

Polymerization
Quarterly, 2022
Volume 12, Number 2
Pages 36-49
ISSN: 2252-0449

Janus Particles. I. Design and Preparation

Maede Ramezani and Abbas Rezaee Shirin-Abadi*

Department of Polymer and Materials Chemistry, Faculty of Chemistry and Petroleum
Sciences, Shahid Beheshti University, P.O. Box 19839-4716, Tehran, Iran

Received: 2 August 2021, Accepted: 2 November 2021

Abstract

In Roman religion, Janus was a god known as the custodian of the universe. He was usually shown with two heads in opposite sides to look in two directions at the same time. The term "Janus" is used to describe particles that have two faces with different physical or chemical characteristics. Janus particles with adjustable asymmetric structure and unique properties have attracted the attention of researchers. This anisotropy can lead to phenomena such as self-assembly or surface activity. Since 1990s, Janus particles have been subjected to significant research. In this article, powerful synthesis methods including masking, phase separation and self-assembly, which are used to prepare Janus particles with different properties and morphologies, are described. This review focuses exclusively on Janus particles that contain polymeric materials. The different classes of synthesis methods of Janus particles, including some historical contexts, have been specially described. Also, in order to help new researchers in the field of making or using these particles, recent developments in this field have been described and the pros and cons of different methods have been evaluated with a view to future directions and applications.

Key Words

Janus particles,
Janus particle design,
masking,
phase separation,
self-assembly

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ab_rezaee@sbu.ac.ir

ذرات دوخاصیتی: ۱- طراحی و تهیه

مائده رمضان پور، عباس رضایی شیرین آبادی*

تهران، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده علوم شیمی و نفت، گروه پلیمر و مواد، صندوق پستی ۱۹۸۳۹-۴۷۱۶

دریافت: ۱۴۰۰/۵/۱۱، پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۱۱

در آیین روم، دوخاصیتی خدایی بود که به عنوان متولی جهان شناخته می‌شد. او معمولاً با دو سر در خلاف جهت هم نشان داده می‌شد تا هم‌زمان به دو جهت نگاه کند. از اصطلاح «دوخاصیتی» برای توصیف ذراتی استفاده می‌شود که دارای دو چهره با ویژگی‌های فیزیکی یا شیمیایی مختلف هستند. ذرات دوخاصیتی با ساختار نامتقارن قابل تنظیم و ویژگی‌های منحصر به فرد، توجه پژوهشگران را جلب کرده‌اند. این ناهمسان‌گردی می‌تواند به پدیده‌هایی مانند خودگردایش یا فعالیت‌های سطحی منجر شود. ذرات دوخاصیتی از دهه ۱۹۹۰ میلادی، تحت بررسی‌های علمی درخور توجهی قرار گرفتند. در این بررسی، روش‌های سنتز قدرتمندی چون پوشاندن، جدایی فاز و خودگردایش ارائه شده‌اند که برای تهیه ذرات دوخاصیتی با خواص و شکل‌شناسی‌های مختلف به کار می‌روند. این مطالعه مروری، به طور انحصاری روی ذرات دوخاصیتی، شامل مواد پلیمری تمرکز دارد. طبقه‌بندی‌های مختلف روش‌های سنتز ذرات دوخاصیتی از جمله برخی زمینه‌های تاریخی به طور ویژه شرح داده شده است. همچنین، به منظور کمک به پژوهشگران تازه‌وارد به زمینه ساخت یا استفاده از این ذرات، پیشرفت‌های اخیر در این زمینه را توصیف و جنبه‌های مثبت و منفی روش‌های مختلف با نگاهی به مسیرها و کاربردهای آینده ارزیابی شده‌اند.

چکیده



مائده رمضان پور



عباس رضایی شیرین آبادی

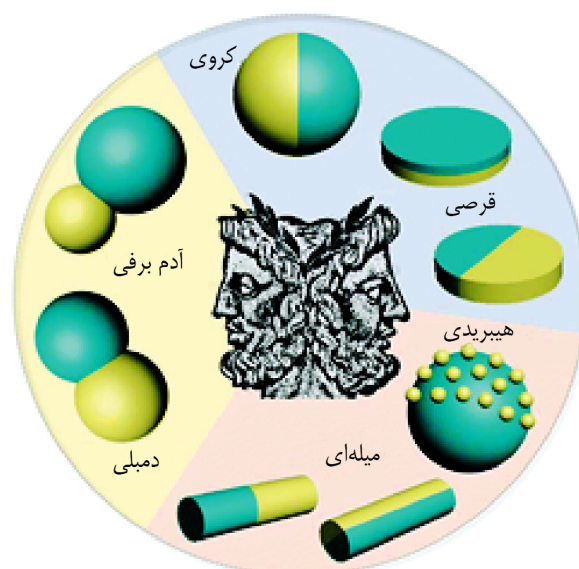
واژگان کلیدی

ذرات دوخاصیتی،
طراحی ذرات دوخاصیتی،
پوشاندن،
جدایی فاز،
خودگردایش

مقدمه

ذرات دوخاصیتی، دسته‌ای از ذرات با دو یا چند ناحیه سطحی هستند که خواص مختلفی دارند و به صورت نامتقارن محافظت می‌شوند. اصطلاح دوخاصیتی، اشاره به خدای رومی دارد که معمولاً به شکل دو چهره در دو جهت مخالف، به تصویر کشیده می‌شود. این اصطلاح برای اولین بار توسط Casagrande و همکاران در سال ۱۹۸۸ [۱]، برای توصیف دانه‌های شیشه‌ای کروی استفاده شد که دارای یک نیم‌کره آب‌دوست و یک نیم‌کره آب‌گریز بودند. در این کار، دانه‌های دوگانه‌دوست دارای نواحی مساوی آب‌دوست و آب‌گریز، با محافظت از یک نیم‌کره به وسیله روغن جلا و اصلاح شیمیایی نیم‌کره دیگر با یک واکنشگر سیلان، سنتز شدند [۲]. de Genne در سال ۱۹۹۱، در سخنرانی نوبل خود نیز از این اصطلاح یاد کرد [۳]. در دو دهه گذشته، ذرات دوخاصیتی با شکل‌شناسی‌های مختلف، از ذرات کروی ساده تا شکل‌های مختلف، مانند دمبلی، آدم برفی، قرصی و میله‌ای طراحی و تهیه شده‌اند. نمایی از تمام این شکل‌شناسی‌ها، در شکل ۱ به تصویر کشیده شده است.

ذرات دوخاصیتی، می‌توانند از نظر شیمیایی بسیار متفاوت بوده و اندازه آن‌ها بین چند نانومتر تا ده‌ها میکرون متغیر باشد، اما همگی دارای یک ویژگی مشترک هستند. تمام ذرات دوخاصیتی از ساختار نامتقارن تشکیل شده‌اند. این عدم تقارن می‌تواند از سطح یا از هسته ذره ناشی شود. این ویژگی منحصر به فرد میان صفاتی که معمولاً فقط در مولکول‌ها وجود دارند، از جمله قابلیت ایجاد



شکل ۱- انواع مختلف ذرات دوخاصیتی با شکل‌ها و شکل‌شناسی‌های متفاوت کروی، قرصی، هیبریدی، میله‌ای، دمبلی‌شکل و آدم برفی [۴].

برهم‌کنش‌های جهت‌دار یا یک واکنش‌پذیری گزینشی جانبی با (نانو) مواد جامد، ذرات دوخاصیتی را برای طیف گسترده‌ای از کاربردها ارزشمند می‌سازد. افزون بر این ویژگی‌های ذاتی، ذرات دوخاصیتی قابلیت برهم‌کنش با یکدیگر و خودگردایش را دارند تا از ساختار سلسله مراتبی منحصر به فرد با خواص جدید بهره ببرند. هدف از این بررسی، مرور روش‌های سنتز ذرات دوخاصیتی است. بررسی جامع‌تر و تخصصی‌تر ذرات دوخاصیتی و ناهمسان‌گرد، به خوانندگان علاقه‌مند توصیه می‌شود. این بررسی‌ها، شامل موضوعاتی از جمله سنتز ذرات پلیمری دوخاصیتی و چندمنظوره، مدل‌های نظری برای مطالعه ذرات دوخاصیتی، قوانین طراحی تجمع کلونیدی ناهمسان‌گرد و واپایش میدان خارجی ذرات دوخاصیتی و ناهمسان‌گرد هستند که در اینجا بررسی و مطالعه نمی‌شوند.

طراحی ذرات دوخاصیتی

ذرات دوخاصیتی به عنوان طبقه‌ای از مواد، دارای ساختار، ترکیبات و خواص ناهمسان‌گرد مشخصی هستند و به عنوان پیچیده‌ترین ذرات کلونیدی موجود در نظر گرفته می‌شوند. طی چند دهه گذشته، پژوهش‌های مرتبط به دلیل ویژگی‌های جدید و کاربردهای منحصر به فرد ذرات دوخاصیتی، مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. اما ساخت این ذرات با شکل، اندازه، اجزا و پارامترهای مدنظر با چالش‌های بزرگی روبه‌روست، زیرا ارتباط خواص واحدهای سازنده به خواص کلی مواد و ترکیب اجزای مختلف با یکدیگر، به نوعی طراحی پیچیده و هوشمندانه از روش‌های سنتز نیاز دارد. بدین منظور، پژوهشگران کارهای زیادی را برای طراحی بهتر ذرات دوخاصیتی انجام داده‌اند.

تهیه ذرات دوخاصیتی

تهیه ذراتی با ساختار نامتقارن برای سال‌های طولانی، کاری چالش‌برانگیز بود. سنتز چنین ذراتی برای اولین بار در سال ۱۹۸۵ توسط گروه پروفیسور Lee انجام شد. آن‌ها شاهد تشکیل شبکه‌های نامتقارن پلی‌استیرن-پلی (متیل متاکریلات) در پلیمر شدن امولسیون دانه‌ای بودند [۵]. طی چند دهه گذشته، راهبردهای مختلفی برای سنتز موفقیت‌آمیز مواد دوخاصیتی گزارش شده‌اند. جای تعجب نیست که بسیاری از مطالعات، روش‌های سنتز ذرات دوخاصیتی را خلاصه کرده‌اند. به منظور ارائه دیدگاهی متفاوت، روش‌های سنتز، اجزای سازنده، اندازه ذرات و شکل‌شناسی تعدادی از ذرات دوخاصیتی استفاده شده در سال‌های اخیر، به طور خلاصه در جدول ۱ [۶] ارائه شده‌اند.

جدول ۱- روش‌های معمول ساخت ذرات دوخاصیتی، ترکیبات، اندازه ذرات و شکل‌شناسی [۶].

روش ساخت	اجزای سازنده	شکل‌شناسی	نمایی	اندازه
جدایی فاز	PS-P2VP	دمبل		نانو
	PtBA/PS	همبرگر		نانو
	PLLA/PS	کروی		نانو
بی حرکت‌سازی	SiO ₂ -Au	کروی		نانو
	SiO ₂ -PS	آدم برقی		نانو
	ZnO-PS	نامنظم		میکرو
	silica@RF	بن سای		نانو
هسته‌گذاری و رشد ناشی از واپایش سطح	Au-SiO ₂	هشت‌پا		نانو
	Au-Fe ₃ O ₄	دمبل		نانو
	PS-PI-PMMA	نامنظم		نانو
خودگردایش	PS- <i>b</i> -P4VP	تمشک		نانو
	PS- <i>b</i> -P4VP	نامنظم		نانو
میکروسیال	پلی (لاکتید-کو-گلیکولید)	قرص، لوله‌ای و کروی		میکرو
	PNIPAAm-SPO-PMBA-فلوئوروفور	آدم برقی		میکرو
	PNIPAAm-SPO	آدم برقی		میکرو
پلیمرشدن امولسیون	SiO ₂ -پلیمر	هسته-پوسته-کرونا		نانو
	PVDF/P(St-co-tBA)	تمشک		نانو
	TPGDA/DMS	آدم برقی		میکرو

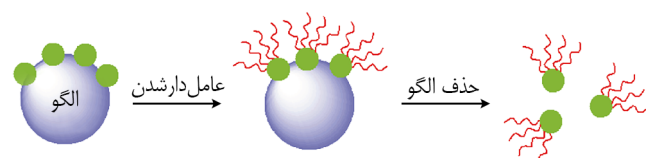
جدول ۲- جنبه‌های مثبت و منفی ذرات دوخاصیتی مورد بحث [۷].

روش	جوانب مثبت	جوانب منفی
پوشاندن	- واپایش درخور توجه شیمی، شکل و ساختار ذرات دوخاصیتی - مناسب برای مقیاس آزمایشگاهی و آزمون‌های اساسی - روش مناسب برای سنتز ذرات دوخاصیتی پاسخگو به محرک - روش عالی برای تنظیم خواص نامتقارن ذرات دوخاصیتی	- سنتز چندمرحله‌ای خسته‌کننده - روش مناسبی برای تولید در مقیاس بزرگ نیست.
جدایی فاز: میکروسیالات	- ساخت مداوم و در مقیاس بزرگ ذرات دوخاصیتی - متداول‌ترین روش سنتز برای ذرات دوخاصیتی در مقیاس میکرومتر - رویکرد بالقوه برای کاربردهای صنعتی	- دستیابی به ذرات زیر میکرومتر دشوار است. - محدود بودن کاربردها
جدایی فاز: همجتي ^۱ الکترو هیدرودینامیکی	- مناسب برای سنتز ذرات زیر میکرومتر - مناسب برای واپایش هندسه	- نامناسب برای تولید در مقیاس بزرگ
جدایی فاز: امولسیون	- تولید ذرات بسیار تک‌توزیعی - قابلیت تولید ذرات با تعداد زیاد - واپایش دقیق اندازه، شیمی و خواص	- فقط برای ذرات دوخاصیتی پلیمری که کاربرد را محدود می‌کنند. - نامناسب برای تولید در مقیاس بزرگ
خودگردایش	- روش بسیار معمول برای واپایش اندازه، شکل و گروه عاملی شیمیایی	- فرایند چندمرحله‌ای - انجام‌ناپذیر برای سنتز در مقیاس صنعتی

co-jetting^۱

روش محدود است. با این حال، روش‌های پوشاندن با واپایش درخور توجه شیمی و ساختار ذرات دوخاصیتی، امکان سنتز این ذرات را با خواص منحصر به فرد فراهم کرده و آن‌ها را در مقیاس آزمایشگاهی، برای آزمایش‌ها و اکتشافات بنیادی جذاب می‌کند. نمایی از سنتز ذرات دوخاصیتی با استفاده از روش پوشاندن در شکل ۲ مشاهده می‌شود [۸].

پوشاندن شامل مهارکردن یک سوی ذره، اصلاح شیمیایی طرف آزاد و سپس حذف عامل مهارکننده از سوی دیگر است. عامل مهارکننده باید از نظر شیمیایی نسبت به عامل دارشدن یا هر فرایند

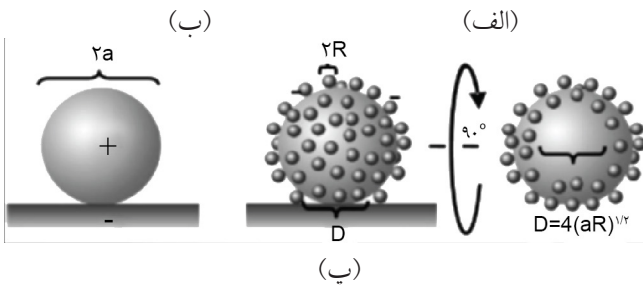
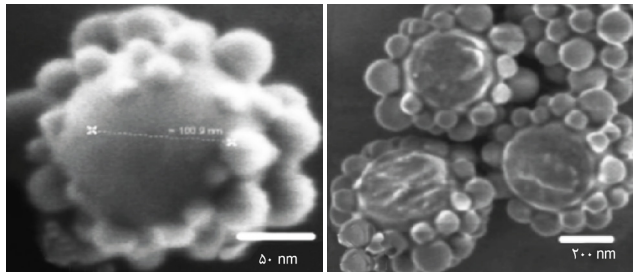


شکل ۲- نمایی از سنتز ذرات دوخاصیتی از طریق پوشاندن که شامل بی‌حرکت‌سازی ذرات روی عامل مهارکننده برای مهارکردن یک سو، سپس اصلاح قسمت آزاد و حذف این عامل است [۸].

با وجود تنوع زیاد روش‌های موجود برای تهیه ذرات دوخاصیتی، متداول‌ترین آن‌ها را می‌توان در سه دسته اصلی پوشاندن (masking)، جدایی فاز و خودگردایش خلاصه کرد. جنبه‌های مثبت و منفی هر روش مورد بحث را نیز می‌توان در جدول ۲ [۷] یافت.

پوشاندن

پوشاندن، ساده‌ترین روش برای ایجاد عدم تقارن در یک جسم متقارن است که به تهیه ذرات دوخاصیتی منجر می‌شود و انعطاف‌پذیری درخور توجهی را از نظر انواع مواد به‌کاررفته فراهم می‌کند. اما، تحقق آن به دلیل نیازمندی‌های خاص سامانه دشوار است. این روش صرفاً برای سنتز ذرات دوخاصیتی بزرگ‌تر و سپس کاهش مقیاس آن‌ها تا اندازه نانو توسعه یافته است. فرایند پوشاندن را می‌توان با جذب ذرات پلیمری در سطح مشترک دو فاز سیال یا به دام‌انداختن یا رسوب‌دهی مواد روی سطح جامد انجام داد. انجام این فرایند در مقیاس بزرگ، ممکن است با دشواری روبه‌رو شود. بنابراین، کاربرد ذرات دوخاصیتی تولیدشده بدین



شکل ۳- تصویر FESEM از: (الف) نانوذرات پلی (استیرن) عامل دار شده با آمیدین با اندازه 520 nm که با استفاده از نانوذرات سیلیکای کوچک تر از 170 nm در نمک KCl با غلظت 30 mM از طریق لیتوگرافی ذرات طرح دار شده اند. ناحیه لیتوگرافی شده به دلیل مرحله ادغام صاف می شود و (ب) نانوذره سیلیکای 170 nm که با استفاده از نانوذرات پلی (استیرن) عامل دار شده با سولفات 20 nm در نمک KCl با غلظت 50 mM از طریق لیتوگرافی ذرات طرح دار شده اند و (پ) نمایی از طرح دار شدن ذرات کلئیدی با لیتوگرافی ذرات [۱۱].

با افزایش دما، آن ها را درون ماتریس پلیمری به دام انداختند. با نزدیک شدن به دمای انتقال شیشه ای پلیمر، عمق نفوذ ذرات به الیاف پلیمری افزایش می یابد. آنگاه، سطوح در معرض ذرات با ۳- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) سیلان دار شدند و کلئیدهای طلا به طور نامتقارن روی آن ها جذب شدند. در نهایت، ذرات دو خاصیتی با حل پذیری الیاف پلیمری در حلال های استون- اتانول (۱:۱) از الیاف جدا و بازیابی شدند.

Lin و همکاران [۱۳]، کار را با ایجاد ذرات سه عاملی ادامه دادند. پس از اولین اصلاح، مشابه روش Ho و همکاران [۱۲] که طی آن ذرات در عمق حدود یک سوم اندازه آن ها در ماتریس پلیمری حاوی الیاف الکتروریسی شده PMMA/P4VP محبوس شده بودند، نفوذ ذرات سیلیکا با روکش طلا به یک سوم دیگر اندازه آن ها افزایش یافت. در نهایت، سطح در معرض آن حک شد تا نانوکلوئیدهای طلا حذف شوند. ذرات حاصل فقط دارای اتصال کمربندی از کلئیدهای طلا بودند. McConnel و همکاران [۱۴] از ذرات سیلیکای عامل دار شده با آمین به اندازه 100 nm استفاده کردند. آن ها تا حدی ذرات را در یک فیلم پلیمری ساخته شده از

دیگری که در سمت آزاد ذره اعمال می شود، بی اثر باشد. ذرات باید در طول فرایند به عامل مهارکننده متصل شوند و پس از آن، این عامل باید به راحتی با استفاده از صافی، شست و شو و غیره جدا شود. در ادامه، طبقه بندی فرایندهای پوشاندن استفاده شده برای بی حرکت سازی نانوذرات بر اساس نوع عوامل مهارکننده و فعال سازی قابلیت عامل دار کردن نامتقارن آن ها، ارائه و ارزیابی می شوند.

عوامل مهارکننده سخت

اولین نمونه پیشگام درباره استفاده از پوشاندن برای عامل دار کردن ذرات با ابعاد میکرومتر، از کارهای Shimizu [۹] و Takei بود. آن ها ذرات کلئیدی طلا را با اندازه 100 nm روی کره های بزرگ لاتکس پلی استیرن (PS) نشانند و سپس ذرات طلا را با تیول اصلاح کردند. گروه Whitesides [۱۰]، اولین نمونه از ذرات با اندازه زیر میکرومتر عامل دار شده با روش مشابه را ارائه کردند. در این کار، تعلیق ذرات سیلیکا با اندازه 100 nm تا 500 nm روی سطح شیشه ریخته و سپس بخشی از ذرات با لایه های طلا، پالادیم و تیتانیوم یا پلاتین به ضخامت 8 nm تا 15 nm پوشانده شد. در پی آن، ذرات سیلیکا از پوسته های فلزی نیمه کروی جدا می شوند. برای طلا از عامل دار کردن با آلکان تیول ها استفاده شده که در نتیجه آب گریز شد.

گروه Velegol [۱۱]، استفاده از نوعی روش لیتوگرافی را برای تهیه ذرات دو خاصیتی با اندازه 150 nm گزارش کرده اند. این روش، با تهیه ذرات سیلیکا با بار مثبت شروع می شود که به طور الکتروستاتیکی روی لایه شیشه ای جذب می شوند تا بخشی از سطح آن ها محافظت شود. سپس، با افزودن نانوذرات لاتکس سولفات با بار منفی، بارهای منفی در سطوح در معرض دید ذرات سیلیکا ایجاد شد. این روش می تواند چند بار تکرار شود. ابتدا، بار نانوذرات دو خاصیتی با افزودن پلی آلایل آمین (PAIAm) معکوس شده و به دنبال آن ذرات با بار منفی بیشتری افزوده می شوند. نمایی از این فرایند، همراه با تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM) از یک نانوذره دو خاصیتی معمولی حاصل از این فن، در شکل ۳ نشان داده شده است.

عوامل مهارکننده نرم و مسطح

Ho و همکاران [۱۲]، روش جدیدی از پوشاندن را ابداع کرده اند. در این روش، الیاف کوپلیمر پلی متیل متاکریلات-پلی (۴-وینیل پیرولیدون) (PMMA-co-P4VP) با الکتروریسی تهیه و ذرات سیلیکا به طور الکتروستاتیکی جذب سطوح آن ها شدند. سپس

دوخاصیتی با افزایش pH محلول بازیابی شدند که بار روی دانه‌های سیلیکا را معکوس و نانوذرات جذب شده را دفع کردند. نمایی از این روش در شکل ۴ نشان داده شده است.

قطره‌ها و امولسیون‌های Pickering

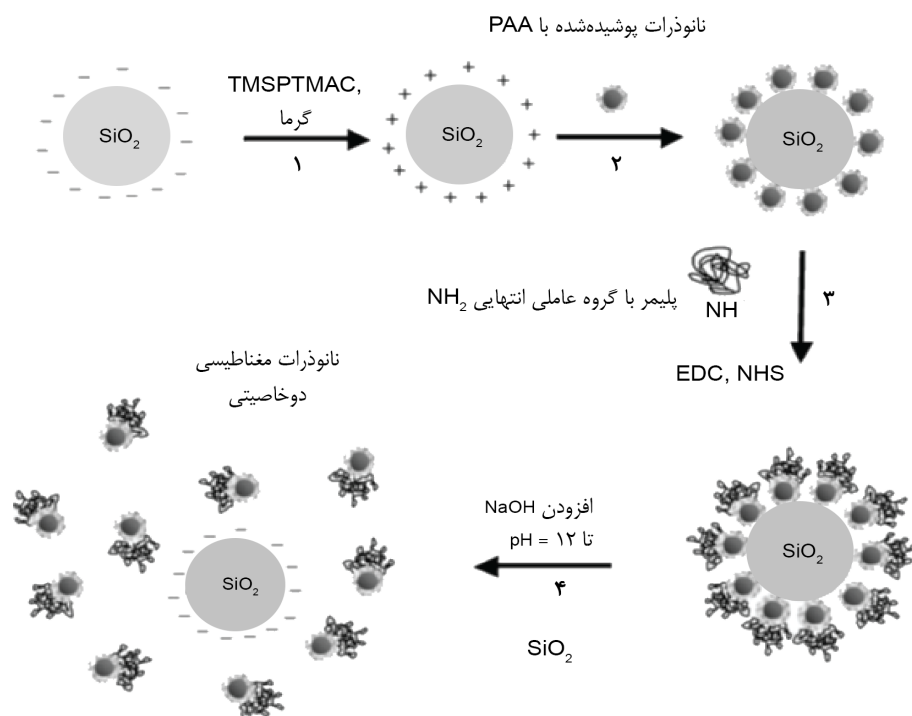
ذرات دوخاصیتی را افزون بر روش‌های پیش گفته، می‌توان با اتصال آن‌ها در حد واسطه امولسیون روغن و آب تهیه کرد. نمونه کلاسیکی از این مورد مربوط به کارهای Granick و همکاران است [۱۸]، به‌طوری که امولسیونی از پارافین مذاب-آب با ذرات سیلیکا در حد واسطه ایجاد شد. سپس، دما کاهش یافت تا موم یخ‌زده و ذرات موجود در حد واسطه بی حرکت شوند. ذرات دوخاصیتی حاصل دارای دو نیم‌کره بودند که یکی از آن‌ها، سیلیکای دارای بار منفی بی حرکت شده در پارافین بود. در نیم‌کره دیگر، اصلاح سیلیکا در تماس با محلول متانول و آمونیم پرسولفات (APS) انجام و بدین ترتیب، Granick و همکاران، ذرات دوخاصیتی را تولید کردند که از یک سو کاتیونی و از سوی دیگر آنیونی بودند (شکل ۵). گروه‌های دیگر این کار را گسترش دادند.

سایر گروه‌ها نیز از امولسیون‌های Pickering برای به‌دام‌انداختن نانوذرات در سطح مشترک بین دو سیال استفاده کردند. Qiang و همکاران [۱۹]، نانوذرات سیلیکا را با تهیه این امولسیون‌های روغن

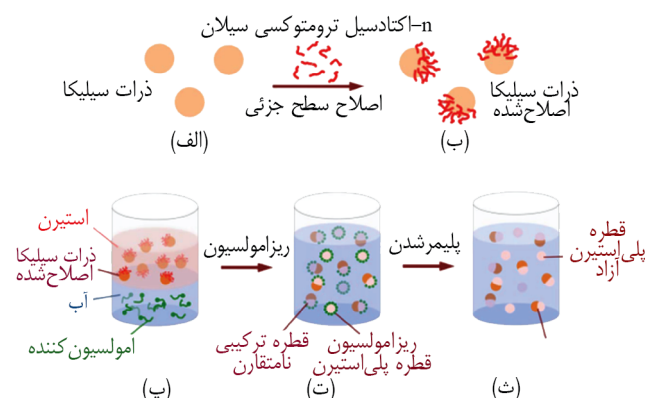
کوپلیمر تصادفی پلی‌آکریلیک اسید-پلی‌استیرن (PS-co-PAA) از طریق شیمی آمیددارشدن قرار دادند. نفوذ به درون فیلم با زمان واکنش، واپایش و قسمت در معرض ذرات با رسوب نانوکلوئیدهای طلا یا پلاتین عامل دار شد.

پراکندگی ذرات

دانشمندان به زودی شروع به استفاده از ذرات به‌عنوان عوامل پوشاندن برای تولید نانوذرات کوچک کردند. گروه Mirkin [۱۵]، پیشگام روشی برای عامل‌دارکردن نانوذرات به‌طور نامتقارن با استفاده از اولیگونوکلوئیدها بودند. گروه Hatton [۱۶]، روش جدیدی را برای سنتز نانوذرات دوخاصیتی مغناطیسی پوشش‌یافته با پلیمر ارائه کردند. در این روش، ابتدا نانوبلورهای مغناطیسی تک‌توزیعی با قطر ۸-۱۰ nm سنتز شدند. سپس برای پوشش‌دهی، نانوبلورها تحت مجموعه‌ای از مراحل عامل‌دارکردن قرار گرفتند. با یک برس یکنواخت از پلی‌آکریلیک اسید (که از طریق پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) آغاز شده از سطح رشد کرده است. برای تهیه نانوذرات دوخاصیتی، تک‌لایه‌های PAA دارای بار منفی به‌طور الکتروستاتیکی روی دانه‌های سیلیکا با بار مثبت جذب شدند. سپس، پلیمرهای عامل‌دار شده با انتهای آمینی باردار شده [۱۶] یا پاسخگو به دما [۱۷]، با استفاده از شیمی آمیددارشدن به نیم‌کره‌های بدون پوشش سطوح نانوذرات متصل شدند. نانوذرات



شکل ۴- نمایی از روش پوشاندن برای عامل‌دارکردن نامتقارن نانوذرات مغناطیسی پوشش‌یافته با PAA [۱۶].

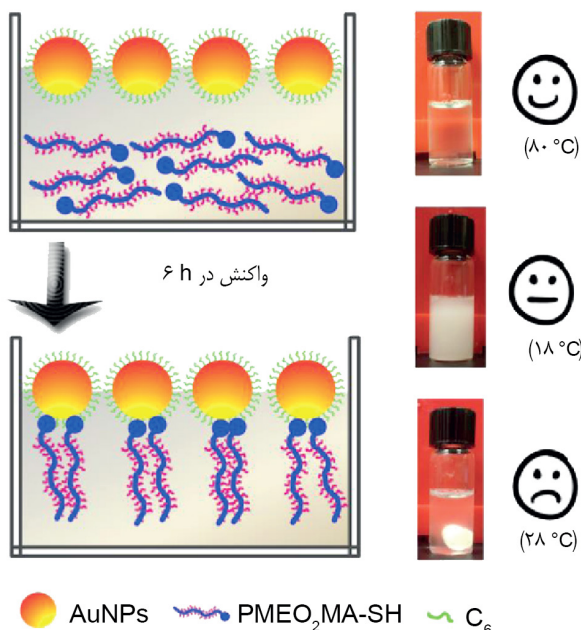


شکل ۶- راهبرد سنتز ناجوردیمرهای سیلیکا-پلی(استیرن) در پلیمرشدن ریزامولسیون با اولین اصلاح نامتقارن ذرات سیلیکا [۱۹].

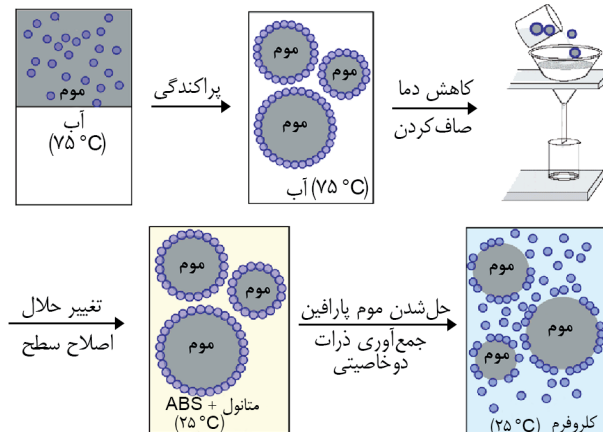
با اتصال آن‌ها در حدواسط هوا-آب نشان می‌دهد و برای ایجاد طیف متنوعی از ذرات دوخاصیتی استفاده شده است که به راحتی به سطح دیگری منتقل می‌شود.

جدایی فاز

بهره‌گیری از ناسازگاری بین دو یا چند جزء، روش کارای دیگری برای تولید عدم تقارن در ذرات است. به طور کلی، این فرایند با



شکل ۷- راهبرد تجمعی نماینده با استفاده از روش‌های پوشاندن. تصاویر سمت راست، عکس‌هایی از محلول پلیمری در دماهای مختلف (g/۱ PMEO₂MA-SH در ۲۰ mL آب) و تصاویر سمت چپ تهیه ذرات دوخاصیتی طلای متصل به PMEO₂MA در دمای ۸ °C را نشان می‌دهند [۲۰].



شکل ۵- نمایی از روش ایجاد ذرات دوخاصیتی با عامل دارکردن ذرات جذب شده روی امولسیون آب و روغن و سپس خنک‌سازی نمونه، به طوری که روغن متبلور شده و موم را تشکیل می‌دهد [۱۸].

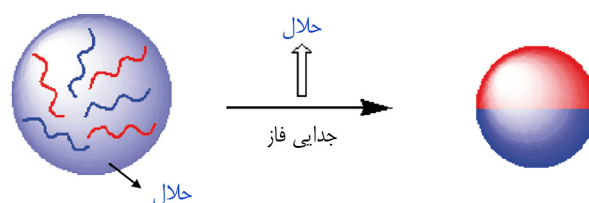
در آب عامل‌دار کردند و بخش‌های آب‌گریز دارای سیلان را روی طرفی چسبانند که در معرض روغن بود. سپس، پلیمرشدن ریزامولسیون با وجود ذرات سیلیکای اصلاح شده موجب رشد یک کلاه پلی(استیرن) روی ذرات سیلیکا شده که به ناجوردیمرهایی به شکل شبیه قارچ منجر شد. تشکیل یک ناجوردیمر ناشی از رشد هسته، ترجیحا از کلاه پلی(استیرن) روی قسمتی از سطح سیلیکا انجام می‌گیرد که دارای بخش‌های آب‌گریز است. نمایی از این فرایند در شکل ۶ نشان داده شده است. پژوهشگران توانستند سیلیکا را خارج سازند و کلاه پلی(استیرن) با شکل نیم‌کره را تولید کنند.

حد واسط هوا-آب

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، Chen و همکاران با استفاده از یک حدواسط مایع-هوا به عنوان پوشش، ذرات دوخاصیتی پاسخگو به گرما را تولید کردند [۲۰]. پژوهشگران برای ایجاد نانوذرات طلای دارای یک لایه هگزاتیول پیوندیافته از روش Langmuir-Blodgett (LB) استفاده کردند. لیگاندهای هگزاتیول در سطح نانوذرات طلا با پلی(دی‌اتیلن‌گلیکول متیل اتر متاکریلات) دارای گروه عاملی انتهایی تیول (PMEO₂MA-SH) به عنوان لیگاند آب‌دوست در دمای ۸ °C مبادله می‌شوند. PMEO₂MA-SH سامانه‌ای با دمای بحرانی پایینی انحلال (LCST) را در آب ایجاد می‌کند. بنابراین، در دمای بیش از ۱۵-۱۰ °C آب‌گریز می‌شود که به پژوهشگران اجازه می‌دهد تا با پوشاندن یک بستر با ذرات دوخاصیتی، سطوحی با ترشوندگی پاسخگو به گرما ایجاد کنند. این کار، کاربرد LB را به عنوان روشی برای تهیه ذرات دوخاصیتی

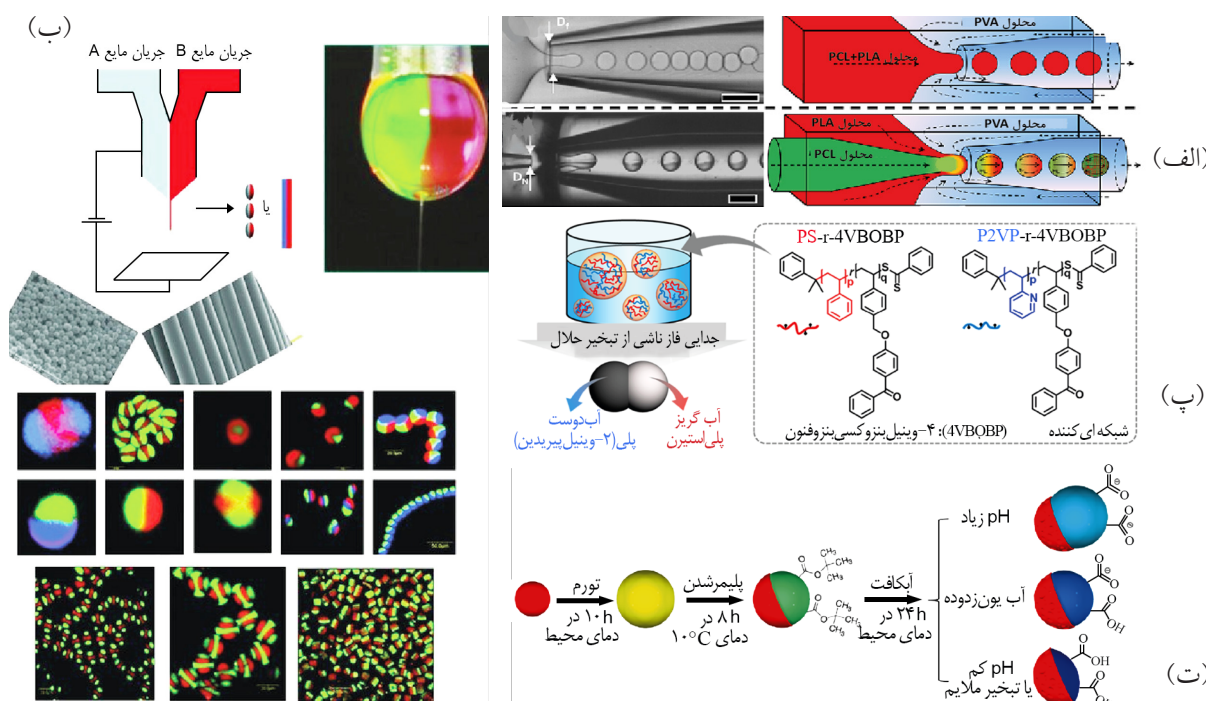
دوخاصیتی آلی-معدنی ترکیبی را تولید کند. در این مطالعه، تهیه نانوذرات دوخاصیتی پلیمری به طور ویژه مورد توجه قرار گرفته است. نمایی از سنتز ذرات دوخاصیتی با استفاده از روش جدایی فاز در شکل ۸ مشاهده می شود [۸].

نمونه ای از روش های جدایی فاز برای تولید ذرات دوخاصیتی را می توان در شکل ۹ مشاهده کرد. هر روش، مجموعه ای از جنبه های مثبت و منفی ویژه ای دارد. دستگاه های میکروسایالی، امکان تهیه مداوم و در مقیاس گسترده ذرات دوخاصیتی را فراهم می کنند. اما، دستیابی به ذرات با اندازه زیر میکرومتر دشوار است، بنابراین کاربردها را محدود می کند. همجتي الكتروهیدرودینامیکی، نوعی دستگاه میکروسایالی است که به کمک آن می توان به اندازه ذرات دوخاصیتی کوچک تر و هندسه های متنوع بیشتری دست یافت. روش های مبتنی بر امولسیون می توانند با تولید گستره وسیعی از قطر و شیمی، ذرات دوخاصیتی تک توزیعی را دوباره تولید کنند. اما هسته تمایل دارد که فقط پلیمری باشد و این امر باعث محدودیت در کاربرد می شود.



شکل ۸- نمایی از سنتز ذرات دوخاصیتی از طریق جدایی فاز. پلیمرهای امتزاج ناپذیر در یک امولسیون پراکنده می شوند، حلال تبخیر و جدایی فازی از طریق اتصالات عرضی تثبیت می شود [۸].

ساختن قطره ای از پیش ماده ها (به عنوان مثال مونومرها و پلیمرها) و سپس تبخیر حلال و/یا پلیمرشدن پیش ماده ها برای ایجاد ذرات دوخاصیتی پیش می رود. قطره ها را می توان از طریق دستگاه های میکروسایالی، همجتي الكتروهیدرودینامیکی (E-jetting) و امولسیون ایجاد کرد. روش جدایی فاز بسیار متنوع است، زیرا می توان از انواع مختلف مواد آلی و معدنی استفاده کرد. افزون بر این، مواد پلیمری را می توان با مواد معدنی مخلوط کرد تا ذرات



شکل ۹- تولید قطره ها در دستگاه مویینه شیشه ای با: (الف) تمرکز جریان (بالا) و تمرکز جریان-جریان مشترک در (پایین) [۲۱]، (ب) نمایی از فرایند همجتي الكتروهیدرودینامیکی که می تواند به ذرات (الکتروپاشی) یا الیاف (الکتروریسی) منجر شود (بالا سمت چپ). تصاویر رقمی از مخروط تبلور معمولی که در هنگام همجتي الكتروهیدرودینامیکی مشاهده می شود. حدواسط تیز بین جریان های مختلف سیال مشهود است (بالا سمت راست). نمونه هایی از ذرات و الیاف ساخته شده با همجتي الكتروهیدرودینامیکی (پایین) [۲۲]، (پ) نمایی از تهیه ذرات دوخاصیتی دوگانه دوست PS/P₂VP با جدایی فاز ناشی از تبخیر حلال P(S-r-4VBOBP) و P(2VP-r-4VBOBP) در امولسیون های روغن در آب [۲۳] و (ت) نمایی از سنتز ذرات دوخاصیتی دوگانه دوست با پلیمرشدن امولسیونی دانه ای و به دنبال آن آبکافت اسیدی [۲۴].

میکروسایالی

روش های میکروسایالی به دلیل توان عملیاتی زیاد و واپایش پذیری شیمیایی، متداول ترین روش سنتز برای ذرات دوخاصیتی در اندازه میکرومتر است. این روش ها، شامل ایجاد قطره های دو یا چندفازی از طریق تزریق واپاشی اجزا در جریان های با هندسه های ویژه در یک کانال موین است. پیش نیاز این فناوری، روش قرص چرخان است که برای ایجاد کره های دورنگ سیاه و سفید در کاغذ الکترونیکی استفاده می شود. بر این اساس، Nisisako و همکاران برای ایجاد ذرات دوخاصیتی دورنگ مشابه، به طور درخور توجهی با واپایش بهتر، نوعی دستگاه میکروسایالی تولید کردند [۲۵]. در این کار، آن ها از یک کانال Y شکل برای آوردن دو جریان ایزوبورنیل آکریلات، یکی با رنگ دانه های کربن سیاه (رنگ مشکی) و دیگری با تیتانیم اکسید (رنگ سفید) و آغازگر، استفاده می کنند. سپس دو جریان، وارد یک جریان آبی مشترک می شوند که امکان تشکیل ذرات کروی را فراهم می کند و در نهایت در یک حمام داغ، پلیمر می شوند. برای تولید قطره های دوخاصیتی متشکل از دو فاز امتزاج پذیر، لازم است تا هم اختلاط نفوذی و هم انتقال هم رفتی در ریزکانال ها در نظر گرفته شود. در جریان دورنگ پیش از تجزیه قطره ها، اختلاط نفوذی بر انتقال هم رفتی رنگ ها غالب شده و بدین دلیل مرز دورنگ واضحی در ناحیه دو فاز (طول ۱ mm) مشاهده می شود.

اندازه و معماری ذرات دوخاصیتی می تواند از طریق مقدار جریان و گرانیوی جریان های مونومر تنظیم شود. گروه Weitz چند سال پس از رویکرد Nisisako، روش کلی برای ایجاد ذرات دوخاصیتی از مایعات امتزاج ناپذیر در یک دستگاه میکروسایالی ابداع کردند [۲۶]. آن ها در این روش، ذرات را از سه جریان تهیه کردند. مونومر جربی دوست در مونومر آب دوست جاری می شود، سپس درون روغن جریان می یابد و قطره های امولسیون دوتایی را ایجاد می کند. قطره ها از طریق پلیمر شدن نوری فرابنفش، پلیمر می شوند. Ekanem و همکاران [۲۱] توانستند، شکل شناسی و اندازه ذرات دوخاصیتی شامل پلی (ε-کاپرولاکتون) (PCL) و پلی (لاکتیک اسید) (PLA) را با واپایش زمان تبخیر حلال تنظیم کنند. بدین ترتیب، آن ها به ذرات دوخاصیتی با پیکربندی تمشک مانند و نیم کره های جدایی فاز یافته و هر نوع شکل شناسی دیگر میان این دو حالت، مشابه شکل ۹ الف دست یافتند. در حالی که اندازه ذرات هنوز هم بزرگ است، مانند سایر روش های میکروسایالی، توان عملیاتی افزایش یافته می تواند این روش را برای کاربردهای صنعتی جالب توجه کند.

همجتی الکتروهیدرودینامیکی

همجتی الکتروهیدرودینامیکی، از دیگر روش های قطره ای است که برای ساخت ذرات دوخاصیتی مانند روش میکروسایالی استفاده می شود که پیشتر توضیح داده شد. همجتی الکتروهیدرودینامیکی، دو محلول پلیمری امتزاج پذیر را وادار می کند تا تحت جریان لایه ای حرکت کنند و اختلاط هم رفتی را از بین ببرند [۲۲]. سپس، یک میدان الکتریکی در خروجی افشانک به قطره اعمال می شود و سرعت زیادی را به قطره القا می کند که به کاهش درخور توجه قطر و تبخیر آبی حلال منجر می شود. در نتیجه، شکل شناسی ذرات تثبیت می شود و ذراتی با قطر زیر میکرومتر به دست می آیند [۲۲]. نمای از این روش به همراه برخی از ساختارهای دوخاصیتی که می توان ایجاد کرد، در شکل ۹ ب دیده می شود. Lahann و همکاران، تولید ذرات دوخاصیتی متشکل از PEO و دکستران را با استفاده از این روش به نمایش گذاشتند [۲۲]. اخیراً، Fernández-Rodríguez و همکاران [۲۷] از این روش برای ایجاد ذرات دوخاصیتی پلی (متیل متاکریلات) و پلی (t-بوتیل متاکریلات) (PtBMA) با قطر ۹۰ nm استفاده کردند که برای بررسی فعالیت سطح ذرات دوخاصیتی از آن ها استفاده می شود. همچنین، همجتی الکتروهیدرودینامیکی برای سنتز ذرات دوخاصیتی با کاربرد در پزشکی استفاده شده است.

امولسیون

از امولسیون ها نیز می توان برای سنتز ذرات دوخاصیتی استفاده کرد. روش های مبتنی بر امولسیون با بهره گیری از ماهیت خودگردایش فاز امولسیون تعداد زیادی ذرات دوخاصیتی با اندازه واپایده از نانومتر تا میکرومتر تولید می کنند. دو راهبرد کلی جدایی فاز ناشی از حلال یا پلیمر شدن امولسیون دانه ای با استفاده از امولسیون وجود دارد. Hawker, Kim و همکاران [۲۳]، از جدایی فاز ناشی از حلال از کوپلیمرهای برپایه پلی (استیرن) و پلی (۲-وینیل پیریدین) (P2VP)، ذرات دوخاصیتی پلیمری پاسخگو به pH را تهیه کردند که در شکل ۹ پ مشاهده می شود. آمیخته های پلیمری در نسبت های مختلف تهیه شده و سپس به محلول آبی حاوی سطح فعال اضافه می شوند. حلال موجود در فاز امولسیون حاوی پلیمرها به آرامی تبخیر و باعث جدایش فاز پلیمرها از یکدیگر در قطره می شود. در نهایت، به ایجاد ساختار دوخاصیتی منجر می شود که از طریق برقراری اتصالات عرضی پایدار شده است. به عبارت دیگر، اتصالات عرضی با استفاده از کوپلیمرهای PS و P2VP عامل دار شده با بنزوفنون برای تجمع ذرات و تابش متعاقب آن با نور UV حاصل شد. شکل ذرات دوخاصیتی می تواند از طریق

نسبت دو پلیمر موجود در آمیخته تنظیم شود. ماهیت دوگانه دوستی ذرات دوخاصیتی برای ایجاد ثبات در امولسیون‌های روغن-آب استفاده شد. با تنظیم pH، می‌توان نوع امولسیون، به عنوان مثال، روغن در آب به آب در روغن را به دلیل تورم فاز P2VP در شرایط اسیدی تغییر داد.

Lee و همکاران [۲۴]، نوعی روش پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای را برای تولید ذرات دوخاصیتی پاسخگو به pH تولید کردند که در شکل ۹ قابل مشاهده است. ذرات دانه‌ای PS با مونومرهای استیرن، ترشیوبوتیل آکریلات و دی‌وینیل بنزن متورم و سپس پلیمر می‌شوند. پس از آن در اثر آبکافت، ذرات دوخاصیتی شبیه به بلوط تشکیل می‌شوند، جایی که یک سو PS و سوی دیگر پلی(آکریلیک اسید) است. شکل ذرات دوخاصیتی به تغییرات pH از طریق تورم ($pH=11$) یا فروپاشی ($pH=2/2$) نواحی PAA پاسخ می‌دهد که به رفتار تغییرپذیر مشابهی برای تثبیت امولسیون مانند بالا منجر می‌شود. به طور کلی، روش‌های برپایه امولسیون می‌توانند ذرات دوخاصیتی را در گستره وسیع قطر با واپایش شیمی تولید کنند. اما مقیاس این روش‌ها، به دلیل نیاز به پایدارسازی دشوار است و شکل‌شناسی ذرات دوخاصیتی وابستگی زیادی به برهم‌کنش‌های پلیمر-پلیمر دارد.

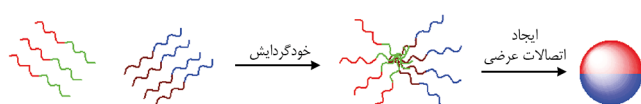
خودگردایش

روش نهایی برای تولید ذرات دوخاصیتی پلیمری، خودتجمعی اجزای غیرمشابه با روشی منظم است. خودگردایش کوپلیمرهای دسته‌ای، پدیده‌ای است که مدت‌ها مطالعه شده‌اند. این روش، به دلیل وجود ساختارهای مختلف خودگردایشی قابل تهیه، هنوز هم مورد علاقه زیادی است. به خوبی معلوم شده است، کوپلیمرهای دسته‌ای می‌توانند در حلال‌های گزینشی یا در حالت توده، خود را در نواحی مجزا جمع کنند. از لحاظ تاریخی، خودگردایش کوپلیمر دسته‌ای اولین فنی است که برای تهیه نانوذرات دوخاصیتی استفاده شده است [۲۸]. افزون بر این، با پیشرفت سریع شیمی پلیمرشدن زنده و پاییده و ظهور فن‌های مختلف اتصال، بسیاری از مسیرهای جدید را برای انواع پلیمرهای با ساختار و ترکیبات مشخص گشوده است. ویژگی‌های اصلی طراحی نانوذرات دوخاصیتی از طریق خودگردایش کوپلیمرهای دسته‌ای برای دستیابی به واپایش ترمودینامیکی مخلوط‌های مختلف پلیمری و سایر پارامترهایی است که می‌تواند به طور درخور توجهی بر خودگردایش کوپلیمر دسته‌ای اثرگذارند. کوپلیمرهای از نوع ABC متشکل از سه دسته مختلف، مناسب‌ترین نامزد برای ساخت ذرات دوخاصیتی پلیمری هستند که

به شدت به جدایی فاز وابسته‌اند. افزون بر این، واپایش شکل‌شناسی اندازه و شکل‌های مختلف را می‌توان با تغییر نسبت دسته کوپلیمر به دست آورد. با این حال، ذرات دوخاصیتی ایجادشده از طریق این روش معمولاً به مواد پلیمری محدود می‌شوند. بدین معنی که سایر مواد، مانند نانوذرات معدنی، استفاده نشده‌اند. افزون بر این، سنتز ذرات دوخاصیتی با این روش نوعی فرایند چندمرحله‌ای است که امکان انجام آن را در مقیاس زیاد محدود می‌کند. برخی از طرح‌های تجمعی جدیدتر می‌توانند بسیار پیچیده باشند، اما این روش واپایش درخور توجهی بر شیمی و ساختار دارد و آن را به ابزاری ارزشمند برای سنتز ذرات دوخاصیتی تبدیل می‌کند. نمایی از سنتز ذرات دوخاصیتی با استفاده از روش خودگردایش در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود [۸].

خودگردایش محلول

در بیشتر موارد، خودگردایش محلول به عنوان یک فرایند واپایش شده سینتیکی، روش کارایی برای ساخت نانوذرات دوخاصیتی محسوب می‌شود. فرایند ساخت با سنتز کوپلیمر در یک حلال معمولی آغاز و سپس خودگردایش کوپلیمر به وسیله تغییر با حلال دیگر القا می‌شود. از کوپلیمرهای سه‌دسته‌ای به عنوان واحدهای سازنده ذرات دوخاصیتی استفاده شده است. Dong و همکاران [۲۹]، ذرات دوخاصیتی را با استفاده از روش برپایه محلول و کوپلیمر سه‌دسته‌ای متشکل از پلی(t-بوتیل متاکریلات)-بلاک-پلی(۲-سیناموئیلوکسی) اتیل متاکریلات)-بلاک-پلی(۲-دی‌متیل آمینواتیل متاکریلات (PtBMA-*b*-PCEMA-*b*-PDMAEMA) (TCD) تهیه کردند. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، کسری از هر یک از دسته‌ها به منظور تنظیم شکل‌شناسی جداشده از میکروفاژ که به طور دائمی از طریق اتصال عرضی حاصل از UV از نواحی PCEMA ثابت شد، متنوع بود و ذرات دوخاصیتی از طریق پراکندگی مجدد در THF ایجاد شدند. ذرات دوخاصیتی حاصل یا به شکل دمبل، از پلیمرهای با کسر وزنی مشابه در تمام دسته‌ها یا به شکل کره‌های دوفازی با تعادل دوخاصیتی تنظیم‌شده از طریق کسر وزنی دسته بود.

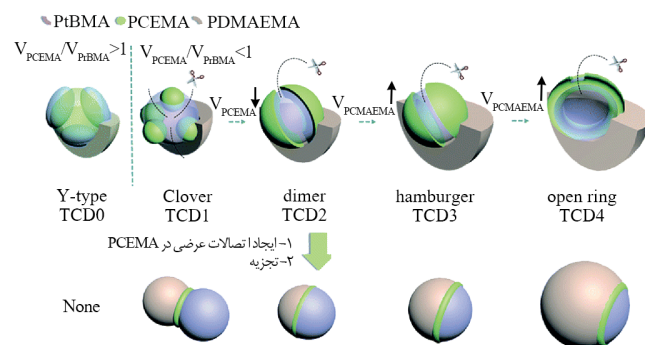


شکل ۱۰- نمایی از سنتز ذرات دوخاصیتی از طریق خودگردایش. کوپلیمرهای دسته‌ای در یک حلال پراکنده، از طریق مبادله حلال جمع شده و سپس در هسته، اتصالات عرضی ایجاد می‌شود [۸].

لایه‌های تشکیل شده از طریق روش‌های مختلف مانند ولکانش با آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) با پلی‌تیول توانستند به‌طور شیمیایی اتصال عرضی برقرار کنند. پس از حل شدن فیلم‌ها در حلال گزینشی، می‌توان ذرات دوخاصیتی پلیمری با شکل‌های کروی، استوانه‌ای یا قرص‌مانند را تهیه کرد. در این روش، شکل ذرات دوخاصیتی تهیه شده به ناحیه PB دارای اتصال عرضی و همچنین دو پلیمر مختلف PS و PMMA در وجوه مقابل بستگی زیادی دارد. با آبکافت قلیایی دسته PMMA به PAA حساس به pH و محلول در آب، می‌توان ذرات دوخاصیتی دوگانه‌دوست را بیش از این ذرات به‌دست آورد. نمایی از روش تهیه کلی در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

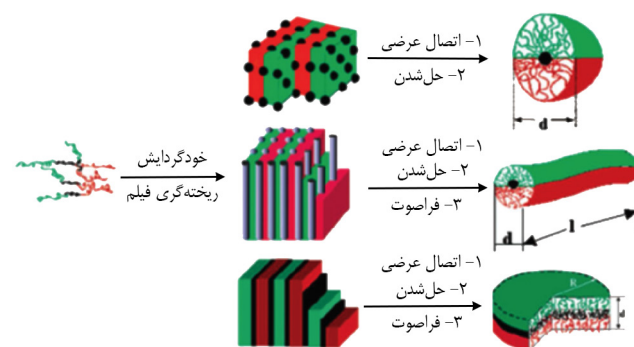
برای اولین بار در سال ۱۹۹۱، De Gennes مفهوم ذرات دوخاصیتی را مطرح کرد. پژوهش‌های در این زمینه، به‌ویژه در سال‌های اخیر به سرعت توسعه یافته‌اند. از نقطه نظر علمی، مطالعه ذرات دوخاصیتی پلیمری، روش تهیه و خواص آن‌ها مطمئناً ارزشمند است. این موضوع به دلیل ساختارهای شکل‌شناسی ناهمسان‌گرد آن‌هاست که کاربردهای امیدبخش متنوعی در زمینه‌های مختلف از جمله علم مواد، زیست‌پزشکی و زیست‌حسگرهای بسیار اختصاصی به نانوذرات دوخاصیتی می‌بخشند. در این مقاله مروری، روش‌های کلی و تحولات اخیر در سنتز ذرات دوخاصیتی پلیمری بیان شده است. اگرچه تا به امروز، روش‌های متنوعی برای تولید نانوذرات دوخاصیتی پلیمری توسعه یافته‌اند. به‌طور کلی، برای موفقیت کاربردهای تجاری ذرات دوخاصیتی، باید به دو موضوع اصلی شامل مسیرهای سنتز آسان و روش‌های افزایش مقیاس توجه شود. هر یک از آن‌ها دارای مزایا و معایبی هستند. استفاده از پوشاندن برای تهیه نانوذرات دوخاصیتی، انعطاف‌پذیرترین روش سنتز بوده که برای همه انواع ذرات قابل استفاده است و زمینه پژوهشی در حال گسترش بوده، اما انجام آن در مقیاس بزرگ دشوار است. رویکردهای میکروسایالی به‌راحتی در مقیاس بزرگ انجام‌پذیرند و به‌طور مداوم، محصول تولید می‌کنند، اما اندازه ذرات حاصل بزرگ‌تر هستند و قطر آن‌ها بیش از ۱ μm است. روش همجیتی الکتروهیدرودینامیکی می‌تواند ذرات نانومتری تولید کند، اما روند مقیاس‌پذیری آن کمتر است. به‌طور مشابه، روش‌های برپایه امولسیون می‌توانند طیف گسترده‌ای از ذرات دوخاصیتی در اندازه‌ها و با شیمی متفاوت تولید کنند، اما انجام آن‌ها در مقیاس



شکل ۱۱- نمایی از فرایند ساخت ذرات دوخاصیتی متفاوت از شکل‌شناسی خودگردایش مختلف TCD ها (PtBMA-*b*-PCEMA-MA-*b*-PDMAEMAs) [۲۹].

خودگردایش توده

انواع زیادی از ذرات دوخاصیتی پلیمری، به‌وسیله فرایند خودگردایش توده پلیمرها واپاییده به‌طور ترمودینامیکی تولید شده‌اند. این فرایند برای اولین بار توسط گروه Müller در مقاله مهمی در سال ۲۰۰۱ گزارش شد. در این پژوهش، نانوذرات دوخاصیتی پلیمری که دارای اتصالات عرضی بودند با استفاده از خودگردایش توده کوپلیمرهای پلی‌استیرن-بلاک-پلی‌بوتادی-ان-بلاک-پلی (متیل متاکریلات) (PS-*b*-PB-*b*-PMMA) با توزیع وزن مولکولی باریک تهیه شدند [۳۰]. در این باره، قطعه‌های PB متفاوت از زنجیرهای PS و PMMA در کره، استوانه یا



شکل ۱۲- طرح تهیه نانوذرات دوخاصیتی از ترپلیمرها. این فرایند با ریخته‌گری فیلم ترپلیمر آغاز و با اتصالات عرضی دسته میانی دنبال می‌شود. درنهایت، حل‌پذیری و فراصوت‌دهی انجام می‌شود. ریخته‌گری فیلم، بسته به ساختار و وزن مولکولی ترپلیمر، ماتریس‌هایی با شکل‌شناسی‌های متفاوت تولید می‌کند و نانوذرات دوخاصیتی را با اشکال مختلف کروی، استوانه‌ای و شبیه به قرص به هنگام حل شدن ایجاد می‌کند [۳۰].

بزرگ تر ذرات دوخاصیتی پلیمری در آینده نزدیک برطرف می شود. بنابراین، پژوهش های آینده درباره سنتز ذرات دوخاصیتی باید متمرکز بر توسعه روش های جدید یا تنظیم دقیق روش های قدیمی ساده تر با مقیاس عملی برای تحقق خواسته های صنعت باشد. پیش بینی می شود، ذرات دوخاصیتی به دلیل ادغام بدون محدودیت ویژگی و عملکرد و در نتیجه، کاربردهای بالقوه خود، در کانون توجه پژوهشگران و اکتشافات علمی باقی خواهند ماند.

مراجع

- Casagrande C. and Veyssié M., Janus Beads-Realization and 1st Observation of Interfacial properties, C. R. Acad. Sci., Ser. II, 306, 1988.
- Casagrande C., Fabre P., Raphaël E., and Veyssié M., Janus Beads: Realization and Behaviour at Water/Oil Interfaces, *Europhys. Lett.*, **9**, 251-255, 1989.
- de Gennes P.G., Soft Matter, *Science*, **256**, 495-497, 1992.
- Zhang Y., Huang K., Lin J., and Huang P., Janus Nanoparticles in Cancer Diagnosis, Therapy and Theranostics, *Biomater. Sci.*, **7**, 1262-1275, 2019.
- Cho I. and Lee K.-W., Morphology of Latex Particles Formed by Poly(methyl methacrylate)-Seeded Emulsion Polymerization of Styrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1903-1926, 1985.
- Su H., Hurd Price C.-A., Jing L., Tian Q., Liu J., and Qian K., Janus Particles: Design, Preparation, and Biomedical Applications, *Mater. Today Bio*, **4**, 100033, 2019.
- Safaie N. and Ferrier R.C., Janus Nanoparticle Synthesis: Overview, Recent Developments, and Applications, *J. Appl. Phys.*, **127**, 170902, 2020.
- Fan X., Yang J., Loh X.J., and Li Z., Polymeric Janus Nanoparticles: Recent Advances in Synthetic Strategies, Materials Properties, and Applications, *Macromol. Rapid Commun.*, **40**, 1800203, 2019.
- Takei H. and Shimizu N., Gradient Sensitive Microscopic Probes Prepared by Gold Evaporation and Chemisorption on Latex Spheres, *Langmuir*, **13**, 1865-1868, 1997.
- Love J.C., Gates B.D., Wolfe D.B., Paul K.E., and Whitesides G.M., Fabrication and Wetting Properties of Metallic Half-Shells with Submicron Diameters, *Nano Lett.*, **2**, 891-894, 2002.
- Yake A.M., Snyder C.E., and Velegol D., Site-Specific Functionalization on Individual Colloids: Size Control, Stability, and Multilayers, *Langmuir*, **23**, 9069-9075, 2007.
- Ho C.-C., Chen W.-S., Shie T.-Y., Lin J.-N., and Kuo C., Novel Fabrication of Janus Particles from the Surfaces of Electrospun Polymer Fibers, *Langmuir*, **24**, 5663-5666, 2008.
- Lin C.-C., Liao C.-W., Chao Y.-C., and Kuo C., Fabrication and Characterization of Asymmetric Janus and Ternary Particles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3185-3191, 2010.
- McConnell M.D., Kraeutler M.J., Yang S., and Composto R.J., Patchy and Multiregion Janus Particles with Tunable Optical Properties, *Nano Lett.*, **10**, 603-609, 2010.
- Huo F., Lytton-Jean A.K.R., and Mirkin C.A., Asymmetric Functionalization of Nanoparticles Based on Thermally Addressable DNA Interconnects, *Adv. Mater.*, **18**, 2304-2306, 2006.
- Lattuada M. and Hatton T.A., Preparation and Controlled Self-Assembly of Janus Magnetic Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12878-12889, 2007.
- Isojima T., Lattuada M., Vander Sande J.B., and Hatton T.A., Reversible Clustering of pH- and Temperature-Responsive Janus Magnetic Nanoparticles, *ACS Nano*, **2**, 1799-1806, 2008.
- Hong L., Jiang S., and Granick S., Simple Method to Produce Janus Colloidal Particles in Large Quantity, *Langmuir*, **22**, 9495-9499, 2006.
- Qiang W., Wang Y., He P., Xu H., Gu H., and Shi D., Synthesis of Asymmetric Inorganic/Polymer Nanocomposite Particles via Localized Substrate Surface Modification and Miniemulsion Polymerization, *Langmuir*, **24**, 606-608, 2008.
- Niu X., Ran F., Chen L., Lu G.J., Hu P., Deming C.P., Peng Y., Rojas-Andrade M.D., and Chen S., Thermoswitchable Janus Gold Nanoparticles with Stimuli-Responsive Hydrophilic Polymer Brushes, *Langmuir*, **32**, 4297-4304, 2016.
- Ekanem E.E., Zhang Z., and Vladislavljević G.T., Facile Production of Biodegradable Bipolymer Patchy and Patchy Janus Particles with Controlled Morphology by Microfluidic Routes, *Langmuir*, **33**, 8476-8482, 2017.
- Lahann J., Recent Progress in Nano-biotechnology:

- Compartmentalized Micro- and Nanoparticles via Electrohydrodynamic Co-jetting, *Small*, **7**, 1149-1156, 2011.
23. Ku K.H., Lee Y.J., Yi G., Jang S.G., Schmidt B., Liao K., Klinger D., Hawker C.J., and Kim B.J., Shape-Tunable Biphasic Janus Particles as pH-Responsive Switchable Surfactants, *Macromolecules*, **50**, 9276-9285, 2017.
24. Tu F. and Lee D., Shape-Changing and Amphiphilicity-Reversing Janus Particles with pH-Responsive Surfactant Properties., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 9999-10006, 2014.
25. Nisisako T., Torii T., Takahashi T., and Takizawa Y., Synthesis of Monodisperse Bicolored Janus Particles with Electrical Anisotropy Using a Microfluidic Co-flow System, *Adv. Mater.*, **18**, 1152-1156, 2006.
26. Chen C.-H., Shah R.K., Abate A.R., and Weitz D.A., Janus Particles Templated from Double Emulsion Droplets Generated Using Microfluidics, *Langmuir*, **25**, 4320-4323, 2009.
27. Fernández-Rodríguez M.Á., Rahmani S., Yu C., Rodríguez-Valverde M.Á., Cabrerizo-Vílchez M.Á., Michel C., Lahann J., and Hidalgo-Álvarez R., Synthesis and Interfacial Activity of PMMA/PtBMA Janus and Homogeneous Nanoparticles at Water/Oil Interfaces, *Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Asp.*, **536**, 259-265, 2018.
28. Goldacker T., Abetz V., Stadler R., Erukhimovich I., and Leibler L., Non-Centrosymmetric Superlattices in Block Copolymer Blends, *Nature*, **398**, 137-139, 1999.
29. Zhang W., He J., and Dong X., Controlled Fabrication of Polymeric Janus Nanoparticles and their Solution Behaviors, *RSC Adv.*, **6**, 105070-105075, 2016.
30. Erhardt R., Böker A., Zettl H., Kaya H., Pyckhout-Hintzen W., Krausch G., Abetz V., and Müller A.H.E., Janus Micelles, *Macromolecules*, **34**, 1069-1075, 2001.