的二氧化硅微球成功嵌入到固体石蜡中.从电镜可以看到,凝固石蜡周围覆盖了一层二氧化硅颗粒,而且这些颗粒在石蜡的表面排列的比较有序.这些现象表明复合球的成功制备,为进行后续的非对称刻蚀提供了必要的条件.

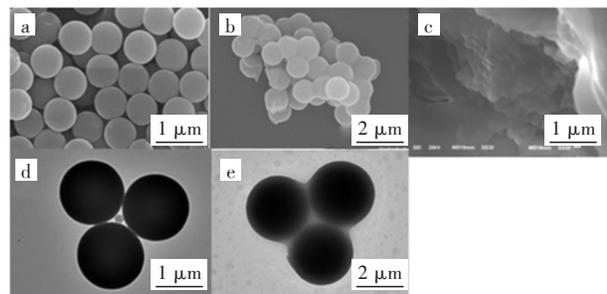


图3 不同样品的电镜图片

- (a) 改性前硅球的SEM;
- (b) SiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>硅球的SEM;
- (c) 石蜡/二氧化硅复合球的SEM;
- (d) 改性前二氧化硅球的TEM;
- (e) SiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>硅球的TEM

Fig. 3 Electronic microscope photos of different samples

- (a) SEM of silica spheres before modification;
- (b) SEM of silica-NH<sub>2</sub> spheres;
- (c) SEM of silica spheres/wax;
- (d) TEM of silica spheres before modification;
- (e) TEM of silica-NH<sub>2</sub> spheres

#### 3.3 不同刻蚀时间下对复合球的非对称刻蚀效果

图4为不同刻蚀时间下微球的电镜图片.随着刻蚀时间的加长,会发现在同一刻蚀液条件下,硅球表面的刻蚀程度明显不同.通过对图4与图3中球的表面进行比较,明显看到微球表面变得粗糙,出现不同程度的刻蚀效果.可以发现,随着刻蚀时间的延长,刻蚀程度逐渐加深,硅球表面变得越来越粗糙.从TEM图中也可以看出硅球表面凹凸不平,比较b、e和c、f两组图明显看到刻蚀时间为22 h的微球比刻蚀时间为13 h的微球的表面粗糙,球表面的刻痕要深些.由此可知:延长刻蚀时间将加深刻蚀程度.这样也为后面在硅球表面保留有功能性氨基的一边接枝温敏性的NIPAM提供了依据.

#### 3.4 不同强度刻蚀液对复合球的非对称刻蚀效果

图5为不同刻蚀强度的刻蚀液刻蚀相同时间后硅球的TEM图.通过对比单一的NH<sub>4</sub>F(质量分数22%)作为刻蚀液与NH<sub>4</sub>F(质量分数22%)和HF(体积分数1%)的混合液作为刻蚀液的刻蚀效果.可以发现,利用NH<sub>4</sub>F(质量分数22%)和HF(体

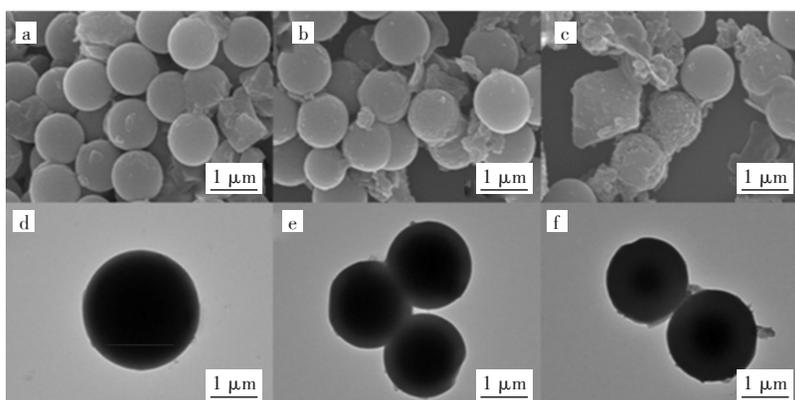


图4 不同刻蚀时间下微球的SEM和TEM图片 (a,d)刻蚀8 h;(b,e)刻蚀13 h;(c,f)刻蚀22 h

Fig. 4 SEM and TEM photos of silica-NH<sub>2</sub> spheres etched at different times (a and d) 8 h; (b and e) 13 h; (c and f) 22 h

积分数1%)的混合液作为刻蚀液的效果要比单一的NH<sub>4</sub>F(质量分数22%)溶液作为刻蚀液的刻蚀程度要深,但是表面的刻蚀形貌不规整,因此采用单一的NH<sub>4</sub>F溶液作为刻蚀液进行后面的放大实验.选择了刻蚀48 h进行放大反应.

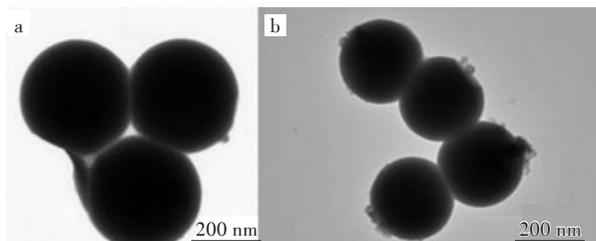


图5 不同种类刻蚀液刻蚀后硅球的TEM图片  
(a)NH<sub>4</sub>F(质量分数22%)溶液;(b)NH<sub>4</sub>F(质量分数22%)  
和HF(体积分数1%)的混合液

Fig. 5 TEM of silica-NH<sub>2</sub> spheres by different etching aqueous solution

- (a)NH<sub>4</sub>F aqueous solution (mass fraction of 22 %);  
(b)Mixture of NH<sub>4</sub>F(mass fraction of 22 %) and HF(volume fraction of 1%)

### 3.5 硅球表面接枝聚合红外谱图的分析

由图6可以看到曲线3在2946 cm<sup>-1</sup>~2850 cm<sup>-1</sup>出现C—H的伸缩振动峰;2000 cm<sup>-1</sup>附近出现的一个比较凸的峰,相对来说不是很尖锐,此处一般表示的是—CN的伸缩振动峰;在1634.41 cm<sup>-1</sup>处的峰值表示C=O的伸缩振动峰;同时在1447 cm<sup>-1</sup>出现的峰是C—H弯曲振动在此处显示的谱带;在670 cm<sup>-1</sup>~760 cm<sup>-1</sup>之间出现了较尖锐的峰象征着C—Cl的伸缩振动所展示的谱带峰.因而由这一系列的峰值可以断定在硅球表面成功接枝上酰氯基团.此外,由曲线4与曲线1、2进行比较,就还发现曲线在2850 cm<sup>-1</sup>到2950 cm<sup>-1</sup>之间由于峰较弱在此处没有显示出对应的谱带;而在1634 cm<sup>-1</sup>和1490 cm<sup>-1</sup>出现了较强的峰,分别为N—H的面内

弯曲振动峰和C—N的伸缩振动峰.在1100 cm<sup>-1</sup>处出现了谱带,是Si—O—Si键的特征吸收峰,说明生成了PNIPAM—SiO<sub>2</sub>的共聚物.

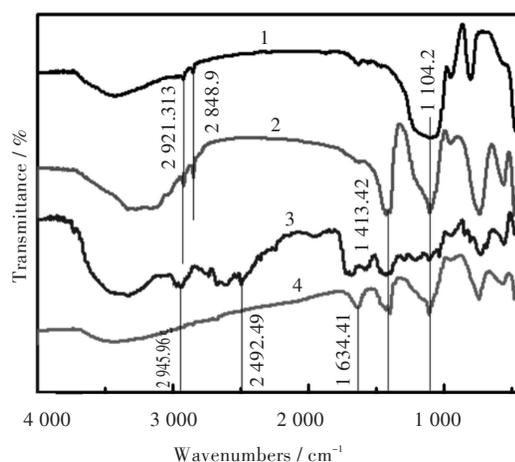


图6 不同硅球的红外谱图

- (1) 改性后的二氧化硅球;(2)刻蚀18 h后的二氧化硅胶体;  
(3)二氧化硅胶体表面接枝酰氯;(4)二氧化硅表面接枝NIPAM的聚合物

Fig. 6 FTIR spectra of different silica spheres  
(1) After modification;(2)Wax/silica-NH<sub>2</sub> composition spheres etched for 18 h;(3) Silica grafted by acyl chloride group;(4) SiO<sub>2</sub>-PNIPAM

### 3.6 硅球表面接枝聚合电镜分析

通过红外谱图初步判断了共聚物的合成.在此通过扫描电镜和透射电镜进行了进一步的表征,从图7可以发现b、c、e中的球的表面变得粗糙,并且可以看到部分球表面凸显出一部分,说明在硅球周围接枝了PNIPAM.

### 3.7 硅球表面接枝聚合热失重分析

测热失重的起始温度是25℃,随着温度的升高,样品质量不断减少,最终出现了如图8所示的热重曲线a、b.由曲线算出对应的各阶段的质量损失率,曲线a是一阶失重曲线,其对应的质量损失

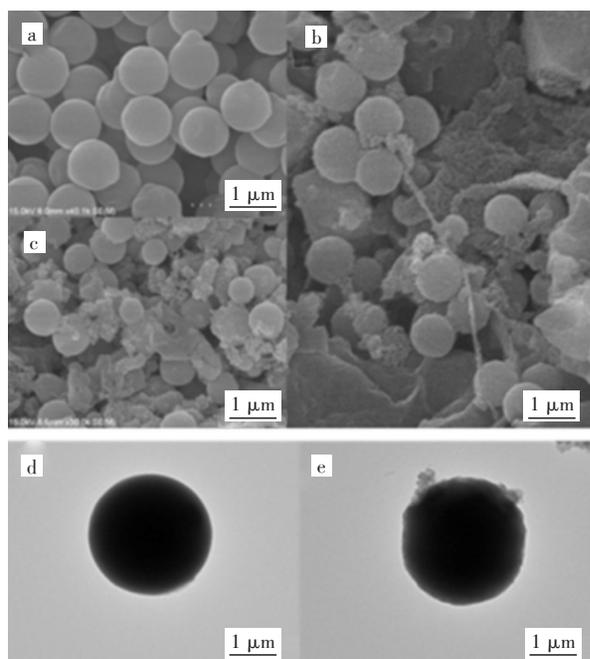


图7 电镜图片

(a) SiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>的SEM;(b,c)接枝有NIPAM的硅球的SEM;  
(d) SiO<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>的TEM;(e)接枝有NIPAM的硅球的TEM

Fig. 7 Electronic microscope photos of samples before or after polymerization

(a) SEM of silica-NH<sub>2</sub>; (b and c) SEM of SiO<sub>2</sub>-PNIPAM; (d) TEM of silica-NH<sub>2</sub>; (e) TEM of SiO<sub>2</sub>-PNIPAM

率为10%。曲线b是多阶失重曲线,接枝聚合物阶段即第一段的质量损失率为70%。对比曲线a可以判断PNIPAM在二氧化硅表面接枝成功。而且从曲线b可以大致判断在二氧化硅胶体表面的接枝率为70%。

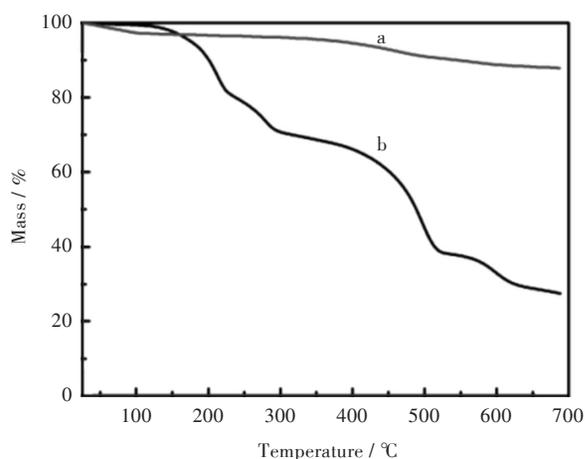


图8 不同微球的热失重曲线

(a)原始二氧化硅球;(b)PNIPAM-SiO<sub>2</sub>共聚物

Fig. 8 Thermogravimetry curves of different spheres

(a) Initial silica; (b) SiO<sub>2</sub>-PNIPAM

### 3.8 接枝聚合物的温敏性测试

取用0.004 g的接枝聚合物球加入到1 mL的

去离子水中,并在其中加入一滴甲基橙的指示剂,可以看到图9a所显示的,聚合物在水中混合均匀,管中液体颜色均一,没有任何分层现象。当温度升至40℃时,可以看到b图显示,管中出现了分层的现象。而且发现上面管中的液体颜色较浅,而下面液体的颜色较深,这是b图的试管在热水浴中加热到40℃以后的结果,由此说明了共聚物的温敏性。由实验结果可知, SiO<sub>2</sub>-PNIPAM在低温下亲水在高温下疏水,说明其存在低临界溶解温度(LCST)此即为其相转变点。也再次证明了聚合物接枝的成功。

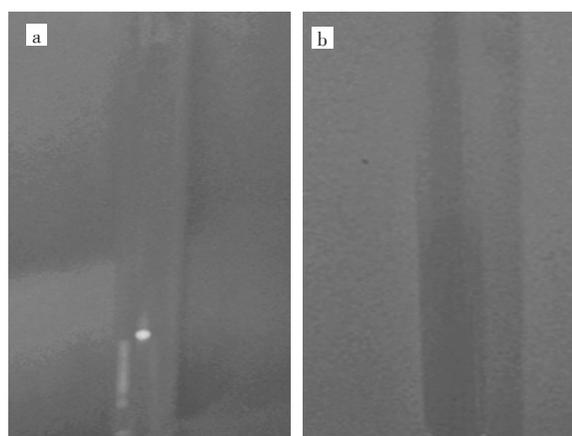


图9 CPNIPAM-SiO<sub>2</sub>共聚物水溶液在(a)常温和(b)40℃的光学照片

Fig. 9 Photo pictures of SiO<sub>2</sub>-PNIPAM aqueous solution at (a) room temperature and (b) 40℃

### 3.9 接枝聚合物的乳化性能

图10为两种微球对甲苯-水界面的影响,比较两种情况下的宏观现象,我们可以看到两个试管都有分层,但是(a)试管中没有看到乳状液的生成,而在(b)试管中明显看到乳状液的生成,静置后,右边试管相对于左边试管在上层的液体要浑浊,左边试管上层液体相对来说比较透明。右边试管中甲苯和水形成W/O型的乳状液,而左边试管不能形成乳化状态,右边试管中的混浊现象已说明接枝后的共聚物初步具有乳化性。对比说明PNIPAM-SiO<sub>2</sub>共聚物的生成。另外,图11为PNIPAM-SiO<sub>2</sub>球形成的乳滴在光学显微镜在40倍情况下的照片,观察乳状液可以看到有乳滴的存在。

## 4 结语

本文以SiO<sub>2</sub>纳米颗粒作为前驱粒子,通过控制刻蚀时间来控制Janus微球的形貌。对其表面进行改性与复合,制备具有不同性质的Janus微球。

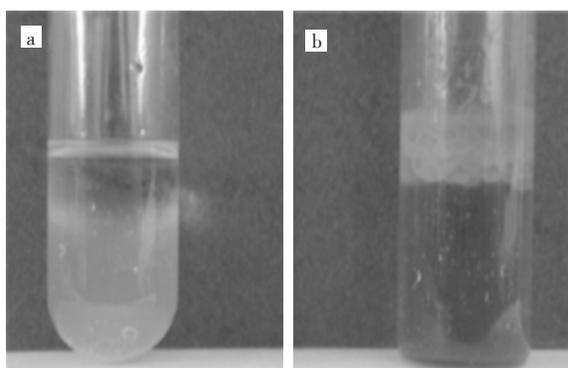


图10 不同微球对甲苯-水界面的影响

(a)  $\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ 球; (b) PNIPAM- $\text{SiO}_2$ 球

Fig.10 Effect of different spheres on the interface between toluene and water

(a)  $\text{SiO}_2/\text{NH}_2$  spheres; (b) PNIPAM- $\text{SiO}_2$  spheres

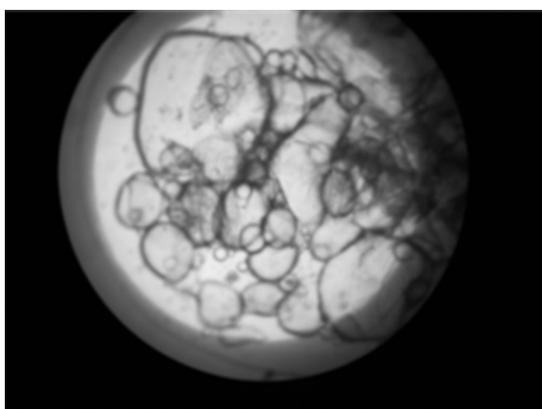


图11 PNIPAM- $\text{SiO}_2$ 球在甲苯-水体系形成乳滴的光学显微镜照片

Fig.11 Optical microscope of the emulsion droplet formed by  $\text{SiO}_2$ -PNIPAM sphere in water/toluene system

利用石蜡/水界面的作用,制备出具有温敏性的 $\text{SiO}_2$ /PNIPAM的无机/有机结构,通过热失重分析初步确定了其接枝率,并对其性能进行了测试.结果表明,制备的PNIPAM/ $\text{SiO}_2$ 复合颗粒在较高温度(40℃)下的乳化能力明显强于常温下.

#### 参考文献:

- [1] 梁福鑫. 界面合成 Janus 纳米结构材料[D]. 北京:中国科学院化学研究所,2010:9-10.
- [2] DE GENNES P G. Soft matter [J]. Reviews of modern physics, 1992, 64: 645-649.
- [3] PERRO A, RECLUS S, RAVAIN S. Design and synthesis of Janus micro-and nanoparticles[J]. Journal of materials chemistry, 2005, 15: 3745-3760.
- [4] WANG C, XU C J, ZHENG H, et al. Recent progress in synthesis and applications of dumbbell-like nanoparticles [J]. Advanced materials, 2009, 21(30):

3045-3052.

- [5] WALTER A, MULLER A H E. Janus particles [J]. Soft matter, 2008, 4(4): 663-668.
- [6] WALTER A, ANDRE X, DRECHSLER M, et al. Janus discs [J]. Journal of the American chemical society, 2007, 129: 6187-6198.
- [7] BINKS B P, LUMSDON S O. Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica[J]. Langmuir, 2000, 16: 2539-2547.
- [8] WANG W, YANG L W, YANG Y J. Research progress of the Janus particles of Surfactant [J]. Applied chemistry, 2010, 27(7): 745-753.
- [9] HUO F, LYTTON-JEAN A K R, MIRKIN C A. Asymmetric functionalization of nanoparticles based on thermally addressable DNA interconnects [J]. Advanced materials, 2006, 18: 2304-2306.
- [10] PICKERING S U. Emulsions [J]. Journal of the American chemical society, 1907, 91: 2001-2021.
- [11] 王朝阳,阳瑞,陈云华. Pickering乳液模板法制备 Janus 粒子[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(5): 864-866.  
WANG C Y, YANG R, CHEN Y H. Preparation of Janus particle by emulsion-template method [J]. Chemical journal of Chinese universities, 2010, 31(5): 864-866
- [12] SERRA C A, CHANG Z. Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles[J]. Chemical engineering and technology, 2008, 31: 1099-1115.
- [13] DENDUKURI D, PREGIBON D C, COLLINS J, et al. Continuous-flow lithography for high-throughput microparticle synthesis [J]. Nature materials, 2006, 5: 365-369.
- [14] YIN Y, LU Y, XIA Y. A self-assembly approach to the formation of asymmetric dimers from monodispersed spherical colloids [J]. Journal of the American chemical society, 2001, 123: 771-772.
- [15] YU H, CHEN M, RICE P M, et al. Dumbbell-like bifunctional Au- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles [J]. Nano letters, 2005, 5(2): 379-382.
- [16] CASAGRANDE C, FABRE P, RAPHAEL E, et al. "Janus beads": realization and behavior at water/oil interfaces [J]. Europhysics letters, 1989, 9: 251-255.
- [17] TAKEI H, SHIMIZU N. Gradient sensitive microscopic probes prepared by gold evaporation and chemisorption on latex spheres [J]. Langmuir, 1997, 13: 1865-1869.
- [18] YUET K P, HWANG D K, HAGHGOOIE R, et al. Multifunctional superparamagnetic Janus particles [J]. Langmuir, 2010, 26: 4281-4287.

本文编辑:张瑞