

УДК 541.64+541.18

# Монодисперсные полимерные частицы с ковалентно присоединенными хромофорными группировками как структурные элементы фотонных кристаллов

А.В. Якиманский<sup>1</sup>, А.Ю. Меньшикова<sup>1</sup>, Т.Г. Евсеева<sup>1</sup>, Н.Н. Шевченко<sup>1,2</sup>, А.Ю. Билибин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. С.-Петербург, Большой пр., 31

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, 198504, г. С.-Петербург, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 07.08.2006

Принята в печать 04.10.2006

Методами дисперсионной и безэмульгаторной эмульсионной радикальной сополимеризации стирола и трет-бутилоксикарбонил-4-аминостирола с последующим снятием трет-бутилоксикарбонильной защиты получены монодисперсные латексные частицы, содержащие на поверхности реакционно-способные аминогруппы. Переход от дисперсионной к безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации позволяет уменьшить диаметр частиц с 2 мкм до субмикронного размера, который необходим для использования их в качестве структурных элементов фотонных кристаллов. Этим методом также получены частицы типа ядро/оболочка с использованием в качестве затравочных ядер монодисперсных частиц сополимеров стирола с метакриловой кислотой или N-винилформамидом. Показано, что присутствие N-винилформамида в реакционной смеси позволяет сузить распределение частиц по размерам и повысить устойчивость латекса при последующей модификации его ароматических аминогрупп с образованием ковалентно присоединенных хромофорных группировок. Разработаны методики ковалентной модификации поверхности полученных латексов β-нафтолом и кислотным хромом синим, которые могут быть применены и для ряда других промышленных и синтетических красителей и люминофоров. На основе монодисперсных хромофорсодержащих латексных частиц получены пленки, в спектре отражения которых имеется пик фотонной запрещенной зоны, свидетельствующий об их трехмерной упорядоченной фотонно-кристаллической структуре. Таким образом, показана возможность получения функционализированных полимерных частиц для использования в оптоэлектронике и фотонике в качестве структурных элементов фотонных кристаллов.

## MONODISPERSE POLYMERIC PARTICLES WITH COVALENTLY ATTACHED CHROMOPHORE GROUPS AS STRUCTURAL ELEMENTS OF PHOTONIC CRYSTALS

Monodisperse latex particles containing reactive amino groups on the surface were obtained by dispersion or emulsion radical copolymerization of styrene and t-butyl-oxycarbonyl-protected 4-aminostyrene with the subsequent deprotection. The transition from dispersion to emulsifier-free emulsion copolymerization allows reducing particle diameters from 2 μm to a submicron size needed for their application as structural elements of photonic crystals. This method was also applied for preparation of core/shell particles using monodisperse particles of styrene copolymers with methacrylic acid or N-vinylformamide as the cores. The presence of N-vinylformamide in the reaction mixture was shown to allow narrowing particle size distributions and increasing latex stability under the subsequent modification of aromatic amino groups, forming covalently attached chromophores. The techniques for covalent binding of β-naphthol and acidic chrome dark blue onto the surface of obtained latex particles were developed. The approach can also be applied for a number of other industrial and synthetic dyes and luminophores. Films based on the monodisperse chromophore-containing latex particles displayed the photonic band gap peaks in their reflection spectra, proving their three-dimensional ordered photonic crystalline structure. Thus, the opportunity of preparation of functional polymeric particles to be applied as structural elements of photonic crystals in optoelectronics and photonics was demonstrated.

**Ф**отонные кристаллы представляют собой новый класс материалов, перспективных как для исследования новых фундаментальных явлений в квантовой и нелинейной оптике, так и для создания новых приборов квантовой электроники и телекоммуникационной индустрии [1–5]. В решетке фотонного кристалла диэлектрическая проницаемость модулируется с периодом порядка длины волны света. Это обуславливает существование фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ), энергетической области, в пределах которой распространение света внутри кристалла подавлено [1, 2]. Особый интерес представляют трехмерные фотонные кристаллы, которые позволяют обеспечить высокую плотность структурных элементов. В качестве перспективных материалов для получения необходимых фотонно-кристаллических свойств обычно рассматривают композиты на основе синтетических опалов со структурой гранецентрированной кубической решетки, образованной плотно упакованными шарами аморфного  $\text{SiO}_2$  субмикронного диаметра [6–9]. Однако организация их в совершенную трехмерную решетку представляет серьезные технологические трудности. Высокая плотность  $\text{SiO}_2$  приводит к седиментации частиц, возникновению напряжений и образованию дефектов в упорядоченной структуре. В результате синтетические опалы имеют полидоменную структуру с размерами доменов 30–100 мкм. Кроме того, поверхностная неоднородность микросфер аморфного  $\text{SiO}_2$ , образующихся при агрегации частиц нанометрового размера, приводит к существенному возрастанию диффузного рассеяния электромагнитной волны на границе раздела фаз и подавлению фотонно-кристаллических эффектов [9]. Напротив, монодисперсные полимерные частицы заданного субмикронного размера сравнительно легко получить методами эмульсионной или дисперсионной полимеризации [10–16]. Такие частицы имеют меньшую плотность, чем неорганические материалы. Они поверхностно однородны и способны к самоорганизации в упорядоченные трехмерные структуры. Все это определяет перспективность их применения в качестве структурных элементов фотонных кристаллов. Ранее нами было показано, что самоорганизация монодисперсных полимерных частиц действительно приводит к формированию трехмерных упорядоченных пленочных структур высокой степени совершенства [15–17]. При наклонном падении света в спектрах отражения этих структур наблюдался ярко выраженный пик ФЗЗ, обусловленный брэгговской дифракцией электромагнитных волн на крупномасштабной периодической решетке. Использование этих структур в качестве модельных объектов позволило изучить особенности взаимодействия света с решеткой трехмерных фотонных кристаллов и экспериментально подтвердить теоретическую модель, описывающую эти особенности [17]. Кроме того, было показано, что оптические свойства полимерных фотонных кристаллов, и в первую очередь — положение и ширину их ФЗЗ, легко варьировать, изменяя диаметр частиц и природу полимерной

основы [15, 16]. Для тонкой регулировки оптических характеристик фотонных кристаллов целесообразно также встраивание в их структуру люминесцирующих хромофоров с длиной волны испускаемого света в области ФЗЗ. В работе [18] вещества, содержащие такие люминесцирующие группировки, вводили непосредственно в реакционную смесь в процессе получения полимерных частиц методом эмульсионной полимеризации. Однако это уширяло распределение формируемых частиц по размерам и снижало степень структурного совершенства фотонных кристаллов на их основе. Инфильтрация водных или спиртовых растворов хромофоров в поровое пространство заранее полученных полимерных фотонных кристаллов также может привести к искажению их трехмерной упорядоченной структуры. Кроме того, оба эти подхода не обеспечивают ковалентного связывания хромофоров с полимерной матрицей. В результате под действием возбуждающего люминесценцию внешнего облучения происходит диффузия хромофорсодержащих веществ и необратимое перераспределение их между объемом и поверхностным слоем частиц, что нарушает стабильность оптических характеристик фотонного кристалла. В связи с этим целью данной работы является получение структурных элементов фотонных кристаллов на основе монодисперсных полимерных частиц с ковалентно связанными хромофорными группировками.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол (Ст), метакриловую кислоту (МАК), 4-аминостирол (АмСт), N-винилформамид (ВФА), тиогликолевую кислоту (ТГК), диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) очищали дистилляцией по стандартным методикам. Во всех опытах использовали бидистиллированную воду. Методы синтеза и очистки о-диаминодифенилдисульфида (АФС) приведены в работе [19].

Известно, что радикальная полимеризация АмСт или его сополимеризация со стиролом дает полимеры очень низкой молекулярной массы с весьма небольшим выходом, поскольку электронодонорное влияние аминогруппы на сопряженную с ней винильную группу препятствует взаимодействию последней со свободными радикалами [20]. В связи с этим перед проведением полимеризации аминогруппу АмСт защищали с использованием ди-трет-бутил-дикарбоната, получая трет-бутил-оксикарбонильное (ВОС) производное (ВОС-АмСт) по стандартной методике [21].

Все полимеризационные процессы проводили в установке, состоящей из трехгорлой колбы с обратным холодильником, термометром и механической мешалкой в атмосфере аргона. В *табл. 1* представлены условия дисперсионной (*опыт А1*) и эмульсионной безэмульгаторной (*опыты А2, А3*) сополимеризации стирола с ВОС-АмСт (90 : 10 мас. %). В дисперсионном процессе использовали поливинилпирролидон (ПВП) медицинский, отечественного производства с молекулярной

**ТАБЛИЦА 1** | Условия синтеза частиц сополимера стирола с ВОС-4-аминостиролом (10 мас.%)

Опыт	Условия синтеза					D, нм
	Мономеры/среда мас.%	Инициатор/ мономер, мас.%	Дисперсионная среда	pH <sub>0</sub>	T, °C	
A1	10	ДИНИЗ – 2.0	Изопропанол/вода (25 об.%) 0.83 мас.% ПВП	–	70	2000
A2	5.3	АИП – 0.56	Вода	3.40	90	140
A3	5.6	АИП – 2.80	вода/этанол (20 об.%)	5.94	70	220

**ТАБЛИЦА 2** | Условия синтеза частиц типа ядро/оболочка на основе сополимеров стирола и ВОС-4-аминостирола

Опыт	Условия синтеза ядра*			Условия синтеза оболочки		pH <sub>0</sub>	D, нм
	Мономеры мас.%	Регулятор цепи / Ст, мол.%	Инициатор / мономеры, мас.%	Мономеры / полимер ядра, мас.%	Инициатор / мономеры, мас.%		
B1	Ст + МАК 100 : 3.6	ТГК–0.162	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 1.67	(Ст+ВОС-АмСт) 56	0.15	11.6	470–500
B2	Ст + ВФА 100 : 3.6	АФС–0.115	АИП 2.00	(Ст+ВОС-АмСт) 50	–	6.5	200

\*Температура синтеза 65°C, 0.5 мас.% ДМЕГ к мономерам, 5.5 мас.% мономеров к воде.

массой 35000±5000 (ОАО «Фармакон», С.-Петербург) в качестве стерического стабилизатора и динитрил азодизомасляной кислоты (ДИНИЗ) в качестве инициатора. В эмульсионном процессе в качестве инициатора использовали дихлорид 2-азобис[2-(имидазинил-2)пропан]а (АИП). В табл. 2 представлены условия синтеза частиц типа ядро/оболочка. Ядро формировали радикальной безэмульгаторной эмульсионной сополимеризацией стирола с гидрофильными сомономерами МАК или ВФА, в присутствии регуляторов цепи ТГК или АФС, что, как показано нами ранее, способствует сужению распределения частиц по размерам [16]. На второй стадии процесса в реакционную смесь добавляли смесь стирола с ВОС-АмСт (90:10 мас.%). В мономерные смеси вводили 0.5 мас.% ДМЭГ в качестве сшивающего агента, чтобы препятствовать перераспределению полимерных цепей и связанных с ними функциональных групп между поверхностным слоем и объемом частиц.

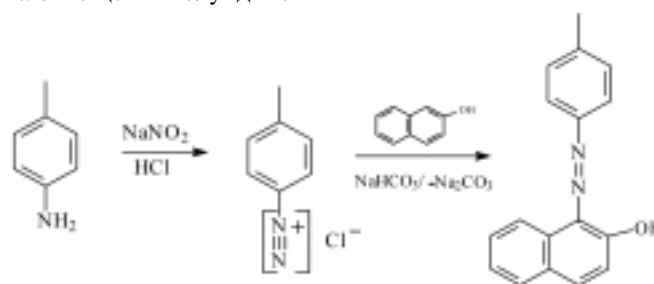
После центрифугирования и декантации супернатанта полученные полимерные частицы промывали бидистиллятом последовательным трехкратным редиспергированием и центрифугированием. Диаметр латексных частиц определяли с помощью электронной микроскопии (микроскоп JEM 100 S фирмы JEOL, Япония).

Снятие ВОС-защиты с аминогрупп на поверхности латексных частиц А3 и В2 проводили в водной среде. При 50°C и перемешивании в течение 2 часов к 30 мл латекса прикапывали 30 мл 2 N HCl. Затем pH латекса доводили до 7.5 добавлением 0.01 N раствора NaOH и трехкратно промывали частицы бидистиллятом.

Методом кондуктометрического титрования [22] была определена концентрация аминогрупп на поверхности частиц. Электрофоретическую подвижность латексных частиц изучали в диапазоне pH 3.0–10.5 в растворах NaCl 10<sup>-3</sup> и 10<sup>-2</sup> моль/л стандартным методом микроэлектрофореза. Предварительно латексы

приводили в равновесие с растворами NaCl с заданным значением pH в течение суток. Расчет ζ-потенциала поверхности частиц проводили по уравнению Смолуховского [23].

Реакцию азосочетания диазокатиона, полученного на поверхности частиц В2 по стандартной методике [24], с β-нафтолом проводили в водных дисперсиях при pH 8.5. Через час модифицированный латекс трижды промывали бидистиллятом. Для получения полимера в сухом виде латекс высушивали при 50°C. Для оценки коэффициента экстинкции азохромофорного фрагмента без учета влияния на него полимерной цепи по той же методике получали модельное соединение 1-(4-метилфенилазо)-2-нафтол, используя для синтеза диазосоставляющей 4-толуидин:



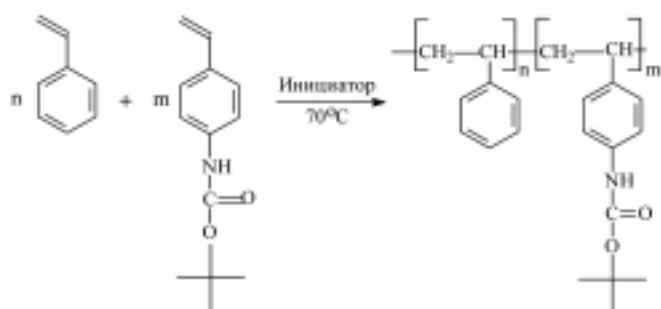
Спектры поглощения полученных азокрасителей снимали на спектрофотометре Specord M-40.

Из частиц монодисперсного латекса В2 на стеклянных подложках формировали тонкопленочные трехмерные упорядоченные структуры по методике, приведенной в работе [15], и изучали их методами оптической спектроскопии, описанными ранее [15].

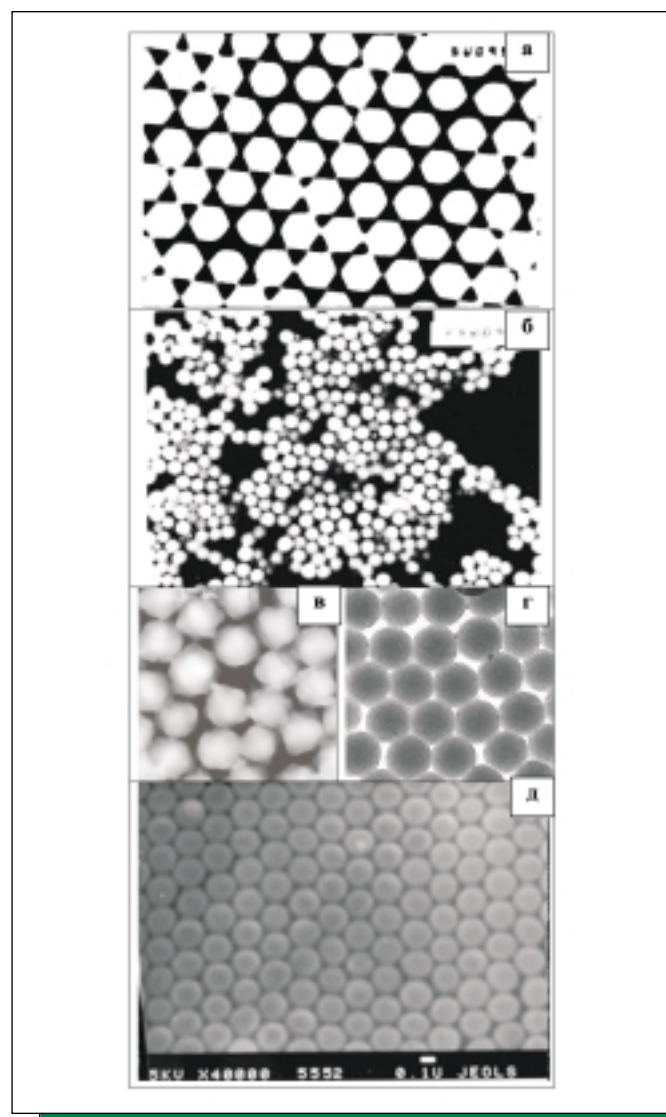
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью получения полимерных частиц с ковалентно присоединенными хромофорными группировками в

процессе сополимеризации использовали в качестве функционального сомономера ВОС-АмСт:



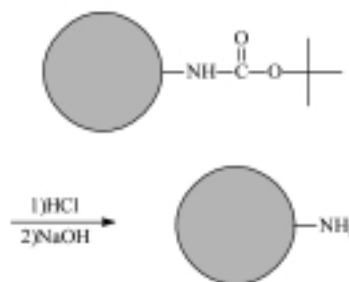
После снятия ВОС-защиты в поверхностном слое частиц были получены реакционно-способные ароматические аминогруппы, что позволило провести затем их модификацию с образованием хромофорных группировок.



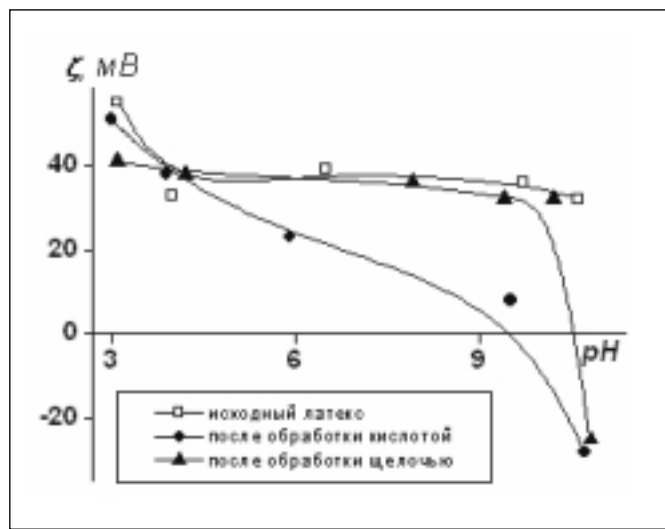
**РИСУНОК 1** | Электронные микрофотографии частиц латексов, содержащих звенья 4-аминостирола А1 (а), А3 (б), В1 (в), В2 (г), а также тонкой пленки, сформированной из частиц латекса В2, модифицированного хромофорными группировками путем взаимодействия между ароматическим амином и атомом хлора КХС (д) — вид сверху.

Апробация метода дисперсионной полимеризации, предложенного для сополимеризации стирола и АмСт в [20], показала, что он позволил сформировать монодисперсные частицы диаметром 2 мкм (табл. 1, опыт А1, рис. 1 а), тогда как авторы методики получили частицы вдвое меньшего диаметра. Однако для создания фотонных кристаллов требуется размер частиц 200—500 нм. Поэтому для получения сополимерных частиц субмикронного диаметра применили метод безэмульгаторной эмульсионной полимеризации под действием АИП как катионного азоинициатора. Для создания на поверхности частиц положительного заряда, обусловленного протонированием имидазолиновых групп и обеспечивающего агрегативную устойчивость латекса, полимеризацию проводили в кислой среде. Это, наряду с высокой температурой синтеза, вызвало частичное снятие ВОС защиты с функционального сомономера, привело к торможению полимеризационного процесса и низкому выходу целевого продукта (табл. 1, опыт А2). Снижение температуры с 90 до 70°C, уменьшение концентрации кислоты в реакционной среде, а также введение в нее 20 об. % этанола снизило вероятность гидролиза с образованием свободного АмСт, что позволило провести сополимеризацию с конверсией более 90% и получить латексные частицы диаметром около 220 нм (табл. 1, опыт А3, рис. 1 б). Сопоставление ЯМР <sup>1</sup>H спектров (δ, м.д.), полученных в CDCl<sub>3</sub> для ВОС-АмСт (1.52 (с) — 9H (-CH<sub>3</sub>), 5.15 (дд) — 1H (=CH<sub>2</sub>), 5.64 (дд) — 1H (=CH<sub>2</sub>), 6.51 (с) — 1H (-NH), 6.65 (дд) — 1H (=CH-), 7.33 (с) — 4H (H<sub>ар</sub>)) и сополимера в частицах А3 (1.55 (с) — 9H (-CH<sub>3</sub>), 1.0—2.2 (шир.) — 3H (-CH<sub>2</sub>-CH-), 6.2—7.2 (шир.) — (H<sub>ар</sub> и NH)), позволило по интенсивности сигнала протонов ВОС-группировки (1.55—1.52 м.д.) оценить содержание в сополимере звеньев функционального сомономера (10—12 мас.%).

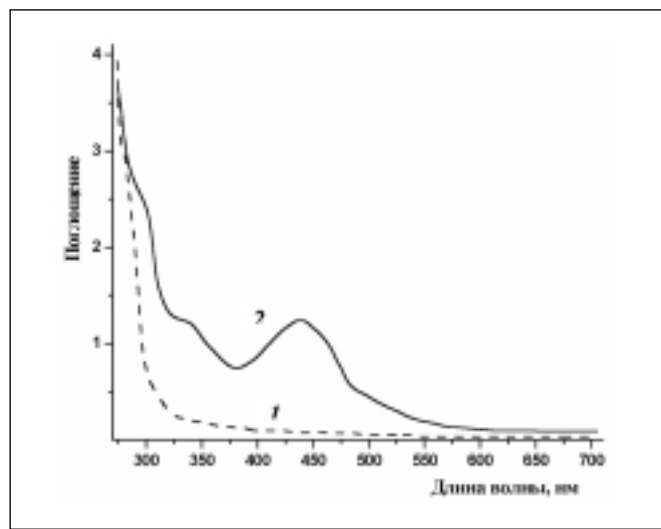
Снятие ВОС-защиты с аминогрупп латекса А3 осуществили не трифторуксусной кислотой в хлористом метиле, как предложено в [21], а раствором HCl в водной среде. Это позволило сохранить агрегативную устойчивость латекса. В результате были получены сополимерные частицы, содержащие протонированные аминогруппы. Для перевода их в основное состояние латекс обрабатывали слабым раствором NaOH до pH 8.5:



Удельная концентрация свободных аминогрупп на поверхности частиц латекса А3, определенная методом кондуктометрического титрования, составила  $7.4 \cdot 10^{-5}$  моль/г, что соответствует 16 мас.% звеньев АмСт от за-



**РИСУНОК 2** | Влияние pH на  $\zeta$ -потенциал частиц латекса АЗ (табл. 2) в зависимости от условий обработки. Фоновый электролит NaCl  $10^{-3}$  моль/л.

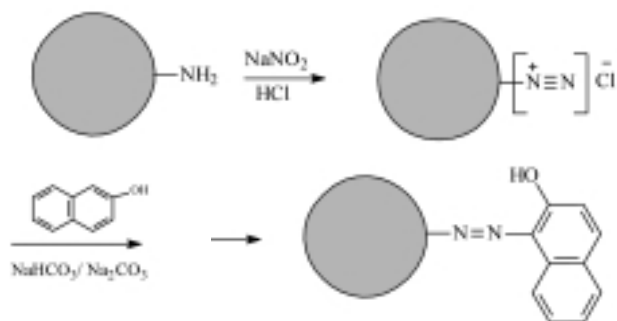


**РИСУНОК 3** | Спектры поглощения пленок сополимера, полученного в опыте В2 (табл. 2), до (1) и после (2) проведения реакции азосочетания с  $\beta$ -нафтолом.

грузки в реакционную смесь. Следовательно, более 80 мас.% функционального сомономера находится в объеме латексных частиц и недоступно для титрования и последующей химической модификации с образованием оптически активных лигандов. Расчет поверхностной концентрации аминогрупп, исходя из диаметра частиц 220 нм, дал величину  $2.9 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>. Она попадает в типичный интервал концентрации функциональных групп в поверхностном слое частиц [16].

Зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц латекса АЗ от pH (рис. 2) демонстрируют инверсию знака поверхностного заряда в интервале pH 9.5–10.5 после снятия ВОС-защиты. Это свидетельствует о том, что кроме свободных аминогрупп на поверхности частиц появляются и карбоксильные группы в результате гидролиза имидазолиновых групп остатков инициатора.

После снятия ВОС-защиты с аминогрупп их использовали для получения ковалентно присоединенного хромофорного азосоединения в реакции азосочетания с  $\beta$ -нафтолом:



Полученный сополимер может демонстрировать фотохромные свойства, обусловленные обратимой фото-реакцией транс-цис-изомеризации  $-N=N-$  связи.

Анализ спектров модифицированного  $\beta$ -нафтолом сополимера АЗ (рис. 3, кривая 2) и модельного соединения, 1-(4-метил-фенилазо)-2-нафтола, позволил опре-

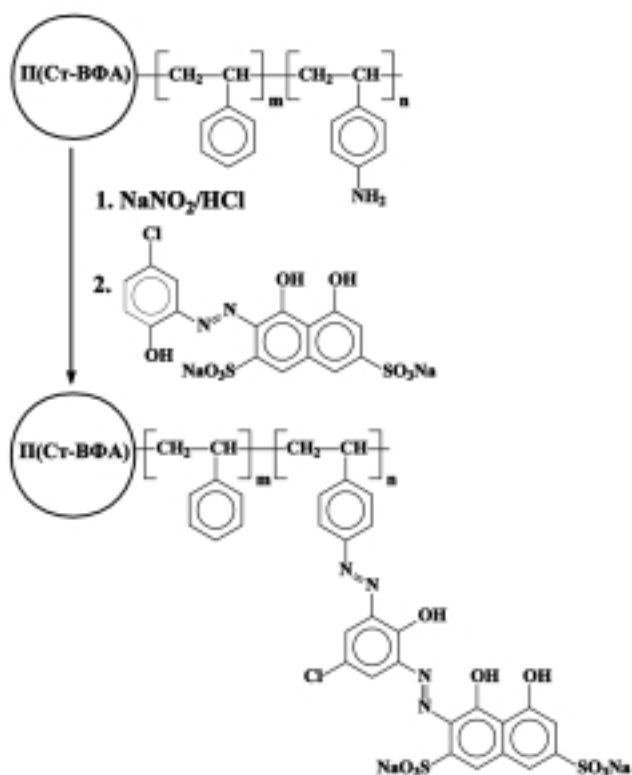
делить содержание хромофорных групп в сополимере и степень прохождения реакции азосочетания, которая составила 90%. Таким образом, показана эффективность использования ВОС-АмСт для введения ковалентно присоединенных хромофорных группировок в поверхностный слой субмикронных полимерных частиц. Однако частицы, полученные в опыте АЗ, не имели достаточно узкого распределения по размерам, чтобы служить в качестве структурных элементов фотонных кристаллов (рис. 1 б). Это может быть обусловлено длительным присутствием ВОС-АмСт в реакционной смеси, частичным снятием защитной группировки в процессе полимеризации и участием АмСт в реакциях обрыва с образованием поверхностно-активных олигомеров.

С целью сужения распределения частиц по размерам был проведен синтез частиц со структурой ядро/оболочка. В этом случае 10 мас.% ВОС-АмСт в смеси со стиролом вводили лишь на последней стадии полимеризации (табл. 2). В ходе этой серии экспериментов было синтезировано два типа частиц. Частицы В1 имели ядро, сформированное (со)полимеризацией Ст с МАК под действием водорастворимого анионного инициатора —  $K_2S_2O_8$ . В этих условиях были получены частицы с «малиноподобной» структурой, что может свидетельствовать о неоднородности поверхностного слоя (рис. 1 в). Частицы В2 имели ядро, сформированное (со)полимеризацией Ст с ВФА в присутствии катионного инициатора АИП. Этот образец состоял из монодисперсных частиц сферической формы (рис. 1 г, 1 д). В результате варьирования природы гидрофильного сомономера и типа ионогенного инициатора позволило получить частицы со звеньями ВОС-АмСт в оболочке, имеющие отрицательный (В1) или положительный (В2) поверхностный заряд (рис. 4). Снятие ВОС-защиты проводили по ранее отработанной методике. При этом в случае отрицательно заряженных частиц В1 происходила частич-

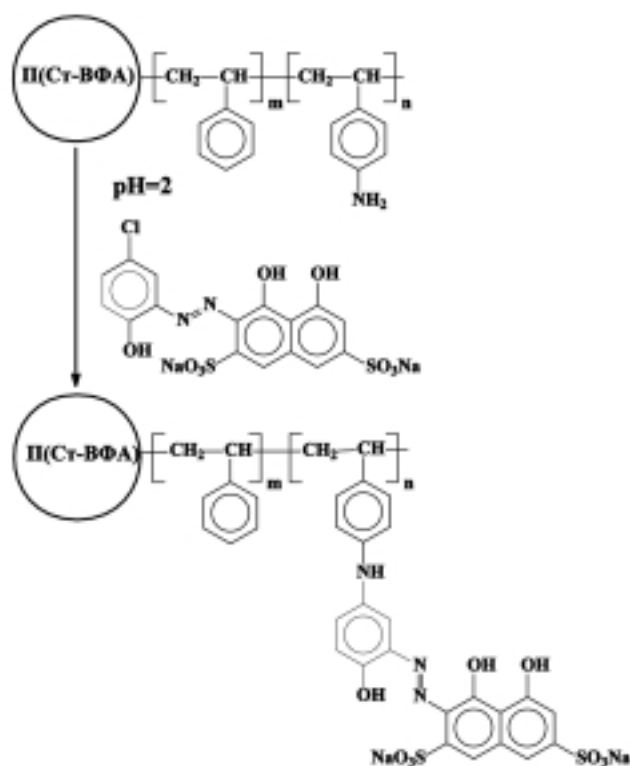
ная коагуляция латекса. Напротив, частицы латекса В2, несущие на своей поверхности положительный заряд, сохраняли свою агрегативную устойчивость даже при кипячении. Следует отметить, что на поверхности частиц латекса В2 при нагревании в кислой среде происходит не только снятие ВОС-защиты с образованием ароматических аминогрупп, но и гидролиз звеньев ВФА с образованием алифатических аминогрупп [25], что способствует увеличению положительного заряда на поверхности частиц и их эффективной электростатической стабилизации:



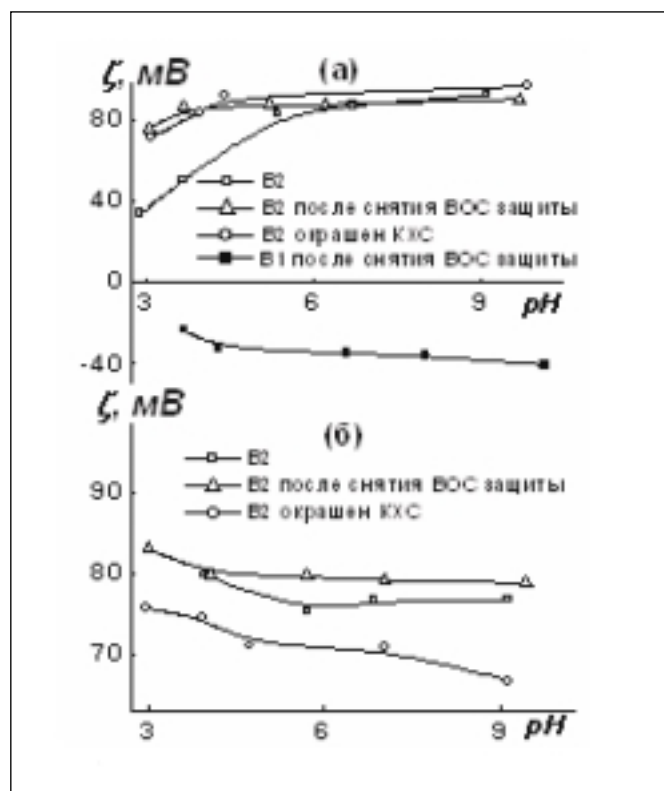
Формирование оптически активных лигандов на поверхности частиц В1 и В2 осуществляли двумя способами. Первый заключался в получении азокрасителя на поверхности полимерных частиц. Для этого ароматические аминогруппы переводили в диазокатион в присутствии  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{HCl}$ , который потом вступал в реакцию с кислотным хромом темно-синим (КХС) в слабощелочной среде, образуя на поверхности частиц азокраситель розового цвета.



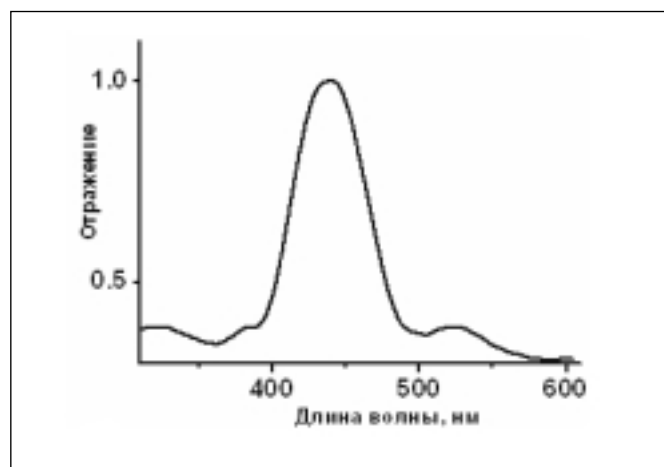
Во втором методе использовали реакцию между ароматическим амином и атомом хлора КХС в кислой среде с рН 2, в результате которой образуется связь  $-\text{Ph}-\text{NH}-\text{Ph}-$  с выделением  $\text{HCl}$  [26 (стр. 343-344)]. Этот способ позволяет модифицировать поверхность частиц в более мягких условиях.



Однако оба метода, примененные для модификации хромофором поверхности частиц В1, приводят к полной коагуляции латекса. Напротив, частицы латекса В2 сохраняют свою агрегативную устойчивость. Изучение электрофоретической подвижности частиц В1 и В2 позволило сопоставить величины их поверхностного заряда до и после снятия ВОС-защиты, а также после получения на поверхности частиц хромофорных группировок (рис. 4). Для латекса В1 даже после снятия ВОС-защиты характерна отрицательно заряженная поверхность, обусловленная присутствием в поверхностном слое, наряду с аминогруппами звеньев АмСт, карбоксильных групп звеньев МАК. Напротив, положительный поверхностный заряд частиц В2 закономерно увеличивался после снятия ВОС-защиты вследствие появления на поверхности дополнительных ароматических и алифатических аминогрупп. После взаимодействия ароматических аминогрупп с КХС заряд поверхности опять снижался, что особенно заметно в растворе фонового электролита большей концентрации (рис. 4 б). Однако некоторое уменьшение поверхностного заряда за счет связывания ароматических аминогрупп с хромофорной группировкой не повлияло на эффективность электростатической стабилизации частиц. Следует отметить, что  $\zeta$ -потенциал частиц В2 на всех этапах поверхностной модификации слабо зависел от ионной силы дисперсионной среды, что свидетельствует о значительной гидрофиллизации их поверхности. Такие частицы сохраняют свой поверхностный заряд и агрегативную устойчивость в широком диапазоне рН, что расширяет воз-



**РИСУНОК 4** | Влияние pH на  $\zeta$ -потенциал частиц латексов V1 и V2 в зависимости от условий обработки. Фоновый электролит NaCl  $10^{-3}$  (а) и  $10^{-2}$  моль/л (б).



**РИСУНОК 5** | Спектр поглощения пленочной структуры, сформированной из частиц латекса V2, модифицированного хромофорными группировками путем взаимодействия между ароматическим амином и атомом хлора КХС.

возможности их последующей химической модификации хромофорными группами.

На основе полученных монодисперсных частиц латекса V2, модифицированного КХС вторым методом, были сформированы хромофорсодержащие тонкие пленки. Наличие пика фотонной запрещенной зоны в спектре отражения одной из таких пленок (рис. 5) свидетельствует о ее трехмерной упорядоченной фотонно-кристаллической структуре (рис. 1 д).

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что метод безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации стирола с ВОС-4-аминостиролом позволяет получать монодисперсные латексные частицы субмикронного диаметра, содержащие на поверхности реакционноспособные аминогруппы. Проведение этой сополимеризации на второй стадии процесса синтеза частиц типа ядро/оболочка, после получения в качестве затравочных ядер монодисперсных частиц сополимера стирола с N-винилформамидом, позволило сузить распределение частиц по размерам и повысить устойчивость латекса в процессе последующей химической модификации его по аминогруппам  $\beta$ -нафтолом и кислотным хромом синим с образованием хромофорных группировок, ковалентно связанных с поверхностью латексных частиц. Разработанные методики ковалентной модификации поверхности полученных латексов могут быть применены и для ряда других промышленных и синтетических красителей и люминофоров. Показана возможность получения функционализированных полимерных частиц для использования в оптоэлектронике и фотонике в качестве структурных элементов фотонных кристаллов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Научной программы президиума РАН «Органические и гибридные наноструктурированные материалы для фотоники», РФФИ (проект 04-03-33080) и Научной программы СПбНЦ РАН на 2006 г.*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- Krauss T.F., De La Rue R.M. // Progress in Quantum Electronics. 1999. V. 23. № 2. P. 51.
- Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century / Ed. Soukoulis C.M. // (Proceedings of the NATO Advanced Study Institute in: NATO Sci. Ser., Ser. C. 2001. V. 563), Kluwer: Dordrecht, 2001. 605 pp.
- Fleming J.G., Lin S.-Y. // Optics Letters 1999. V. 24. №1. P. 49.
- Yamamoto Y., Slusher R.E. // Physics Today 1993. V. 46. №6. P. 66.
- Килин С.Я. // Успехи физических наук. 1999. Т. 169. №5. С. 507.
- Bogomolov V.N., Feoktistov N.A., Golubev V.G., Hutchison J.L., Kurdyukov D.A., Pevtsov A.B., Schwarz R., Sloan J., Sorokin L.M. // J. Non-Cryst. Solids 2000. V. 266–269 Part B. P. 1021.

- Diaz-Guerra C., Piqueras J., Golubev V.G., Kurdyukov D.A., Pevtsov A.B., Zamoryanskaya M.V. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 20. P. 3194–3196.
- Velev O.D., Kaler E.W. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 7. P. 531.
- Davydov V.Yu., Dunin-Borkovski R.E., Golubev V.G., Hutchison J.L., Kartenko N.F., Kurdyukov D.A., Pevtsov A.B., Sharenkova N.V., Sloan J., Sorokin L.M. // Semicond. Sci. Technol., 2001. V. 16. № 2. P. L5.
- Лишанский И.С., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Комаровская Э.Э., Шубин В.Е., Сахарова Н.А. // Высокомогл. соед. Сер. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 413–416.
- Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Шабельс Б.М., Ильина И.Е., Власов Г.П. // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 5. С. 671.
- Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Перетолчин М.В., Чекина Н.А., Иванчев С.С. // Высокомогл. соед. Сер. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 607.

13. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Чекина Н.А., Скуркис Ю.О., Иванчев С.С. // Журн. прикладн. химии, 2001, Т. 74. №. 10. С. 1677.
14. Wang P.H., Pan C.-Y. // Coll. Polym. Sci. 2002. V. 280. №2. P. 152.
15. Меньшикова А.Ю., Шабсельс Б.М., Евсеева Т.Г., Шевченко Н.Н., Билибин А.Ю. // Журн. прикладн. химии, 2005. Т. 78. № 1. С. 161.
16. Меньшикова А.Ю., Билибин А.Ю., Шевченко Н.Н., Шабсельс Б.М., Евсеева Т.Г., Баженова А.Г., Селькин А.В. // Высокомол. соед. Сер. А. 2006. Т. 48. №. 9. С. 1579.
17. Селькин А.В., Билибин А.Ю., Меньшикова А.Ю., Пашков Ю.А., Шевченко Н.Н., Баженова А.Г. // Известия РАН, сер. физ. 2005. Т. 69. № 8. С. 1111.
18. Müller M., Zentel R., Maka T., Romanov S.G., Sotomayor T., Clivia M. // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 8. P. 2508.
19. Шабсельс Б.М., Рудковская Г.Д., Власов Г.П. // Высокомол. соед. Сер. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 278.
20. Covolan V.L., D'Antone S., Ruggeri G., Chiellini E. // Macromolecules, 2000. V. 33. № 18. P. 6685.
21. Covolan V.L., Ruggeri G., Chiellini E. // J. Polym. Sci., Part A, 2000, V. 38. № 16. P. 2910.
22. Labib M.E., Robertson A.A. // J. Coll. & Interface Sci. 1980. V 77. № 1. P. 151.
23. Фридрихсберг Д.А. // Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 352 с.
24. Голодников Г.В., Мандельштам Т.В. // Практикум по органическому синтезу. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976.
25. Xu J., Barros Timmons A., Pelton R. // Coll. Polym. Sci. 2004. V 282. № 3. P. 256–263.
26. Ворожцов Н.Н. // Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей М.: Госхимиздат, 1955, 840с.