

УДК 541.64:542.952:547.538.141

БЕЗЭМУЛЬГАТОРНАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ¹

© 2006 г. А. Ю. Меньшикова*, А. Ю. Билибин**, Н. Н. Шевченко**,
Б. М. Шабельс*, Т. Г. Евсеева*, А. Г. Баженова***, А. В. Селькин***

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

***Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 01.11.2005 г.
Принята в печать 16.03.2006 г.

Методом безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации стирола с метакриловой кислотой синтезированы монодисперсные частицы диаметром 230–420 нм. Установлено влияние инициатора, регуляторов цепи, соотношения мономеров, pH среды на дисперсность латексов, распределение карбоксильных групп в полимерных частицах, их набухание и электрофоретическую подвижность. Показано, что эти характеристики полимерных частиц существенны для формирования на их основе совершенных решеток трехмерных фотонных кристаллов.

В течение последнего десятилетия проявляется заметный интерес к монодисперсным полимерным частицам субмикронного размера как к структурным элементам при формировании нового класса пространственно-периодических твердотельных структур, получивших название фотонных кристаллов [1]. Периодичность фотонно-кристаллической решетки, сформированной из монодисперсных сферических частиц диаметром 200–800 нм, находится в диапазоне длины волн видимого света, что дает возможность эффективно управлять его распространением. Методы полимерной химии позволяют получать монодисперсные поверхностно однородные частицы в виде дисперсий в водной или органической среде (латексов) [2–6]. Их плотность существенно ниже, чем у частиц SiO_2 , из которых обычно получают синтетические опалы [7]. Это дает возможность формировать седimentацией полимер-

ные фотонные кристаллы в условиях, близких к равновесным, уменьшая вероятность возникновения напряжений и дефектов в их упорядоченной структуре [8]. В работе [2] нами было исследовано влияние полимерной природы монодисперсных частиц на их способность формировать трехмерные фотонные кристаллы. Наиболее совершенные структуры с гранецентрированной кубической решеткой образовывали частицы латекса сополимера стирола с метакриловой кислотой (МАК). Известно, что изменение диаметра полимерных частиц, из которых сформирован фотонный кристалл, позволяет варьировать его оптические характеристики и, в частности, положение фотонной запрещенной зоны – полосы частот, в пределах которой распространение света внутри фотонного кристалла невозможно [1]. В связи с этим было целесообразно получить серию монодисперсных частиц сополимера стирола с МАК, различающихся диаметром в субмикронном диапазоне, для чего нами была исследована безэмульгаторная эмульсионная сополимеризация этих мономеров и определены факторы, регулирующие диаметр формируемых частиц и позволяющие сузить распределение частиц по размерам (РЧР). На основе полученных таким образом

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Научной программы президиума РАН “Наноструктуры в полимерных системах, перспективных для оптоэлектроники”, Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-33080 и 05-02-17776) и Научной программы Санкт-Петербургского научного центра РАН.

E-mail: asya@hq.macro.ru (Меньшикова Анастасия Юрьевна).

Условия синтеза и свойства полученных латексов

Опыт*, N	Соотношение, мас. %			$[NaOH] \times 10^2$, моль/л	рН	[COOH], мкмоль/м²	d_n , нм	d_m/d_n	σ , %
	Мономер : H ₂ O	МАК : стирол	K ₂ S ₂ O ₈ : H ₂ O						
1	5.5	6.6	0.092	5.6	11.5	2.78	323	1.01080	10.4
2	5.5	6.6	0.092	5.6	11.5	1.49	250	1.00001	0.84
3	5.5	6.6	0.092	4.0	10.7	2.87	251	1.00036	1.76
4	10	3.6	0.167	5.6	11.5	2.15	347	1.00033	1.68
5	10	3.6	0.150	5.6	11.3	3.56	414	1.00100	3.23
6	5.5	6.6	0.092	5.6	11.5	1.74	331	1.00040	2.05
7	5.5	6.6	0.092	5.6	11.6	2.90	310	1.00640	8.01
8	5.5	6.6	0.092	3.9	9.6	1.42	230	1.00010	1.14
9	10	3.6	0.130	5.6	11.4	1.78	260	1.00020	1.58
10	5.5	6.6	0.092	4.3	10.4	3.31	420	1.00540	7.36
11	10	3.6	0.092	5.6	11.4	2.66	343	1.01130	10.6
12	10	3.6	0.092	4.2	10.5	2.43	424	1.00690	8.29
13	10	3.6	0.130	5.6	11.6	2.91	423	1.00710	8.40
14	10	3.6	0.130	4.2	10.5	2.66	314	1.00120	3.48

* В реакционную смесь вводили регуляторы цепи ДДФС (опыты 2–5 и 8–14), ТГК (опыт 6), МЭ (опыт 7) в концентрации 0.115 мол. % по отношению к стиролу.

полимерных микросфер сформированы тонкопленочные трехмерные упорядоченные структуры и исследованы их фотонно-кристаллические свойства.

ТГК, 0.115 мол. % МЭ или 0.14–1.34 мас. % ДДФС по отношению к стиролу. Исходные значения рН реакционной смеси варьировали в диапазоне 9.74–11.50. Состав реакционных смесей представлен в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, МАК, тиогликолевую кислоту (ТГК), меркаптоэтанол (МЭ), ДМФА очищали дистилляцией по стандартным методикам. K₂S₂O₈, KOH, NaNO₂ квалификации х.ч., *n*-нитроанилинов квалификации ч., а также изопропанол, толуол, диоксан квалификации ч.д.а. и фиксаналы растворов HCl и NaOH использовали без дополнительной очистки. Методы синтеза и очистки *o*-диаминодифенилдисульфида (ДДФС) приведены в работе [9].

Радикальную эмульсионную безэмulsionаторную сополимеризацию стирола с 3.6 или 6.6 мас. % МАК проводили под действием инициатора K₂S₂O₈ при 353 ± 1 К. В качестве дисперсионной среды использовали бидистиллизированную воду. Перед смешением компонентов реакционной смеси МАК добавляли в воду, и в стирол в соотношении 1:1 по методике [4]. Концентрацию K₂S₂O₈ по отношению к воде варьировали в пределах 0.092–0.167 мас. %. В реакционную смесь также вводили регуляторы цепи: 0.115 мол. %

Диаметр частиц определяли электронной микроскопией (микроскоп JEM 100 S фирмы "Jeol", Япония). Исходя из диаметра более чем 600 частиц, рассчитывали среднеквадратичную дисперсию σ и коэффициент полидисперсности $k = d_m/d_n$, где d_m и d_n – среднемассовый и среднечисленный диаметры. Изменение диаметра частиц в зависимости от величины рН их водных дисперсий определяли методом светорассеяния [10].

После удаления из латексов водорастворимых примесей последовательным трехкратным центрифугированием и редиспергированием в бидистилляте определяли концентрацию карбоксильных групп на поверхности частиц методом кондуктометрического титрования [10]. Разделение гидрофильной и гидрофобной фракций сополимера осуществляли его переосаждением в этанол из раствора в диоксане. Гидрофильными считали цепи, оставшиеся в растворе. Общее содержание карбоксильных групп в частицах, а также их распределение между гидрофильными и гидрофобными цепями определяли после растворения по-

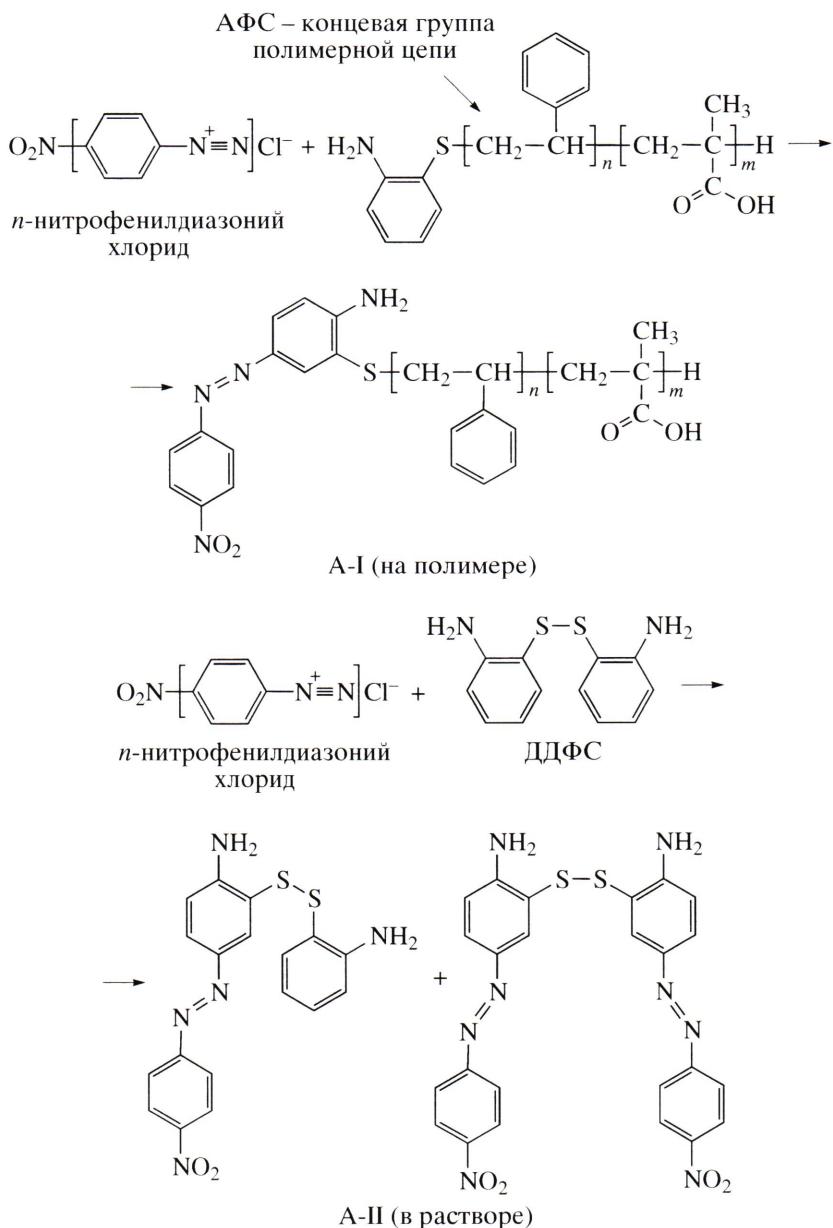
лимерных фракций в смеси толуол–этанол (10:1 по объему) потенциометрическим титрованием раствором KOH в изопропаноле.

ММР сополимеров изучали на микрогелевом хроматографе с лазерным рефрактометрическим детектором с использованием толуола в качестве растворителя. Калибровку приборов ("Waters", США и "Polymer Laboratories Ltd", США) проводили по узкодисперсным ПС-стандартам.

Электрофоретическую подвижность частиц сополимера изучали в диапазоне pH 5.0–10.5 в растворе NaCl (10^{-4} моль/л) стандартным методом микроэлектрофореза. Предварительно ла-

тексы приводили в равновесие с растворами NaCl с заданным значением pH в течение суток.

Реакцию азосочетания аминофенилсульфидной (АФС) группы с диазокатионом – *n*-нитрофенилдиазоний хлоридом, полученным из *n*-нитроанилина по стандартной методике [11], проводили в водных дисперсиях при pH 8.5. Азокрасители, образовавшиеся на поверхности полимерных частиц (A-I) и в растворе (A-II) в результате реакции с ДДФС, разделяли центрифугированием латекса и последующим редиспергированием в бидистилляте. Ниже приведена схема получения азокрасителей.



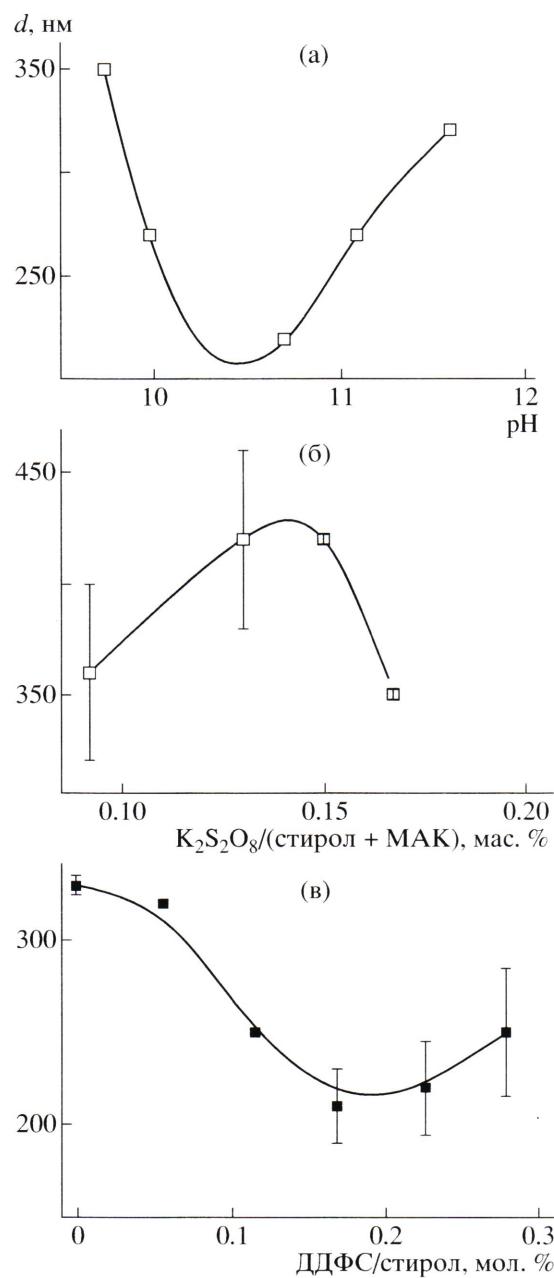


Рис. 1. Зависимости диаметра частиц от pH (а), отношения $K_2S_2O_8$ к смеси мономеров (б) и соотношения ДДФС к стиролу (в). Остальные условия синтеза как в опытах 4 (а, б) и 2 (в).

Водорастворимый А-II очищали от примесей на колонке с катионитом КУ-2-8. Частицы латекса с А-I на поверхности сушили до постоянной массы и затем растворяли в смеси толуола и ДМФА (10:1 по объему). В качестве модельного опыта в этом растворителе проводили также азосочетание катиона *n*-нитрофенилдиазония с исходным ДДФС. Спектры поглощения получен-

ных азокрасителей снимали на спектрофотометре СФ-26.

Из полученных монодисперсных латексов с $\sigma < 2\%$ формировали тонкопленочные трехмерные упорядоченные структуры на стеклянных подложках по методике [2] и изучали их методами оптической спектроскопии и электронной сканирующей микроскопии по методикам, описанным ранее [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описанным выше методом были получены монодисперсные латексы с частицами диаметром 230–420 нм (таблица). Влияние pH реакционной смеси на диаметр частиц было обнаружено только при 3.6 мас. % MAK по отношению к стиролу (рис. 1а). Минимум диаметра частиц при pH 10.5 обусловлен тем, что в этих условиях на их поверхности локализуется максимальное количество ионизованных карбоксильных групп, обеспечивающих эффективную электростатическую стабилизацию. Дальнейшее увеличение pH приводит к возрастанию ионной силы раствора, сжатию диффузной части двойного электрического слоя, связыванию карбоксилат ионов в ионные пары – COO^-Na^+ и агрегации формирующихся частиц до больших размеров.

Инициирование полимеризации персульфатом калия обуславливает присутствие на поверхности частиц наряду с карбоксильными сульфогруппами, которые обеспечивают дополнительную стабилизацию латексов. Вследствие этого концентрация $K_2S_2O_8$ оказывается существенным фактором, влияющим на дисперсность частиц. Так, 0.15 мас. % инициатора к смеси стирола и MAK (3.6 мас. %) при pH 11.5 достаточно для образования монодисперсных частиц диаметром 420 нм (рис. 1б). Повышение концентрации $K_2S_2O_8$ приводит к формированию монодисперсных частиц меньшего размера за счет более эффективной стабилизации ПМЧ (рис. 1б). Напротив, при ее уменьшении образуются полидисперсные латексы. Однако при одновременном снижении pH с 11.5 до 10.5 даже при меньших концентрациях инициатора формируются латексы с достаточно узким РЧР (таблица, опыты 12, 14 по сравнению с опытами 11 и 13).

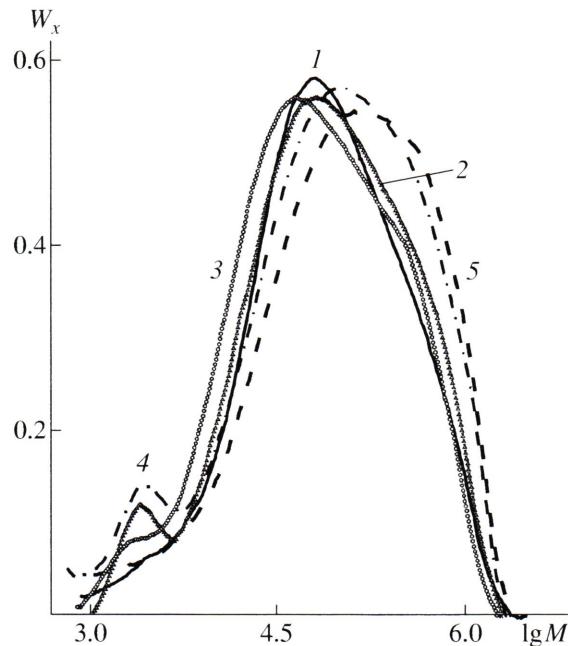


Рис. 2. ММР сополимеров, полученных без регулятора цепи (1), в присутствии 0.058 (2) и 0.115 мол. % ДДФС (3), ТГК (4), МЭ (5). W_x – доля полимерных цепей с молекулярной массой M .

С целью регулирования диаметра формируемых частиц и сужения их РЧР исследовали влияние введения в реакционную смесь регуляторов цепи (таблица, опыты 1 (без регулятора), 2, 6, 7). Было обнаружено, что наименьшие значения σ и коэффициента полидисперсности достигаются при введении в реакционную систему гидрофобного ДДФС (опыт 2), а также гидрофильной и ионогенной ТГК (опыт 6). Напротив, в присутствии МЭ (опыт 7), содержащего гидрофильную, но неионогенную гидроксигруппу, РЧР мало изменяется по сравнению с латексом, полученным без использования регуляторов цепи. Исследование ММР полимера в частицах показало, что в случае использования ДДФС и ТГК возрастает доля цепей с ММ в диапазоне 10^3 – 10^4 (рис. 2). В качестве полимерных ПАВ такие олигомерные цепи с концевыми амино- или карбоксильными группами могут способствовать стабилизации формирующихся частиц и обеспечивать тем самым сужение РЧР. Можно было предполагать, что на начальной стадии полимеризации ДДФС способен также играть роль гидрофобной добавки [12], ускоряя образование ПМЧ. Это приводило как к уменьшению размеров частиц, так и к исключительно узкому РЧР (рис. 1в, таблица). Однако при соотношении ДДФС:стирол > 0.115 мол. %

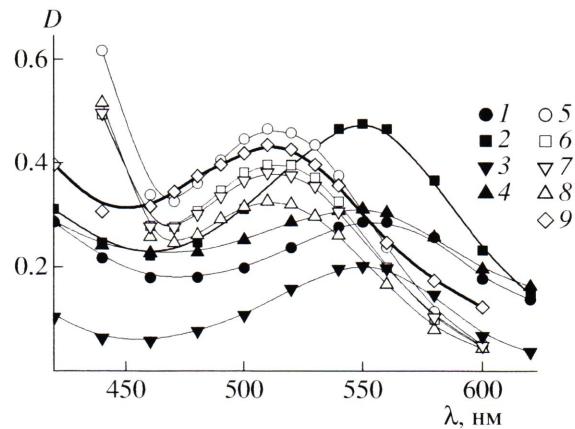


Рис. 3. Спектры поглощения азокрасителей A-I (темные точки) и A-II (светлые), полученных реакцией азосочетания с латексами из опытов 2 (1, 5), 3 (2, 6), 4 (3, 7), 5 (4, 8) и исходным ДДФС (9). $\lambda_{\text{max}} = 550$ (1–4) и 510 нм (5–9).

РЧР латексов вновь уширялось, происходило ингибирование радикальной полимеризации, а при 0.34 мол.% ДДФС по отношению к стиролу латекс вообще не образовывался.

Для уточнения механизма влияния ДДФС на РЧР была проведена реакция азосочетания с участием латексов, полученных в присутствии ДДФС (таблица, опыты 2–5), в результате которой происходило окрашивание как самих латексных частиц, так и дисперсионной среды. Это свидетельствует о том, что часть ароматических аминогрупп и образующийся на их основе азокраситель связаны с поверхностью латексных частиц, локализуясь на концах полимерных цепей (азокраситель A-I). Максимум спектра поглощения A-I был сдвинут на 40 нм в длинноволновую область по сравнению со спектрами водорастворимых азокрасителей A-II и азокрасителя, полученного реакцией *n*-нитрофенилдиазония с исходным ДДФС (рис. 3), что может быть обусловлено влиянием полимерной цепи. В водный раствор мог переходить азокраситель A-II, образовавшийся при реакции катиона *n*-нитрофенилдиазония с молекулами ДДФС, которые не распались в процессе полимеризации и удерживались на поверхности частиц за счет гидрофобного взаимодействия. На низкомолекулярную природу A-II указывало и то, что он практически не снижал поверхностное натяжение воды в диапазоне концентраций 3–7 г/л. По расчету, произведенному на основании спектров поглощения синтезиро-

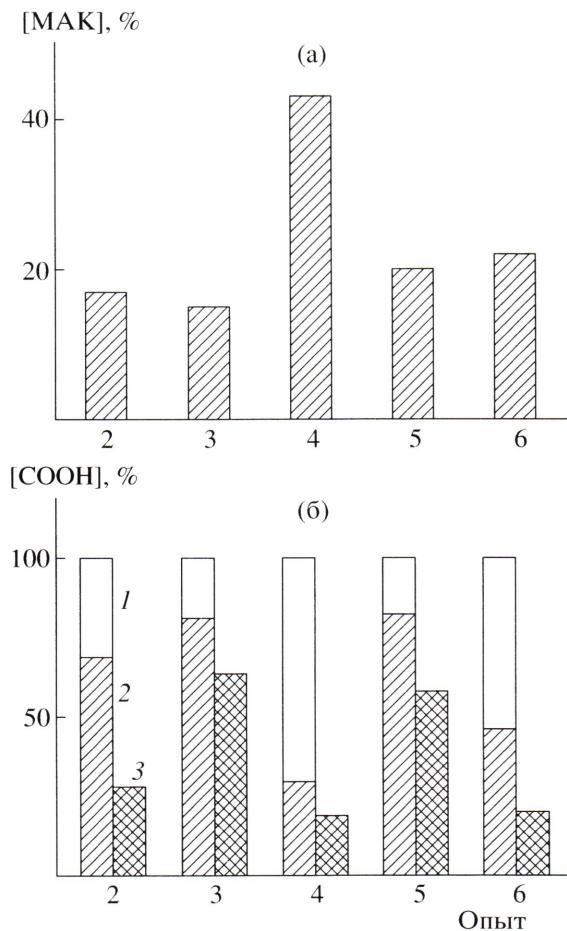


Рис. 4. Доля звеньев МАК в полимерных частицах от ее содержания в реакционной смеси в опытах 2–6 (а), а также доля групп СООН в гидрофильных (1) и гидрофобных (2) цепях, в том числе на поверхности частиц (3) от их общего содержания в частицах латексов, полученных в тех же опытах (б).

ванных азокрасителей, на поверхности полимерных частиц (опыты 2–5) находится от 10 до 40% химически связанных аминофенилсульфидных групп от исходной концентрации ДДФС. Их существенная доля, очевидно, входит в состав олигомерных ПАВ, образующихся в начале полимеризации, что подтверждается данными по ММР (рис. 2). Таким образом, влияние ДДФС на РЧР латексов обусловлено как его гидрофобными свойствами, так участием в образовании олигомерных ПАВ.

Известно, что значительное влияние на РЧР латексов исследуемых сополимеров оказывают условия полимеризации. Так, в работе [4] было показано, что введение МАК в обе фазы реакционной смеси в соотношении, соответствующем

коэффициенту распределения между водой и стиролом, способствует сужению РЧР, поскольку снижает вероятность микроэмульгирования на границе раздела фаз и образования частиц не только через стадию формирования ПМЧ, но и из капель микроэмulsionии. Сужению РЧР может способствовать и некоторое уменьшение концентрации МАК, поскольку при этом снижается вероятность ее полимеризации в водной фазе. Поэтому мы использовали меньшее соотношение МАК к воде (0.38–0.39 мас. %), чем в работе [4]. В условиях, когда соотношение МАК к стиролу составляло 3.6 мас. %, имела место экстремальная зависимость диаметра частиц от pH (рис. 1а), наблюдавшаяся нами ранее и при синтезе карбоксилированных латексов ПС с использованием карбоксилсодержащего азинициатора [3]. При повышении содержания МАК в реакционной смеси до 6.6 мас. % возрастает доля водорастворимой фракции сополимера, которая также вносит вклад в стабилизацию формирующихся частиц. Электростатический фактор играет в таких условиях второстепенную роль, поэтому в широком диапазоне pH образуются монодисперсные частицы диаметром 230–250 нм (таблица, опыты 2, 3, 8).

Доля звеньев МАК, вошедших в состав латексных частиц, и характер их распределения в частицах также зависят от условий синтеза (рис. 3). Так, анализ опытов 2–6 показал, что в состав латексных частиц входит 15–45% МАК от ее исходного содержания в реакционной смеси (рис. 4а). Остальная часть МАК в составе водорастворимых олигомеров и сополимеров может отмываться при очистке латекса от водорастворимых примесей. При этом самое низкое содержание звеньев МАК в частицах достигается при большей исходной концентрации этого водорастворимого сомономера (таблица, опыты 2, 3). Оказалось также, что условия синтеза существенно влияют на распределение звеньев МАК в полимерных частицах (рис. 4б). Так, при уменьшении pH с 11.5 до 10.5 примерно вдвое возрастает поверхностная концентрация карбоксильных групп (опыты 2 и 3), причем в обоих случаях они содержатся в основном в гидрофобных цепях. Концентрация карбоксильных групп в гидрофильных цепях резко повышается при увеличении концентрации МАК по отношению к стиролу, либо при введении в качестве регулятора цепи ТГК (опыты 4 и

6), при этом на поверхности их локализовано менее 25%. При соотношении 3.6 мас. % МАК к стиролу, снижение концентрации водорастворимого инициатора (опыты 4 и 5) способствует сдвигу основной зоны полимеризации в ПМЧ, формированию гидрофобных цепей сополимера и значительно увеличивает концентрацию карбоксильных групп на поверхности частиц, что необходимо для их электростатической стабилизации.

Распределение МАК в частицах существенно не только для стабилизации латекса в процессе синтеза и получения частиц заданного размера с узким РЧР, но способно также влиять на степень совершенства формируемой из этих частиц решетки фотонных кристаллов. Методом светорассеяния показано, что в случае, когда значительная доля гидрофильных цепей, содержащих звенья МАК, находится в объеме полимерной матрицы, при повышении pH водной дисперсии возможно существенное увеличение диаметра частиц (рис. 5, опыт 4). Это вызывает также рост электрофоретической подвижности в щелочной области pH. Поверхность латекса, полученного при синтезе с ТГК (рис. 5, опыт 6), является наиболее лабильной. Большое количество полимерных цепей с распределенными по ее длине и концевыми карбоксильными группами приводит к заметному возрастанию электрофоретической подвижности частиц с увеличением pH в результате набухания поверхностного слоя и выдвижения карбоксилат ионов к границе скольжения фаз. Напротив, частицы латекса, в которых основная часть карбоксильных групп находится в гидрофобных цепях (опыт 2), мало изменяют свой объем и электрофоретическую подвижность даже в сильно щелочной области. Это обеспечивает равномерные набухание и усадку их поверхностного слоя в процессе формирования из них трехмерных упорядоченных структур с последующим испарением дисперсионной среды и способствует сохранению совершенной гранецентрированной кубической решетки на большом протяжении внутри образца, как было показано нами ранее [2].

На основе полученной серии частиц сополимера с узким РЧР в субмикронном диапазоне были сформированы тонкопленочные упорядоченные структуры, что подтверждено методами электронной и атомно-силовой микроскопии (рис. 6).

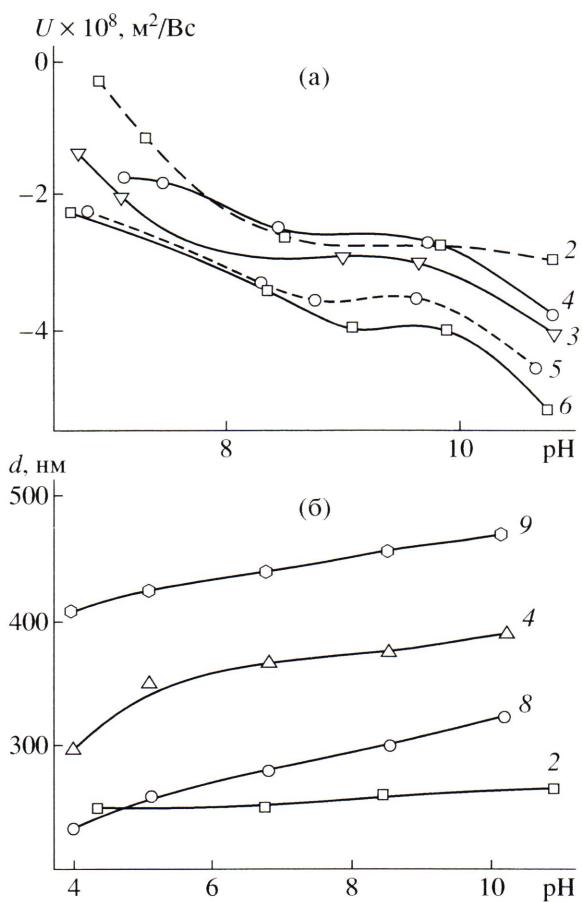


Рис. 5. Влияние pH дисперсионной среды на электрофоретическую подвижность частиц (а) и на диаметр частиц (б). Цифры у кривых соответствуют номерам опытов в таблице.

Исследование их фотонно-кристаллических свойств (рис. 7) показало, что в спектрах отражения всех пленок при наклонном падении света наблюдается ярко выраженный пик, обусловленный брэгговской дифракцией электромагнитных волн на крупномасштабной периодической решетке, что свидетельствует о самоорганизации частиц сополимера в такую решетку. Диаметр частиц существенно влияет на положение фотонной запрещенной зоны полученных трехмерных полимерных фотонных кристаллов, что позволяет этим путем варьировать их оптические характеристики. Исследование фотонно-кристаллических свойств тонких пленок, сформированных из латексных частиц, показало перспективность их использования в качестве модельных объектов при изучении взаимодействия света с решеткой трехмерных фотонных кристаллов [13]. В частности, на основе экспериментальных данных по

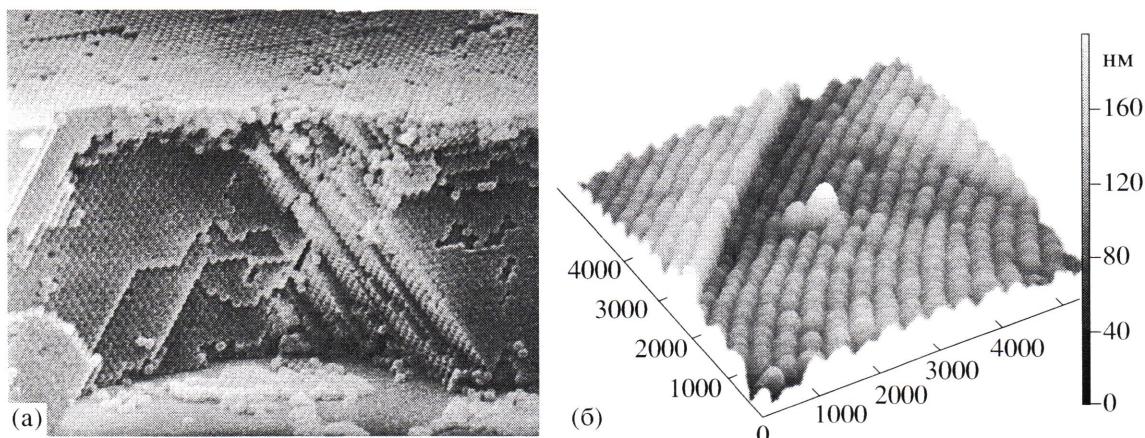


Рис. 6. Фотографии тонких пленок, сформированных из этанольных дисперсий частиц латекса из опыта 2, полученные методами электронной (а) и атомно-силовой микроскопии (б).

фотонно-кристаллическим свойствам наиболее совершенных тонкопленочных структур, сформированных из частиц латекса (опыт 2), была подтверждена теоретическая модель, описывающая особенности распространения фотонов в крупномасштабной (порядка длины волны света) периодической решетке [14].

Таким образом, найдены условия синтеза монодисперсных полимерных микросфер заданного размера с определенной структурой поверхности при сополимеризации стирола с МАК. Показано влияние условий синтеза на распределение карбоксильных групп между поверхностью и

объемом формируемых частиц, содержанием в них гидрофильных и гидрофобных цепей сополимера, а также на их электрофоретическую подвижность и набухание в зависимости от pH. На основе полученных частиц сформированы трехмерные упорядоченные структуры, демонстрирующие фотонно-кристаллические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krauss T.F., De La Rue R.M. // Progress in Quantum Electronics. 1999. V. 23. P. 51.
2. Меньшикова А.Ю., Шабельс Б.М., Евсеева Т.Г., Шевченко Н.Н., Билибин А.Ю. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 161.
3. Лишанский И.С., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Комаровская Э.Э., Шубин В.Е., Сахарова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 413.
4. Латиф А.Дж., Малюкова Е.Б., Грицкова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 742.
5. Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Марков А.Г., Чалых А.Е., Аль-Хаварин Д. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 4. С. 710.
6. Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Лобанов А.Н., Станишевский Я.М., Ожеховски А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1887.
7. Velev O.D., Kaler E.W. // Adv. Mater. 2000. № 12. P. 531.
8. Wang P.H., Pan C.-Y. // Colloid Polym. Sci. 2002. V. 280. P. 152.

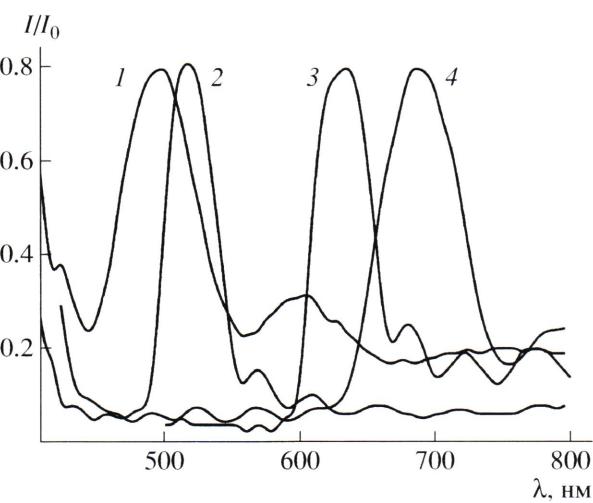


Рис. 7. Спектры отражения тонких пленок, сформированных из монодисперсных частиц сополимера диаметром 230 (1), 250 (2), 331 (3) и 414 нм (4) $\theta = 21^\circ$.

9. Шабельс Б.М., Рудковская Г.Д., Власов Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 278.
10. Нейман Р. Э. Практикум по коллоидной химии латексов и ПАВ. М.: Высшая школа, 1972.
11. Голодников Г.В., Мандельштам Т.В. Практикум по органическому синтезу. Л.: ЛГУ, 1976.
12. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980.
13. Селькин А.В., Билибин А.Ю., Меньшикова А.Ю., Шевченко Н.Н., Пацков Ю.А., Баженова А.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. № 8. С. 1111.
14. Sel'kin A.V. // Abstrs. 12-th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". St-Petersburg, 2004. P. 111.

Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene with Methacrylic Acid as a Method of Preparing Building Blocks for Photonic Crystals

A. Yu. Men'shikova^a, A. Yu. Bilibin^b, N. N. Shevchenko^b, B. M. Shabsel's^a, T. G. Evseeva^a, A. G. Bazhenova^c, and A. V. Sel'kin^c

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

^b Faculty of Chemistry, St. Petersburg State University,
Universitetskii pr. 26, St. Petersburg, 198504 Russia

^c Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

e-mail: asya@hq.macro.ru

Abstract—Monodisperse particles with diameters from 230 to 420 nm have been synthesized by the emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene with methacrylic acid. It has been shown that an initiator, chain regulators, comonomer ratio, and pH of a medium influence the dispersity of latexes, the distribution of carboxyl groups in polymer particles, as well as their swelling behavior and electrophoretic mobility. These characteristics of polymer particles are substantial for designing perfect lattices of three-dimensional photonic crystals on their basis.