第 39 卷 第 X 期
2026 年 X 月

高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

Vol. 39, No. X
XXXX, 2026

·研究论文·

聚合物共混水溶液相图路径依赖策略构造形貌可控 Janus 液滴

程泉勇[1,2] 谭雪梅[1] 黄才利[1*]

([1]华中科技大学化学与化工学院 武汉 430074)
([2]武汉纺织大学材料科学与工程学院 武汉 430200)

摘要：Janus液滴由分相的两(或多)液相(类)半球构成，在显示、传感、微透镜构筑等多个前沿领域展现出重要的应用前景。不对称形貌的调控是其高性能化或多功能化的关键。本研究通过挥发超疏水表面的聚乙二醇(PEG)/葡聚糖(DEX)共混水滴，协同控制挥发动力学过程与聚合物溶液热力学分相行为，形成双水相Janus水滴，并对其形貌进行调控。一方面，动力学调控参数含温度、环境湿度和“历史轨迹”；另一方面，影响溶液共混体系相分离的因素有PEG和DEX的分子量及二者初始浓度。实现了Janus水滴的形貌宽范围调控：Janus平衡值，1.42~10.22；界面曲率，–2.04~2.53 mm^{-1}。本研究为实现几何形态可调全水相Janus液滴的构造提供了一种基本方法，有望作为绿色模板用于非对称材料的制备。

关键词：聚合物溶液共混；Janus液滴；形貌调控；蒸发诱导相分离

Path-dependent Strategy on Polymer Blend Aqueous Solution Phase Diagrams for the Construction of Morphologically Controllable Janus Droplets

CHENG Quan-yong[1,2], TAN Xue-mei[1], HUANG Cai-li[1*]

([1]*School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)
([2]*School of Materials Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200*)

Abstract: Janus droplets composed of phase-separated two (or multiple) liquid (quasi-)hemispheres, show significant application prospects in cutting-edge fields such as displays, sensing, and microlens fabrication. The regulation of asymmetric morphology is key to achieving high performance or multifunctionality. In this study, by evaporating poly (ethylene glycol) (PEG)/dextran (DEX) blended aqueous droplets on a superhydrophobic surface, we synergistically controlled the evaporation kinetics and the thermodynamic phase separation behavior of the polymer solution, thereby forming all-aqueous Janus droplets and regulating their morphology. The kinetic control parameters included temperature, ambient humidity, and “historical trajectory”. The factors influencing the phase separation of the solution blending system involved the molecular weights of PEG and DEX and their initial concentrations. A wide-range regulation of Janus droplet morphology was achieved: Janus balance value ranging from 1.42 to 10.22; interfacial curvature ranging from –2.04 mm^{-1} to 2.53 mm^{-1}. This study provides a fundamental method for constructing geometrically tunable all-aqueous Janus droplets, which is expected to serve as a green template for the preparation of asymmetric materials.

Keywords: Polymer solution blending; Janus droplets; Morphological regulation; Evaporation-induced phase separation

高分子共混与复合体系专题；2026-04-16 收稿，2026-05-25 录用
* 通信联系人：黄才利，E-mail: cailihuang@hust.edu.cn
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.192

引用：程泉勇，谭雪梅，黄才利. 聚合物共混水溶液相图路径依赖策略构造形貌可控Janus液滴. 高分子通报，doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.192

Citation: Cheng, Q. Y.; Tan, X. M.; Huang, C. L. Path-dependent strategy on polymer blend aqueous solution phase diagrams for the construction of morphologically controllable Janus droplets. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.192

Janus液滴作为由2种热力学不相容液相组成的双相液滴，因其独特的各向异性结构，在彩色显示、微透镜制造、生物传感以及作为Janus结构材料的制备模板等领域的广阔应用潜力，近年来已受到众多科研工作者的广泛关注与研究[1~4]。当前，Janus液滴的构造方法主要有3类，分别为高能量乳化法、微流控法和相分离法[5~8]。其中，高能量乳化法是制备Janus液滴最常用的方法，通过将两不相容的液体分散相和表面活性剂注入另一液体连续相中，经剪切乳化形成Janus液滴[9]。尽管该方法能够高效制备Janus液滴，但通常涉及有机溶剂和表面活性剂的使用，并且难以实现对Janus形貌结构的精确调控。微流控法是利用特殊的微流控装置，通过在连续相中剪切分散相来获得形貌结构更加可控且单分散的Janus液滴，然而其依赖于复杂的微流控设备，并且需要精确控制实验参数(如流速、黏度等)，从而限制了其广泛应用[10]。相较于前2种方法，相分离法在制备Janus液滴方面显得更为简便。通过简单地调控溶液组成、环境温度等参数，诱导由该溶液形成的液滴内部发生自发相分离，形成具有明确相界面的两相结构，实现从单相液滴向Janus液滴的转变[11]。尽管如此，当前利用相分离法制备Janus液滴主要依赖单一方法(热力学或动力学)，难以简便地实现Janus液滴形貌的精确调控，且需要使用有机溶剂和表面活性剂来促进液滴的形成，在一定程度上阻碍了Janus液滴的进一步发展。

本研究团队在前期研究中，提出了一种结合典型的双水相体系和超疏水基底(水接触角，WCA>150°)制备形貌结构可调的双水相Janus液滴的策略[12~14]。以聚乙二醇(PEG)/葡聚糖(DEX)双水相体系为研究对象，同时以超疏水基底为辅助使聚合物共混水液滴呈类球形，通过在超疏水基底表面融合浓度高于双节曲线(即处于PEG/DEX水溶液浓度相图中两相区域的组成)的PEG和DEX混合水滴，稳定至平衡后即形成由富PEG相和富DEX相组成的双水相Janus液滴。通过调控混合水溶液中PEG与DEX的浓度和分子量，实现了对双水相Janus液滴形貌(包括界面曲率和两相体积比)大范围的精确调控。然而，前期研究工作主要依赖于单一的热力学调控手段，在制备不同形貌的双水相Janus液滴时，需要配制多种不同浓度和分子量组合的PEG/DEX共混水溶液，制备过程相对繁琐，因而对Janus液滴进行形貌调控的灵活性仍有待提升。

为了克服以上制备形貌可控Janus液滴的局限性，本研究在前期研究的基础上，利用协同控制挥发动力学过程与聚合物溶液热力学分相行为以制备双水相Janus液滴并调控其形貌。如图1所示，将一定体积的相对低浓度PEG/DEX共混水溶

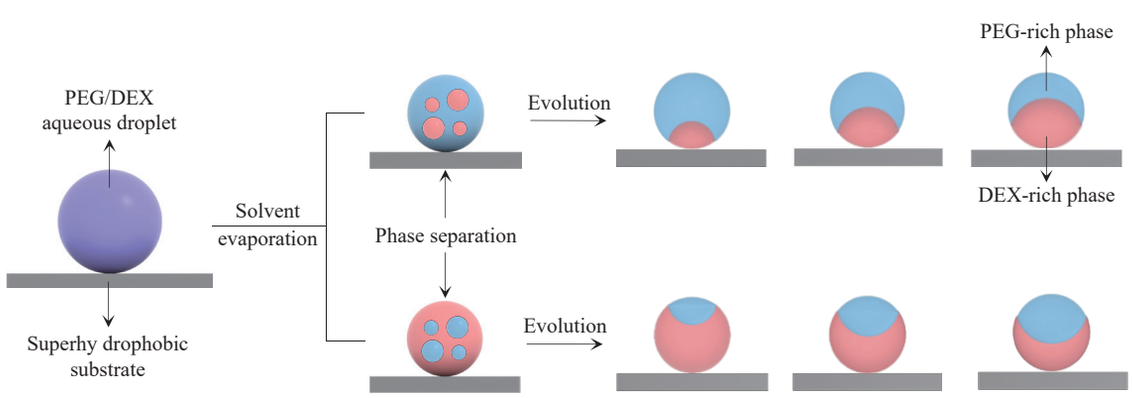

图1 通过动力学和热力学协同制备形貌可调双水相Janus液滴的示意图

Figure 1 Schematic diagram of the preparation of aqueous two-phase Janus droplets with tunable morphology through kinetics and thermodynamics synergy

液(PEG/DEX水溶液浓度相图中单相区域的组成)滴加至超疏水基底表面形成近球形的单相液滴，在常温常压下通过液滴内水溶剂的缓慢挥发使其中的PEG和DEX浓度逐渐升高，二者浓度越过双节线浓度即可诱导液滴内液相发生相分离，在稳定至平衡后即可实现由单相液滴向双水相Janus液滴的转变。其中，通过简单调控溶剂挥发速率(由环境的温度和湿度控制)、时间以及初始共混溶液的组成(包括聚合物浓度和分子量)，可实现具有不同形貌、组成和尺寸的双水相Janus液滴的可控构造。该策略仅需配制少许几种不同初始浓度和分子量组合的PEG/DEX共混水溶液，即可制备出形貌、组成及尺寸均可调的双水相Janus液滴，显著提升了其制备的灵活性和效率。本研究的方法为Janus结构材料的简便、绿色生产制造提供了新思路，有望拓展Janus结构材料在各领域的应用。

1　实验部分

1.1　实验原料和仪器

聚乙二醇(PEG，分子量为20 kDa)，购于梯希爱(上海)化成工业发展有限公司，分子量为4 kDa和8 kDa的PEG购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；葡聚糖(DEX，450~650 kDa)，购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司；异硫氰酸荧光素葡聚糖(FITC-DEX，10 kDa)，购于上海麦克林生化科技股份有限公司。

Dataphysics仪器股份有限公司型号为OCA 15EC的接触角测量仪用于测量界面张力、液滴接触角和原位记录液滴形貌，海门市其林贝尔仪器制造有限公司型号为QL-861的涡旋振荡仪用于混合聚合物水溶液，赛默飞世尔科技公司型号为EVOS M7000的场倒置荧光显微镜用于拍摄双水相乳液的微观形貌。

1.2　PEG/DEX水浓度相图的绘制

通过浊点法绘制PEG/DEX的水溶液浓度相图[15~17]，具体步骤如下：首先，分别称量PEG和DEX共混于超纯水中，配制成15 wt% PEG和15 wt% DEX的均匀、透明水溶液。然后，称量一定质量的15 wt% DEX水溶液置于5 mL的透明玻璃瓶中，向该DEX水溶液中逐滴加入15 wt% PEG水溶液，同时通过磁力搅拌共混溶液，当共混溶液由原本的澄清透明状态转变为浑浊状态时即达浊点，记录下此时所加入的15 wt% PEG水溶液质量，作为相图中双节曲线上的一个数据点。为了获得更多的浊点数据来确定相图的双节曲线，在上述已达到浊点的混合水溶液中逐滴加入超纯水，直至溶液再次恢复为完全澄清透明的状态，并记录下所加入超纯水的质量。随后，继续向该共混溶液中逐滴加入15 wt%的PEG水溶液，直至再次到达浊点，重复该过程即可获得相图中双节曲线上的多个数据点。根据以上实验计算PEG和DEX水溶液发生相分离的临界浓度值数据，分别以DEX和PEG的质量浓度为横坐标和纵坐标，绘制出PEG/DEX 水溶液浓度相图。

1.3　双水相Janus液滴的制备

选择浓度低于形成双水相临界浓度值的PEG与DEX共混水溶液，以确保共混水溶液在初始状态下为均一单相。然后，利用量程为2~20 μL的微量移液枪，将一定体积的PEG与DEX的混合水溶液注射至超疏水(WCA>150°)基底上，并确保单相液滴能够稳定地立于基底表面。通过液滴内水溶剂的挥发，使得聚合物浓度从相图中单相区向双相区移动，当体系中PEG与DEX的浓度超过分相的临界浓度值时，液滴内部开始发生相分离，稳定至平衡后即可形成富PEG上相和富DEX下相液滴(即双水相Janus液滴)。通过简单调控单相液滴内PEG与DEX的组成(浓度和分子量)、环境的温度和湿度以及溶剂挥发时间，即可获得形貌、组成和尺寸可调的双水相Janus液滴。

1.4　双水相Janus液滴的形貌分析

使用Auto CAD软件作为图像分析工具，通过两相界面曲率和Janus平衡值(上相和下相的体积比)来定量表征PEG/DEX双水相Janus液滴的形貌。为了得到界面曲率值，首先通过接触角测量仪原位观察并拍摄双水相Janus液滴的侧视图像，随后在Auto CAD软件中将富PEG相和富DEX相之间的水/水相界面形状拟合为圆形，以此来确定水/水两相的界面半径，界面半径的倒数即为界面曲率值。为了计算Janus平衡值，首先在Auto CAD软件中测量出近球形的双水相Janus液滴的整体半径以及上下相的高度，然后分别计算出双水相Janus液滴内富PEG上相和富DEX下相的体积，上相和下相的体积比即为Janus平衡值。

1.5　实验表征

使用界面张力仪通过悬滴法PEG水溶液、

DEX水溶液和超纯水的表面张力，具体步骤如下：利用接触角测量仪配备的专用注射器(500 μL，针头外径1.83 mm)吸取约400 μL的待测溶液(聚合物水溶液或超纯水)，以10 μL/s的速度从注射器中定量注出25 μL的液滴，并确保其稳定地悬挂于针头的末端，进而测量该悬挂液滴的表面张力。

使用倒置荧光显微镜观察PEG/DEX双水相乳液的微观形貌。在观察前，取微量的异硫氰酸荧光素标记的葡聚糖混入PEG/DEX乳液中，对富DEX相进行选择性染色，以便在荧光显微镜下能够清晰地区分富PEG相和富DEX相。然后，取20 μL乳液样品滴加至载玻片上，并覆盖盖玻片，避免气泡和防止溶剂挥发。以汞灯为激发光源，并选用合适的滤光片(U-FBWA)进行观察。

2 结果与讨论

为了深入理解PEG和DEX水溶液的相分离行为，首先研究了二者液相间的界面张力。如图2(a)所示，由于聚合物水溶液间的界面张力极低，2.5 wt% DEX在15 wt% PEG水溶液中倾向于形成射流而非液滴，因而很难直接通过界面张力测量仪表征二者间的界面张力。因此，本研究通过分别测量PEG和DEX水溶液液滴在空气中的表面张力，即通过悬滴法先测量二者对应水溶液液滴的表面张力(图2b)，再结合Good-Girifalco方程估算PEG/DEX水溶液体系中二者间的界面张力值[18,19]。具体如下：通过悬滴法分别测量超纯水(ρ=0.998 g/cm^3)、15 wt% PEG 20 kDa的水溶液(ρ=1.012 g/cm^3)以及15 wt% DEX 450~650 kDa水溶液(ρ=1.019 g/cm^3)的表面张力，PEG/DEX双水相体系中水/水两相界面张力即可通过Good-Girifalco方程进行估算：

$$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-2\varphi\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \tag{1}$$

式中，γ_1和γ_2分别表示PEG和DEX水溶液在空气相中的表面张力，γ_{12}表示PEG与DEX水溶液间的界面张力，φ为Good相互作用参数。

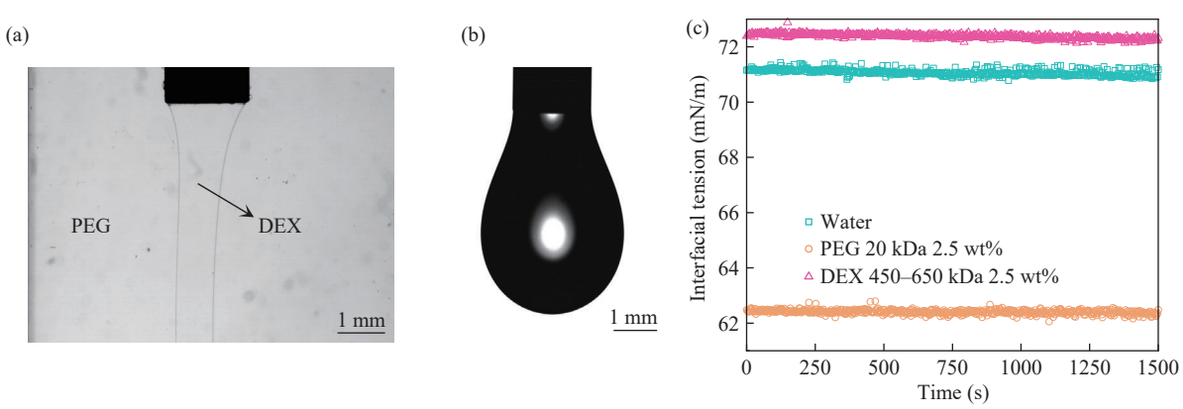

图 2 (a) 2.5 wt% DEX 450~650 kDa 在 2.5 wt% PEG 20 kDa 水溶液中形成射流图像；(b) 在空气中悬挂于针头末端的2.5 wt% PEG 20 kDa 水溶液液滴(体积为 25 μL)光学图片；(c)超纯水、2.5 wt% PEG 20 kDa 和 2.5 wt% DEX 450~650 kDa 水溶液液滴在空气中的表面张力与时间关系图

Figure 2 (a) Jet image of 2.5 wt% DEX 450–650 kDa in a 2.5 wt% PEG 20 kDa aqueous solution; (b) Optical image of a 2.5 wt% PEG 20 kDa aqueous solution droplet (volume: 25 μL) suspended in air at the tip of a needle; (c) Surface tension as a function of time for droplets of ultrapure water, 2.5 wt% PEG 20 kDa, and 2.5 wt% DEX 450–650 kDa aqueous solutions in air

由于γ_{12}<<$\gamma_{1,2}$，故可假设φ≈1。如图2(c)所示，测得γ_1和γ_2分别为62.5和72.5 mN/m，因此由以上Good-Girifalco方程计算得到15 wt% PEG和DEX水溶液之间的界面张力值为0.37 mN/m。此外，发现DEX水溶液与纯水在空气相中的表面张力相近，而PEG水溶液的表面张力则相较于纯水有明显的降低(降低9 mN/m)，其原因可能是PEG的柔性线型分子结构使其醚氧键(—O—)可通过偶极相互作用在气/液界面定向排列，形成单分子吸附层[20,21]，从而降低了表面张力(从71.5 mN/m降至62.5 mN/m)。相比之下，DEX更高的亲水性使其难以在界面富集，因而对液滴表面张力影响较小。

双水相体系溶液的浓度相图对Janus液滴的构造具有指导作用，因此在利用双水相体系构造Janus液滴前，首先在室温下(20 ℃)利用浊点法绘制了PEG 20 kDa/DEX 450~650 kDa的水溶液质

量分数相图(图3a)。其中，该相图中的点为临界点，表示PEG/DEX共混水溶液能够发生液/液相分离的临界浓度，通过这些临界点拟合获得的曲线为双节线，将相图划分为单相区和双相区。具体地，位于双节曲线下方的区域为单相区，当共混水溶液中PEG和DEX的浓度在该区域内时，溶液体系呈现单相状态。这归因于在低浓度条件下，PEG与DEX分子间的相互作用相对较弱，此时混合过程中的熵增起主导作用。相反地，双节曲线上方区域则属于两相区，当混合水溶液中PEG和DEX的浓度在此区域内时，体系形成了2个不相容的水相。这是因为随着体系中PEG和/或DEX浓度的增加，PEG与DEX分子间的排斥作用加强，促使体系发生相分离，即与相分离相关的焓变超越了混合熵增的影响。对于双水相区的溶液，以

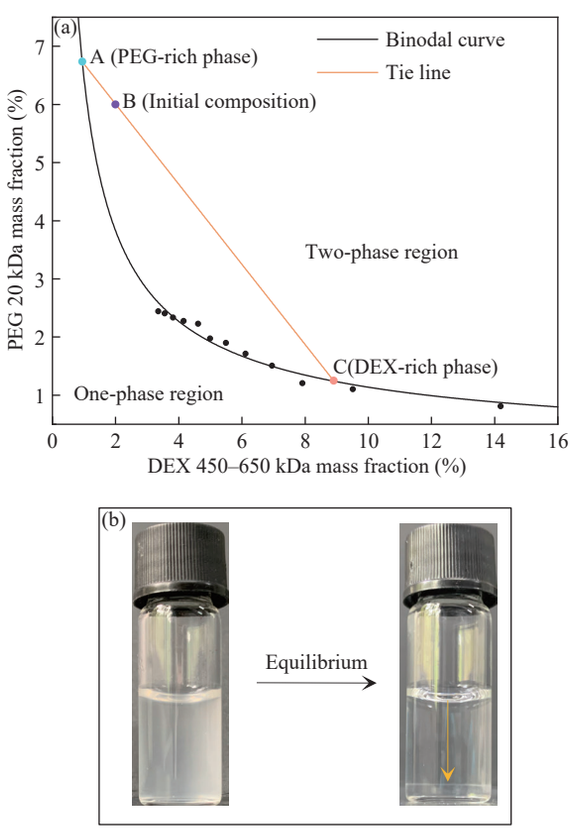

图 3　(a) PEG 20 kDa/DEX 450~650 kDa 的水溶液浓度相图；(b) 6.0 wt% PEG 和 2.0 wt% DEX 共混水溶液静置至平衡前后的实物照片(橙色箭头指示水/水相界面)

Figure 3　(a) Aqueous concentration phase diagram of PEG 20 kDa/DEX 450–650 kDa; (b) Photographs of a blended aqueous solution of 6.0 wt% PEG and 2.0 wt% DEX before and after settling to equilibrium (orange arrows indicate the water/water phase interface)

B点为例，代表了溶液中聚合物的总组成，通过该点并与双节曲线相交的线为系线，其中交点A和C分别对应于双水相中上下相的PEG/DEX浓度组成。如图3(b)所示，直观地展示了相图中B点组成的PEG/DEX共混水溶液的质量分数(PEG：6.0 wt%；DEX：2.0 wt%)，该点的混合初期形成乳液，共混溶液呈浑浊不透明状态。当在室温下静置至热力学平衡状态后，该共混溶液形成明显的相界面(如箭头所指)。由于PEG和DEX密度差异，通常形成的是密度较大的富DEX下相和密度较小的富PEG上相。根据杠杆原理，BC段与AB段的长度比为上相和下相的体积比[22~24]，对应于图3(b)中试剂瓶内水溶液的上下两相体积比。在本研究中，利用溶剂挥发诱导PEG/DEX相分离的策略由均相液滴构造双水相Janus液滴，因而需遴选单相区的初始浓度组成，可以该相图为指导选择合适的PEG和DEX初始浓度组合。

本研究中以超疏水基底为辅助，构造近球形液滴，为了展现超疏水基底的必要性，选用水接触角分别为157°、120°和108°的基底，探究了基底疏水性程度对PEG/DEX共混液滴在溶剂挥发过程中形貌演变的影响。在室温(20 °C)环境(相对湿度，RH=70%)下，将4 μL组成为3 wt% PEG 20 kDa和1 wt% DEX 450~650 kDa的共混水溶液滴于以上基底表面，对比观察并记录了溶剂挥发15 min液滴形貌及体积的变化。如图4(a)所示，在超疏水表面(水接触角，WCA=157°)上，液滴与基底的接触面积倾向于最小化，形成类球形；而在接触角较小(WCA=120°和108°)的疏水表面上，液滴与基底的接触面积大，呈现出相对扁平的半球形形貌。进一步地，研究液滴体积与溶剂挥发的关系。如图4(b)所示，在接触角为157°、120°和108°的疏水表面上，液滴的体积减小速率分别为0.13、0.15和0.16 μL/min，该结果表明，在溶剂挥发过程中，基底疏水性程度的增加导致液滴体积减小的速率减缓。其归因于基底对液滴挥发具有一定的物理限制作用，即当基底表现出较强的疏水性时，它能够促使液滴在挥发过程中始终保持球形，从而减小液滴与空气的接触面积，即有效挥发面积，进而减缓水分子的蒸发，使液滴形貌变化也随之变得更加缓慢、可控。综上可知，超疏水基底不仅能够保证近似球形的液滴形状，还能够减缓水分挥发的速率，从而延长液滴保持特

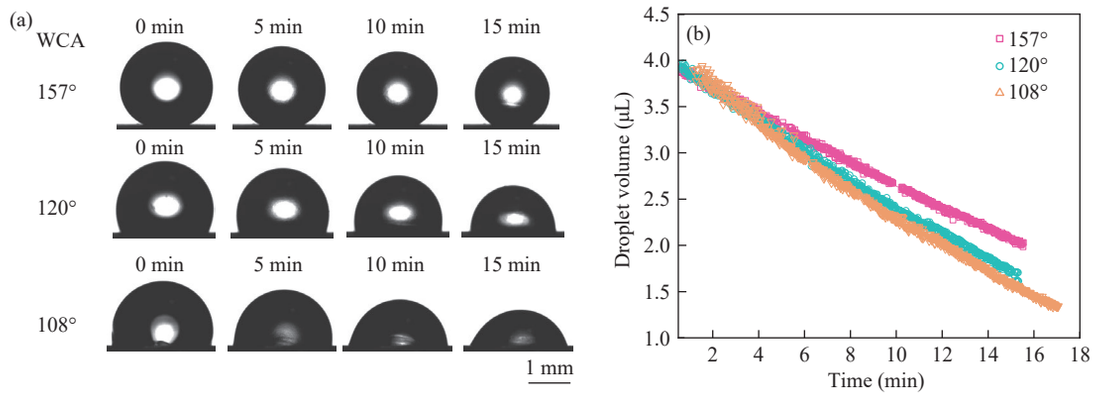

图 4 (a)在 3 种不同接触角的疏水基底表面上 PEG/DEX 共混水液滴随溶剂挥发的形貌变化图;(b)液滴体积和溶剂挥发时间的关系图

Figure 4 (a) Morphological evolution of PEG/DEX blended aqueous droplets on hydrophobic substrate surfaces with three different contact angles during solvent evaporation; (b) Droplet volume as a function of solvent evaporation time

定形貌的时间窗口，为Janus结构的精准可控构造提供了有利的条件。因此，以超疏水基底(WCA>150°)为辅助制备双水相Janus液滴具有必要性。

通过动力学溶剂挥发协同热力学诱导PEG/DEX单相液滴相分离制备Janus液滴，其中溶液的热力学状态(包括PEG/DEX的浓度和分子量)是影响其决定其相行为的主要因素，进而决定获得液滴的界面形貌。为了探究PEG和DEX的初始质量浓度比对Janus液滴形貌的影响，选取了组成分别为1 wt% PEG 20 kDa/3 wt% DEX 450~650 kDa和3 wt% PEG 20 kDa/1 wt% DEX 450~650 kDa，即PEG与DEX的质量浓度比分别为1:3和3:1的2个单相液滴(体积均为4 μL)，对比分析了液滴在相同溶剂挥发条件(20 ℃，RH=70%)下获得双水相Janus液滴的形貌。为了更清晰地描述界面曲率的变化，将界面向富PEG相弯曲的形貌定义为负曲率(即界面呈向上凹形状)，反之将界面向富DEX相弯曲的形貌定义为正曲率(即界面呈向上凸形状)。如图5(a)和5(b)所示，由PEG与DEX的质量浓度比分别为1:3和3:1的均相液滴，在0.04 μL/min的挥发速率下挥发60 min分别形成了富DEX相包富PEG相(图5a)和富PEG相包富DEX相(图5b)的水/水乳液，稳定至平衡后，得到了相同体积(1.40 μL，图5c)但具有不同界面形貌的双水相Janus液滴。两单相液滴得到的Janus液滴的界面曲率分别为–2.04和1.54 mm^{-1}，Janus平衡值分别为0.95和1.84 (图5d)。该形貌的不同源于PEG/DEX质量浓度比的不同导致两液滴内水/水两相界面张力的差异，基于界面能量最小化原理，少数相在空间中倾向于形成球形以最小化表面积，从而导致了界面曲率的正负值差异。

除了浓度外，聚合物分子量也会影响双水相溶液中聚合物间的相行为，二者共同决定构造的双水相Janus液滴的界面形貌。为了探究聚合物分子量对溶剂挥发过程中液滴形貌演变的影响，选用分子量为450~650 kDa的DEX分别与分子量为4、8和20 kDa的PEG配制组成3 wt% PEG/1 wt% DEX的共混水溶液，研究在温度为20 ℃和RH为70%时3种共混水溶液液滴随溶剂挥发的形貌变化。如图6所示，在相同的溶剂挥发条件下，随着PEG的分子量增加，液滴由初始的单相状态转变为宏观相分离状态(具体表现为水/水相界面的形成)所需的溶剂挥发时间缩短。具体地，PEG分子量为4、8和20 kDa时，PEG/DEX共混水溶液液滴(初始体积均为4 μL)由初始的单相状态转变为宏观相分离状态所需的溶剂挥发时间分别约为50、40和30 min。该结果表明PEG分子量的增加导致其与DEX的相容性降低，双节线浓度下降。在相同的溶剂挥发条件下，有效加速了PEG/DEX共混水溶液液滴从单相状态向相分离状态的转变过程。此外，PEG分子量为20 kDa与PEG分子量为4和8 kDa的PEG/DEX体系相比，相分离后形成了更清晰的水/水相界面，减少了界面模糊的现象，其原因可能是PEG分子量的提高导致其分子链与DEX分子链相互作用力(排斥)增强。因此，为了提升双水相Janus液滴的制备效率以及增强双水相Janus液滴的界面形貌可控性，本研究在后续实验中均使用PEG 20 kDa/DEX 450~

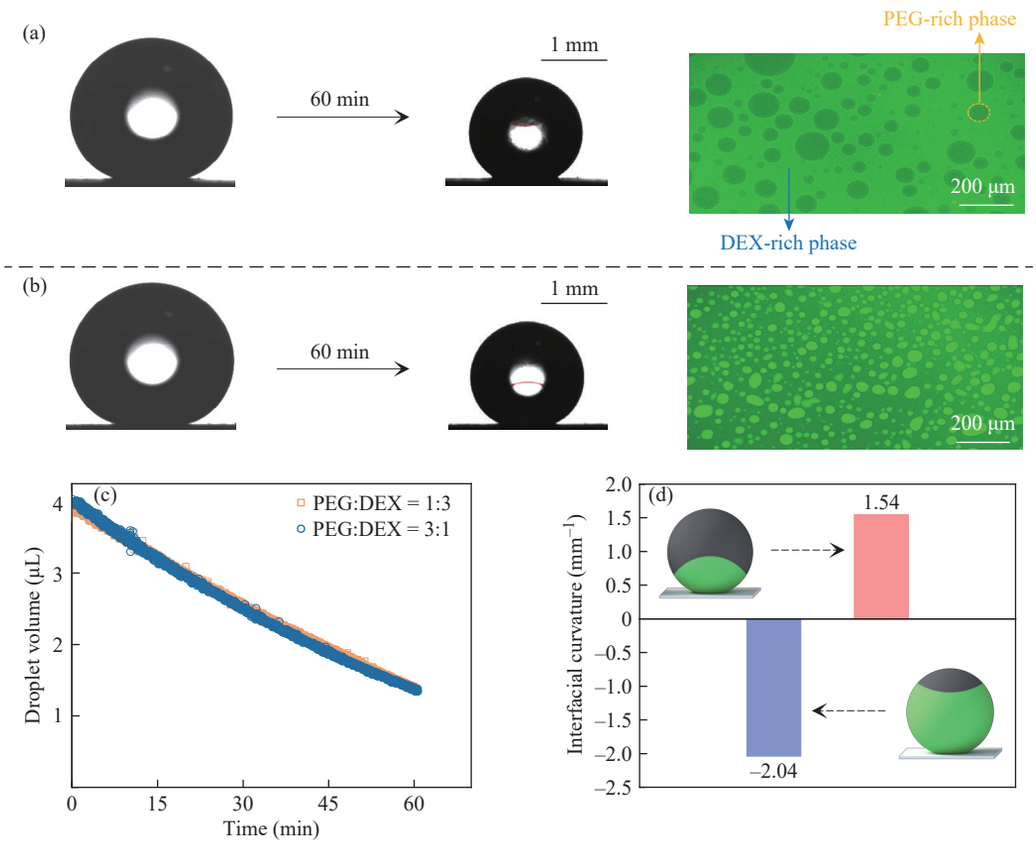

图 5　体积为 4 μL、PEG/DEX 质量浓度比为 (a) 1:3 和 (b) 3:1 的单相液滴以挥发溶剂 60 min 得到的水/水乳液荧光显微图和稳定后获得的 Janus 液滴光学照片图(红色曲线为水/水相界面的辅助线)；(c) 挥发时间与液滴体积关系；(d) Janus 液滴示意图与其界面曲率值

Figure 5　Fluorescence microscopy images of water/water emulsions obtained by solvent evaporation for 60 min from single-phase droplets with a volume of 4 μL and PEG/DEX mass concentration ratios of (a) 1:3 and (b) 3:1, along with optical photographs of the resulting Janus droplets after stabilization (red curves indicate guidelines for the water/water phase interface); (c) Droplet volume as a function of evaporation time; (d) Schematic diagram of the Janus droplet and its interfacial curvature values

650 kDa的体系。

温度作为关键环境参数，对液滴内溶剂挥发速率具有显著影响，进而影响液滴内聚合物浓度的变化，因而可控制其界面形貌演变。为了选定合适的实验温度，研究了PEG/DEX共混水溶液液滴于不同温度的超疏水基底随溶剂挥发的形貌变化。实验前，为了确保液滴初始温度与基底温度一致，排除温差对初始蒸发行为的干扰，分别将PEG/DEX的混合水溶液置于恒温烘箱中预热30 min、将超疏水基底置于恒温加热板上预热30 min。然后，将4 μL组成为3 wt% PEG 20 kDa/1 wt% DEX 450~650 kDa的共混水溶液分别滴至温度为20、30和40 ℃的超疏水基底，RH约为70%。如图7所示，当超疏水基底的温度在20~40 ℃的范围内变化时，发现随着基底温度的升高，相同溶剂挥发时间内所获得的液滴体积越小，并且液滴内部形貌演变更快，表现为上相和下相的体积比越小。该现象归因于温度升高增强了水分子的热运动，加速了液滴表面的蒸发过程，导致相同时间内更多的水分子脱离液滴表面。在室温条件下，水分的缓慢挥发过程有利于延长液滴保持特定形貌的时间窗口，有利于制备目标形貌的Janus液滴，故后续的实验选择在20 ℃的室温条件下进行。

在制备特定形貌的双水相Janus液滴时，湿度作为另一关键环境参数，也会影响液滴内水的挥发速率，从而控制其液滴的形貌演变。其中，高湿度条件会抑制水分子向环境扩散，从而减缓甚至阻止液滴中的水分挥发，以实现其特定形貌的捕获。为了确定合适的湿度条件，研究了

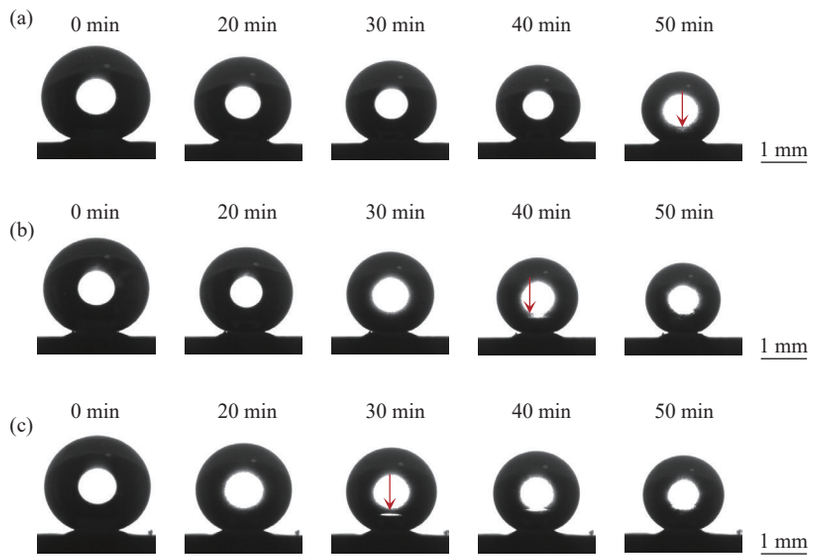

图 6 不同分子量的 PEG 的 PEG/DEX 液滴在温度为 20 ℃、RH 为 75% 的条件下随溶剂挥发的形貌变化(箭头指示水/水相界面):(a) 4 kDa,(b) 8 kDa,(c) 20 kDa

Figure 6 Morphological changes of PEG/DEX droplets with different PEG molecular weights during solvent evaporation at a temperature of 20 ℃ and RH of 75% (arrows indicate the water/water phase interface): (a) 4 kDa, (b) 8 kDa, (c) 20 kDa

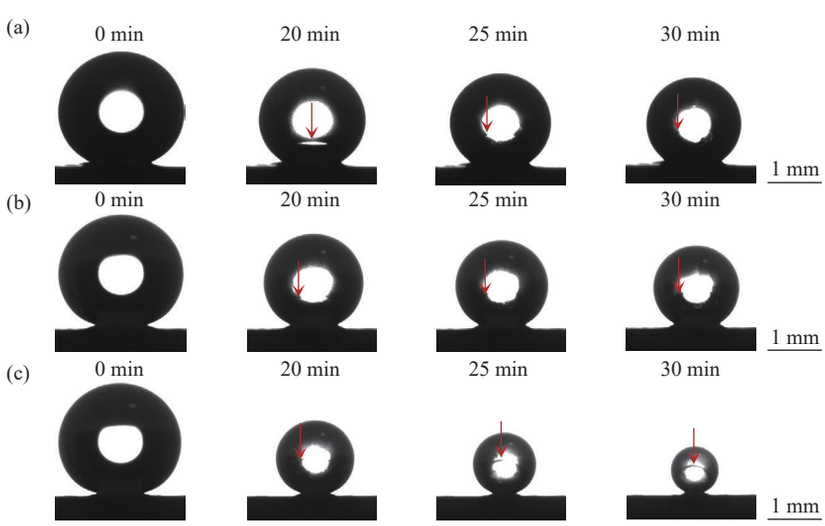

图 7 不同温度的超疏水基底表面 3 wt% PEG 20 kDa/1 wt% DEX 450~650 kDa 共混水液滴在 RH 为 70% 的环境下随溶剂挥发的形貌变化图(红色箭头指示水/水相界面):(a) 20 ℃,(b) 30 ℃,(c) 40 ℃

Figure 7 Morphological changes of blended aqueous droplets of 3 wt% PEG 20 kDa/1 wt% DEX 450–650 kDa on a superhydrophobic substrate surface at different temperatures (a: 20 ℃; b: 30 ℃; c: 40 ℃) during solvent evaporation under an environment with RH of 70% (red arrows indicate the water/water phase interface): (a) 20 ℃, (b) 30 ℃, (c) 40 ℃

PEG/DEX共混水液滴在不同湿度条件下随静置时间的体积变化。图8(a)为初始组成3 wt% PEG 20 kDa/1 wt% DEX 450~650 kDa的液滴(体积为(4.0±0.1) μL)在不同相对湿度(RH:75%、87%、94%)条件下静置时30 min内(温度为20 ℃)的形貌随变化图,在75%和87%湿度下液滴随时间逐渐减小,且低湿度减小幅度更大;而94%湿度下的液滴大小无明显改变,展现了液滴在相对高湿度极低的挥发速率。如图8(b)所示,将液滴体积对静置时间作图,并拟合得到其体积变化速率,发现液滴体积变化与相对湿度呈负相关关系。具体地,RH在75%、87%和94%时液滴的体积变化速率分别为0.023、2.40×10^{-3}和7.30×10^{-4} μL/min。RH为75%时,液滴体积随时间呈逐渐下降趋势;

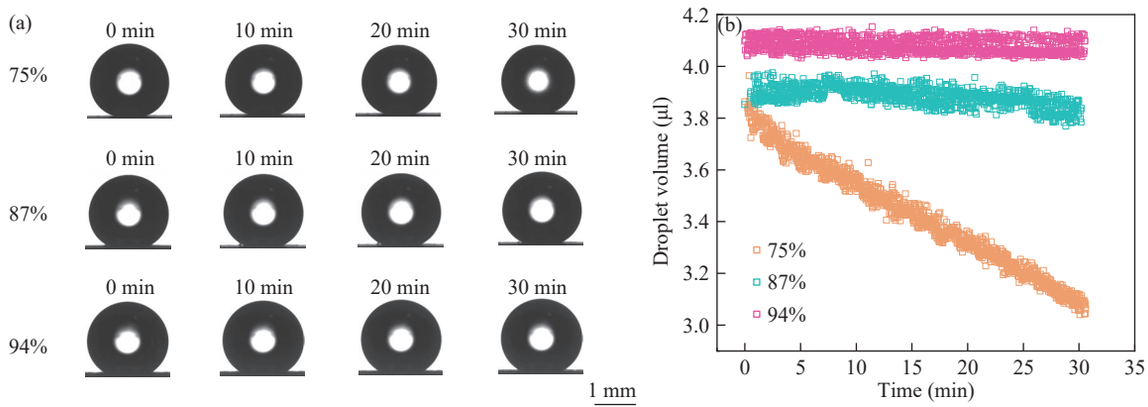

图 8　(a)在 RH 分别为 75%、87% 和 94% 静置 30 min 液滴(温度为 20 ℃)的形貌图以及(b)对应的液滴体积和静置时间的关系

Figure 8　(a) Morphologies of droplets (temperature: 20 ℃) after standing for 30 min at RH of 75%, 87%, and 94%, respectively and (b) the corresponding droplet volume as a function of standing time

而RH为87%和94%时，液滴体积随时间变化的线性关系斜率的数值极小，表明该湿度下液滴的挥发速率极低，体积几乎可保持稳定。基于以上结果，分别选择RH约75%和94%进行溶剂挥发，调控相分离形貌和稳定液滴至平衡态，并捕获特定形貌的双水相Janus液滴。

在利用溶剂挥发诱导PEG/DEX单相液滴相分离制备双水相Janus液滴中，溶剂挥发作为主要驱动力，对相分离过程和Janus液滴形貌演变具有决定性影响。为了探究溶剂挥发对双水相Janus液滴形貌的影响，从同一液滴出发，即所有Janus液滴都源自同一初始PEG/DEX单相液滴，通过控制环境湿度，实现双水相Janus液滴形貌的动态调控。具体操作为：在温度为20 ℃、RH为75%条件下，单相液滴通过溶剂挥发相分离，形成双水相Janus液滴。当液滴到达特定Janus形貌时，使用加湿器将RH提升至94%，并密闭体系以停止溶剂挥发，从而实现该形貌的捕获。随后，不再密闭体系，使液滴在温度为20 ℃、RH为75%环境下继续挥发，形成不同Janus形貌。通过重复上述湿度控制阶段，即可高效捕获具有不同形貌、组成和尺寸的双水相Janus液滴。

如图9(a)和图9(b)所示，通过以上方法先后获得了体积分别为2.54、2.31、2.11、1.51和0.68 μL的双水相Janus液滴，通过液滴的体积和聚合物初始浓度(4 μL，3.0 wt% PEG 20 kDa/1.0 wt% DEX 450~650 kDa)，即可计算出对应得到Janus液滴内聚合物的浓度。通过计算得到这些Janus液滴的组成分别为4.89 wt% PEG/1.63 wt% DEX、5.38 wt% PEG/1.79 wt% DEX、5.89 wt% PEG/1.96 wt% DEX、8.23 wt% PEG/2.74 wt% DEX和18.26 wt% PEG/6.09 wt% DEX。如图9(c)所示，其界面曲率分别为0.95、1.03、1.41、2.35和2.53 mm^{-1}，Janus平衡值分别为10.22、6.33、4.70、2.41和1.42。以上结果表明，通过控制环境湿度来进行溶剂挥发的启停切换，实现了对不同演化阶段的Janus形貌的精准捕获。溶剂持续挥发导致液滴体积逐渐减小，聚合物浓度相应升高，界面曲率增大，而Janus平衡值则呈现减小的趋势。一方面，当Janus液滴中的溶剂持续挥发时，液滴的总体积会减小，为了维持液滴内部的物质分布和相结构，界面可能会通过增大曲率来适应体积的减小。另一方面，水的挥发导致聚合物在液滴中的浓度增加，使聚合物分子间的相互作用增强，进而导致界面曲率的增大。此外，在双水相Janus液滴中，溶剂的挥发可能不是均匀的。在超疏水基底上，由于上相具有更大的有效挥发面积，使富PEG相中的溶剂挥发速度更快，该相的体积减小速率更大，从而导致Janus平衡值降低。

进一步地，为了探究通过控制环境湿度调节溶剂挥发的启停切换对双水相Janus液滴形貌演变的影响，选取了组成3.0 wt% PEG 20 kDa/1.0 wt% DEX 450~650 kDa和初始体积(4 μL)相同的4个单相液滴，在温度为20 ℃、RH约75%、挥发速率为0.08 $\mu L \cdot min^{-1}$条件下分别挥发不同时间，随后利用加湿器将RH增至94%约30 min，以

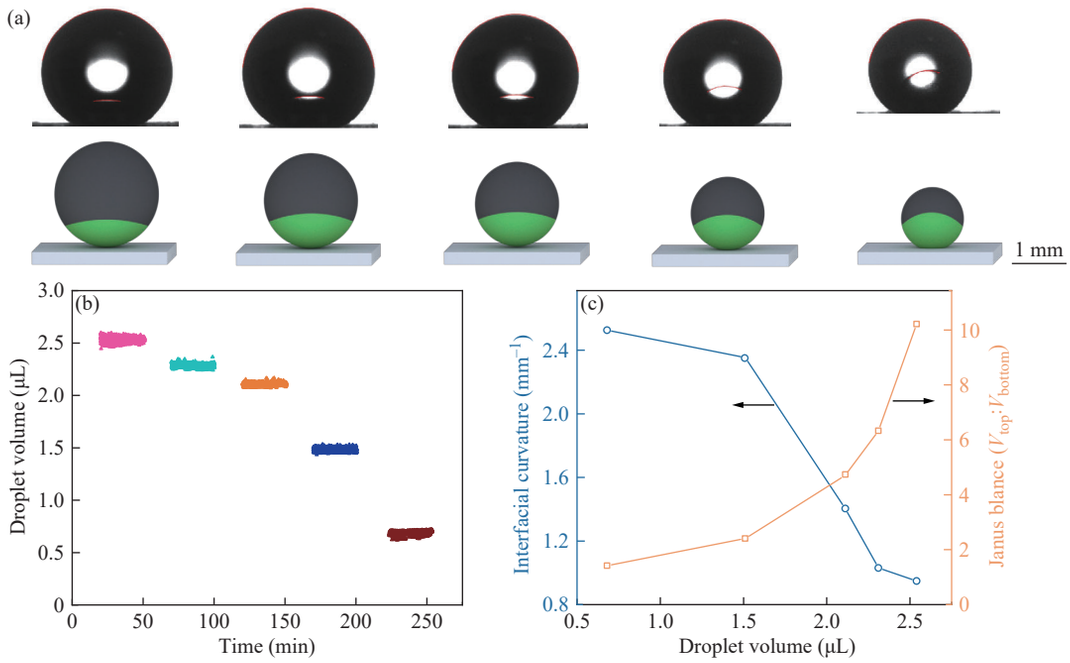

图 9 (a)通过同一液滴(4 μL，3.0 wt% PEG 20 kDa/1.0 wt% DEX 450~650 kDa)的溶剂挥发获得的不同体积的 Janus 液滴在 RH 为 94% 环境静置 30 min 后的形貌图(液滴内部的红色曲线为水/水相界面的辅助线)和对应的(b)液滴体积与时间的关系图；(c)液滴界面曲率和 Janus 平衡值与液滴体积的关系图

Figure 9 (a) Morphologies of Janus droplets of different volumes, obtained by solvent evaporation from the same droplet (4 μL, 3.0 wt% PEG 20 kDa/1.0 wt% DEX 450–650 kDa), after standing for 30 min in an environment with RH of 94% (red curves inside the droplets indicate guidelines for the water/water phase interface); (b) Droplet volume as a function of time corresponding to (a); (c) Droplet interfacial curvature and Janus equilibrium value as functions of droplet volume

阻止水分的进一步挥发，从而获得双水相Janus液滴，对比分析获得双水相Janus液滴的形貌。如图10(a)和10(b)所示，共混单相液滴内溶剂挥发19、20、22和33 min后，稳定至平衡后得到体积分别为2.47、2.44、2.14和1.54 μL的双水相Janus液滴。如图10c所示，这些液滴对应的界面曲率分别为0.67、0.84、1.33和2.37 mm^{-1}，Janus平衡值分别为10.25、7.62、5.98和2.54。从界面曲率值和Janus平衡值与液滴体积间的对应关系，发现与从同一个液滴通过反复进行湿度控制得到的双水相Janus液滴的形貌变化规律一致：体积减小导致界面曲率增大、Janus平衡值减小(富DEX相的体积分数增加)，表明通过控制环境湿度调节溶剂挥发的启停切换不会影响液滴原本的形貌演变路径。

溶剂挥发是PEG/DEX单相液滴发生相分离的驱动力。为了引发相分离并形成Janus液滴，需要挥发足够量的水分，以使液滴内PEG/DEX的浓度升至双节线浓度以上。因此，在相同的溶剂挥发条件下，PEG和DEX初始浓度的高低直接影响从均相液滴转变为Janus液滴所需的时间。为了探究聚合物的初始浓度对溶剂挥发过程中液滴形貌演变的影响，选用了组成分别为1.5 wt% PEG/0.5 wt% DEX、3.0 wt% PEG/1.0 wt% DEX和6.0 wt% PEG/2.0 wt% DEX的共混水溶液(PEG分子量为20 kDa，DEX分子量为450~650 kDa)，并观察了共混液滴(体积为4 μL)随溶剂挥发的形貌变化。如图11(a)所示，对于初始组成为1.5 wt% PEG/0.5 wt% DEX的单相液滴，其发生相分离(表现为乳液微滴的形成)的时间为37 min。然而，对于具有相同比例但PEG和DEX质量分数更高的单相液滴(3.0 wt% PEG/1.0 wt% DEX)，观察到明显的相分离现象仅需6 min (图11b)，表明相分离时间与初始浓度呈负相关。这是因为随着PEG和DEX初始浓度的升高，在相同的溶剂挥发条件下，仅需挥发更少的水分即可达到相分离所需的浓度。因此，为了减少单相液滴向相分离液滴的转变时间，理论上PEG和DEX的初始浓度应尽可能高。如图11(c)所示，对于组成为6.0 wt% PEG/2.0 wt% DEX的液滴，其浓度在相图中的两相区，共混溶液呈水/水乳液状态，其液滴稳定至平衡

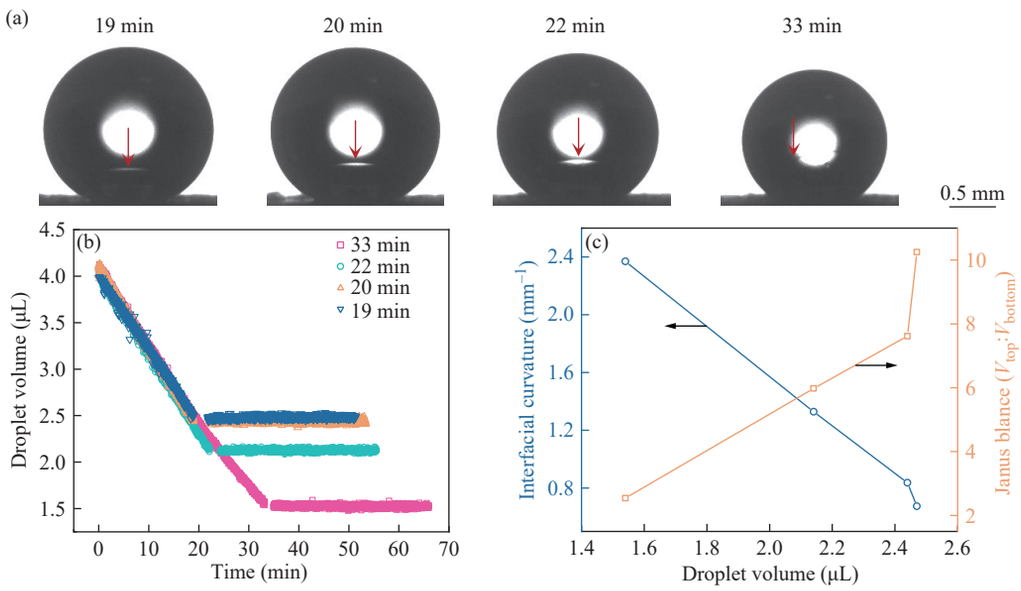

图 10　(a)不同溶剂挥发时间获得的 Janus 液滴在 RH 为 94% 环境静置 30 min 后的形貌图(红色箭头指示水/水相界面)；(b)与图(a)中对应的液滴体积与时间的关系；(c)液滴界面曲率和 Janus 平衡值与液滴体积的关系图

Figure 10　(a) Morphologies of Janus droplets obtained at different solvent evaporation times after standing for 30 min in an environment with RH of 94% (red arrows indicate the water/water phase interface); (b) Droplet volume as a function of time corresponding to (a); (c) Droplet interfacial curvature and Janus equilibrium value as functions of droplet volume

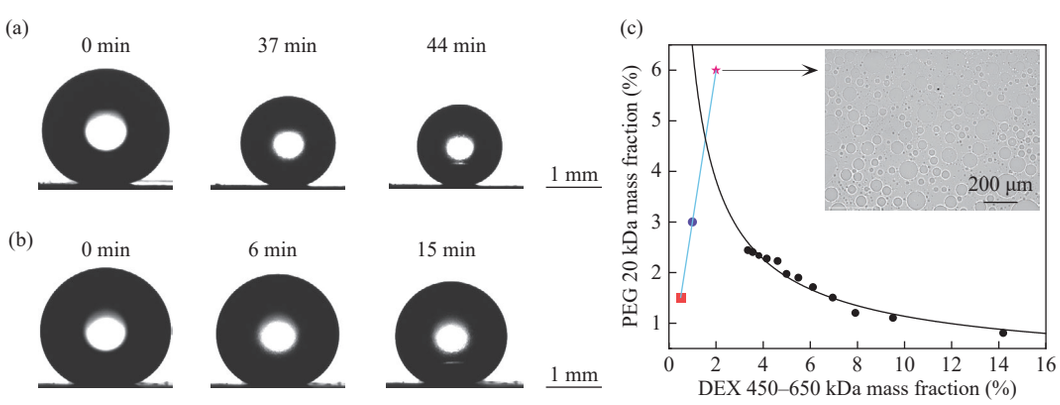

图 11　聚合物组成为(a) 1.5 wt% PEG/0.5 wt% DEX 和(b) 3.0 wt% PEG/1.0 wt% DEX 的共混单相液滴在不同挥发时间下的形貌图；(c)两浓度组合对应水溶液浓度相图中的位置以及组成为 6.0 wt% PEG/1.5 wt% DEX 的混合水溶液的显微照片

Figure 11　(a, b) Morphologies of blended single-phase droplets with polymer compositions of (a) 1.5 wt% PEG/0.5 wt% DEX and (b) 3.0 wt% PEG/1.0 wt% DEX at different evaporation time; (c) Positions of the two concentration combinations in the corresponding aqueous concentration phase diagram, along with a micrograph of a mixed aqueous solution with a composition of 6.0 wt% PEG/1.5 wt% DEX

后无需溶剂挥发即可形成Janus液滴。综上所述，为了实现由单相液滴到Janus液滴的转变且缩短该转变时间，溶液浓度组成应略低于相图中的双节线。

在通过溶剂挥发诱导制备双水相Janus液滴过程中，液滴的尺寸随水分的挥发会逐渐减小，同时会伴随着聚合物浓度(液滴黏度)的增大。因而为了制备较小尺寸的双水相Janus液滴，选择低聚合物浓度组成的混合水溶液通常是有利的。如图12(a)所示，对于相对低浓度的共混液滴，如初始组成为1.0 wt% PEG 20 kDa/0.3 wt% DEX 450~650 kDa的单相液滴，其原始直径为2.14 mm，在经内部溶剂分别挥发52、70和75 min并稳定至平衡后，所得的Janus液滴直径分别为1.21、0.74和0.59 mm。而对于具有初始体积相同且更高聚合物浓度组成的液滴，如2.0 wt% PEG 20 kDa/

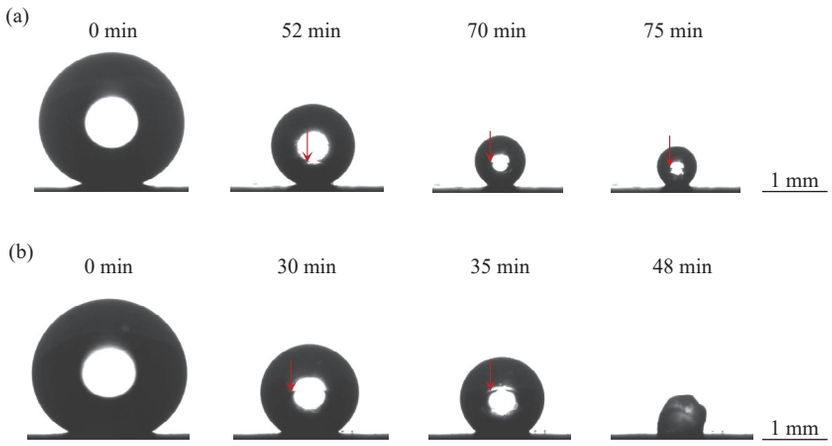

图 12 不同初始组成的共混单相水液滴随溶剂挥发的形貌演变(箭头指示水/水相界面):(a) 1.0 wt% PEG 20 kDa/0.3 wt% DEX 450~650 kDa;(b) 2.0 wt% PEG 20 kDa/1.0 wt% DEX 450~650 kDa

Figure 12 Morphological evolution of blended single-phase aqueous droplets with different initial compositions during solvent evaporation (red arrows indicate the water/water phase interface): (a) 1.0 wt% PEG 20 kDa/0.3 wt% DEX 450–650 kDa; (b) 2.0 wt% PEG 20 kDa/1.0 wt% DEX 450–650 kDa

1.0 wt% DEX 450~650 kDa的单相液滴,经溶剂挥发48 min后得到不规则形貌且表面出现褶皱(图12b)。其原因是初始浓度较高的PEG/DEX单相液滴在相同的溶剂挥发条件下获得的Janus液滴内的聚合物浓度更大,从而导致液滴溶液黏度更大。高黏度会显著抑制液滴内部相分离动力学,使双水相界面重构受阻。此外,对于球形液滴,过高的黏度使其更容易形貌塌陷并成为类固体状态,因而难以形成预期的小尺寸球形Janus结构。因此,为了便于获得小尺寸的双水相Janus液滴,需选择相对低PEG/DEX浓度组合(即相图中远离双节线的均相区)的共混单相液滴。

3 结论

以超疏水基底为辅助,协同控制挥发动力学过程与聚合物溶液热力学分相行为诱导PEG与DEX共混水液滴的相分离,实现了界面曲率(–2.04~2.53 mm^{-1})和Janus平衡值(1.42~10.22)大范围可调的双水相Janus液滴。在超疏水基底(水接触角>157°)的辅助下,利用相图上单相区的PEG/DEX共混水溶液,构建了近球形的PEG/DEX单相液滴。利用溶剂挥发提高液滴内PEG与DEX的浓度,导致二者在水溶液中呈现热力学不相容,从而引发相分离形成乳液微滴,稳定至平衡后形成了Janus结构的液滴。溶剂挥发导致液滴体积以及PEG与DEX的浓度变化,推动液滴内的界面演化以维持最低能量状态。溶剂的持续挥发促使相界面在液滴内的位置逐渐升高,导致Janus平衡值减小且界面曲率增大。调节PEG和DEX的初始质量浓度比和分子量会改变相分离后的两相体积比和界面张力,进一步控制Janus液滴的界面曲率演化。调控溶剂挥发条件一致,提高PEG和DEX的共混质量浓度比导致所获得的Janus液滴内富PEG相和富DEX相的两相界面曲率发生了由负(上凹)向正(上凸)的转变。本研究研究策略为构造具有各种界面几何形态的全水相Janus液滴提供了一种基本方法,有望作为Janus结构材料的绿色制备模板。

参考文献

1 Goodling, A. E.; Nagelberg, S.; Kaehr, B.; Meredith, C. H.; Cheon, S. I.; Saunders, A. P.; Kolle, M.; Zarzar, L. D. Colouration by total internal reflection and interference at microscale concave interfaces. *Nature*, **2019**, 566(7745), 523–527.

2 Nagelberg, S.; Zarzar, L. D.; Nicolas, N.; Subramanian, K.; Kalow, J. A.; Sresht, V.; Blankschtein, D.; Barbastathis, G.; Kreysing, M.; Swager, T. M.; Kolle, M. Reconfigurable and responsive droplet-based compound micro-lenses. *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 14673.

3 Nisisako, T.; Suzuki, H.; Hatsuzawa, T. Biconvex polymer microlenses with tunable imaging properties designed by Janus droplet microfluidics. *Micromachines*, **2015**, 6(10), 1435–1444.

4 Zeininger, L. Responsive Janus droplets as modular sensory layers for the optical detection of bacteria. *Anal*. *Bioanal*. *Chem*., **2023**, 415(21), 5205–5219.

5 Lone, S.; Ahn, J. I.; Kim, M. R.; Lee, H. M.; Kim, S. H.; Lodge, T. P.; Cheong, I. W. Photoresponsive phase separation of a poly(NIPAAm-*co*-SPO-*co*-fluorophore) random copolymer in W/O droplet. *Langmuir*, **2014**, 30(31), 9577–9583.

6 Yuan, H.; Ma, Q. M.; Song, Y.; Tang, M. Y. H.; Chan, Y. K.; Shum, H. C. Phase-separation-induced formation of Janus droplets based on aqueous two-phase systems. *Macromol*. *Chem*. *Phys*., **2017**, 218(2), 1600422.

7 Ge, L. L.; Jin, H. M.; Li, X.; Wei, D.; Guo, R. Batch-scale preparation of reverse Janus emulsions. *Langmuir*, **2019**, 35(9), 3490–3497.

8 Nie, Z. H.; Li, W.; Seo, M.; Xu, S. Q.; Kumacheva, E. Janus and ternary particles generated by microfluidic synthesis: design, synthesis, and self-assembly. *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*., **2006**, 128(29), 9408–9412.

9 Wei, D.; Ge, L. L.; Lu, S. H.; Li, J. J.; Guo, R. Janus particles templated by Janus emulsions and application as a Pickering emulsifier. *Langmuir*, **2017**, 33(23), 5819–5828.

10 Nisisako, T.; Torii, T. Formation of biphasic Janus droplets in a microfabricated channel for the synthesis of shape-controlled polymer microparticles. *Adv*. *Mater*., **2007**, 19(11), 1489–1493.

11 Shah, R. K.; Kim, J. W.; Weitz, D. A. Janus supraparticles by induced phase separation of nanoparticles in droplets. *Adv*. *Mater*., **2009**, 21(19), 1949–1953.

12 Cheng, Q. Y.; Chen, J. Y.; Song, Y. H.; Yu, X.; Guan, C. S.; Wan, C. C.; Tan, X. M.; Huang, C. L. Tunable Janus geometric morphology from aqueous two-phase systems on a superhydrophobic substrate. *J*. *Mater*. *Chem*. *A*, **2023**, 11(8), 4155–4161.

13 Cheng, Q. Y.; Chen, J. Y.; Wan, C. C.; Song, Y. H.; Huang, C. L. Preparation of Janus droplets and hydrogels with controllable morphologies by an aqueous two-phase system on the superamphiphobic surface. *ACS Appl*. *Mater*. *Interfaces*, **2022**, 14(44), 50434–50443.

14 Cheng, Q. Y.; Chen, J. Y.; Cai, W. L.; Yu, X.; Wan, C. C.; Wang, Y. Y.; Xiong, B. J.; Huang, C. L.; Yang, Z. Z. Biomimetic colored coating toward robust display under hostile conditions. *ACS Appl*. *Mater*. *Interfaces*, **2024**, 16(36), 48448–48456.

15 Andrews, B. A.; Asenjo, J. A. Theoretical and experimental evaluation of hydrophobicity of proteins to predict their partitioning behavior in aqueous two phase systems: a review. *Sep*. *Sci*. *Technol*., **2010**, 45(15), 2165–2170.

16 Chao, Y. C.; Shum, H. C. Emerging aqueous two-phase systems: from fundamentals of interfaces to biomedical applications. *Chem*. *Soc*. *Rev*., **2020**, 49(1), 114–142.

17 Keating, C. D. Aqueous phase separation as a possible route to compartmentalization of biological molecules. *Acc*. *Chem*. *Res*., **2012**, 45(12), 2114–2124.

18 Guo, S. S.; Tao, H.; Gao, G.; Mhatre, S.; Lu, Y.; Takagi, A.; Li, J.; Mo, L. H.; Rojas, O. J.; Chu, G. All-aqueous bicontinuous structured liquid crystal emulsion through intraphase trapping of cellulose nanoparticles. *Biomacromolecules*, **2023**, 24(1), 367–376.

19 Good, R. J.; Elbing, E. Generalization of theory for estimation of interfacial energies. *Ind*. *Eng*. *Chem*., **1970**, 62(3), 54–78.

20 Bandyopadhyay, A.; Mondal, J. A. Impact of electrolyte on the structure and orientation of water at air/water-polyethylene glycol polymer interface. *J*. *Chem*. *Phys*., **2024**, 161(17), 174708.

21 Ortiz-Collazos, S.; Gonçalves, Y. M. H.; Horta, B. A. C.; Picciani, P. H. S.; Louro, S. R. W.; Oliveira, O. N.; Pimentel, A. S. Langmuir films and mechanical properties of polyethyleneglycol fatty acid esters at the air-water interface. *Colloids Surf*. *A Physicochem*. *Eng*. *Aspects*, **2016**, 498, 50–57.

22 Teixeira, A. G.; Agarwal, R.; Ko, K. R.; Grant-Burt, J.; Leung, B. M.; Frampton, J. P. Emerging biotechnology applications of aqueous two-phase systems. *Adv*. *Healthc*. *Mater*., **2018**, 7(6), e1701036.

23 Long, M. S.; Keating, C. D. Nanoparticle conjugation increases protein partitioning in aqueous two-phase systems. *Anal*. *Chem*., **2006**, 78(2), 379–386.

24 Guo, W.; Kinghorn, A. B.; Zhang, Y. G.; Li, Q. C.; Poonam, A. D.; Tanner, J. A.; Shum, H. C. Non-associative phase separation in an evaporating droplet as a model for prebiotic compartmentalization. *Nat*. *Commun*., **2021**, 12, 3194.