Appl. Chem. Eng., Vol. 25, No. 5, October 2014, 526-530
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1081

Original article

분산중합에 의한 폴리스티렌-폴리에테르이미드 코어-셸 입자의 합성

안병현

부경대학교 재료공학과
(2014년 7월 22일 접수, 2014년 8월 14일 심사, 2014년 8월 28일 채택)

Preparation of Polystyrene-Polyetherimide Core-Shell Particles by Dispersion Polymerization

Byung Hyun Ahn

Department of Material Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
(Received July 22, 2014; Revised August 14, 2014; Accepted August 28, 2014)

초 록

2,2'-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl]propane dianhydride와 3,5-diamniobenzoic acid의 반응에 의해 얻어진 폴리에테르아미드산을 안정제로 사용하여 스티렌을 분산중합하여 폴리스티렌-폴리에테르아미드산 코어-셸 입자를 얻었다. 폴리에테르아미드산의 결합 효율을 증가시키기 위하여 4-vinylbenzyltrimethylammonium chloride를 공단량체로 사용하였다. 에탄올-물(7 : 3) 혼합용액을 반응매질로 사용했을 때 입자의 안정성 가장 높았고 입자의 크기도 비교적 균일하였다. 폴리스티렌-폴리에테르아미드산 코어-셸 입자의 크기는 스티렌의 양에 비례하여 증가하였다. Dimethylformamide-물 혼합용액에서 중합한 경우에는 입자의 크기 분포가 넓어졌다. 폴리스티렌-폴리에테르아미드산 코어-셸 입자의 셸을 화학적으로 이미드화 하여 폴리스티렌-폴리에테르이미드 코어-셸 입자로 변환시켰다.

Abstract

Polystyrene-poly(etheramic acid) core-shell particles were prepared by dispersion polymerization of styrene using poly(etheramic acid) obtained by the reaction of 2,2'-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl]propane dianhydride and 3,5-diamniobenzoic acid as a stabilizer. 4-Vinylbenzyltrimethylammonium chloride was used as a comonomer to increase the binding efficiency of poly(etheramic acid). When the ethanol-water mixture (7 : 3) was used as a reaction medium, particles were stabilized well and the size distribution of particles was fairly narrow. The particle size increased with the amount of styrene. The particles polymerized in the dimethylformamide-water mixture had a broad size range. Polystyrene-poly(etheramic acid) core-shell particles were transformed to polystyrene-polyetherimide core-shell particles by the chemical imidization of shells.

Keywords: *polystyrene-polyetherimide core-shell particle, dispersion polymerization, 4-vinylbenzyltrimethylammonium chloride*

1. 서 론

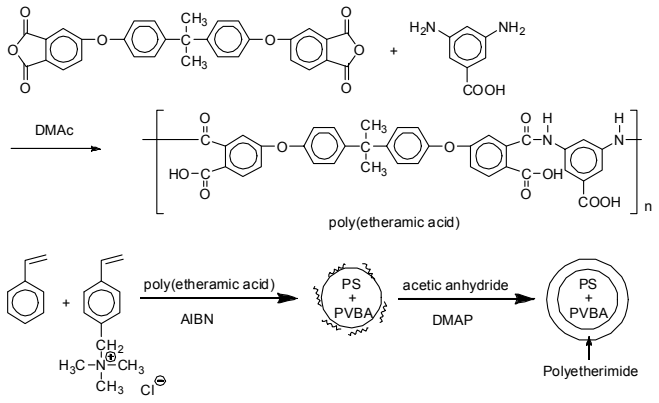
단분산성 고분자 입자는 최근 의료용 진단, 약물전달 시스템, 및 전자 소재, 광결정 등의 여러 분야에서 응용이 연구되고 있다[1-5]. 단분산성 고분자 입자는 유화중합, 분산중합 등에 의해 합성될 수 있는데, 0.5～10 μm 크기의 단분산성 고분자 입자는 주로 분산중합의 의해 제조된다[6]. 분산중합은 침전중합의 한 종류로서 단량체를 라디칼 개시제를 사용하여 용매 중에서 중합시키면 중합된 고분자는 반응매질에 용해되지 않기 때문에 입자로 침전된다. 이때 침전된 입자들을 응집을 방지하기 위해 안정제가 첨가되는데, 반응매질에 용해되면서 침전된 고분자 입자에 대해 중간 정도의 친화성을 갖는 고분자들이 분산중합의 안정제로 적절하다고 알려져 있다. 스티렌의 분산중합에서는 주로 polyvinylpyrrolidone, polyethylene oxide, poly(2-ethyl-2-oxazoline), hydroxypropyl cellulose, 및 poly(acrylic acid) 등의 고분자들이 안정제로 사용되어왔다[7-11].

방향족 폴리이미드는 이미드 고리를 갖는 고성능 고분자의 한 종류로서 우수한 열안정성 및 기계적 특성 때문에 전자산업, 항공산업 등의 다양한 분양에 응용되고 있다. 그런데 방향족 폴리이미드는 사슬이 강직하여 유리전이온도(T_g)가 높고 유기용매에 잘 용해되지 않아서 가공이 어렵다. 따라서 방향족 폴리이미드는 주로 전구체인 폴리아미드산을 합성하고 이를 필름과 같은 원하는 형태로 성형한 후 가열 또는 화학반응에 의해 폴리이미드로 전환시킨다.

폴리아미드산은 카르복시산 기와 아미드 기가 이미드 고리를 형성하기 전 단계이므로 유기용매에 용해될 수 있다. Watanabe 등은 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)와 4,4'-oxydianiline (ODA)의 반응으로 얻어진 폴리아미드산 등 몇 종류의 폴리아미드산을 안정제로 사용하여 에탄올에서 스티렌을 분산중합 하고, 폴리스티

† Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Material Engineering, Pusan 608-739, Korea
Tel: +82-51-629-6364 e-mail: bhahn@pknu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2014 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.



Scheme 1.

렌 입자에 결합된 폴리아미드산을 이미드화 하여 폴리스티렌-폴리이미드 코어-셸 입자를 얻었다[12,13].

폴리에테르이미드는 가공성의 향상을 위해 이소프로필리덴 연결기와 에테르 연결기가 도입된 방향족 폴리이미드의 한 종류이다. 폴리에테르이미드도 폴리이미드와 유사하게 우수한 열적 안정성, 화학 안정성 및 기계적 특성 때문에, 전자 산업 등 여러 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 폴리에테르이미드는 이무수산과 디아민을 반응시켜 폴리에테르아미드산을 합성한 후 폴리에테르아미드산을 열 또는 화학적 방법에 의해 이미드화 하여 얻어질 수 있다. 폴리에테르아미드산도 에탄올과 같은 유기용매에 용해될 수 있어 스티렌의 분산중합에 안정제로 사용될 수 있으며, 폴리에테르아미드산은 이소프로필리덴 연결기와 에테르 연결기를 갖기 때문에 폴리아미드산보다 유연하여 안정제로서의 성능이 향상될 수 있다.

본 연구에서는 2,2'-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl]propane dianhydride (BPADA)와 3,5-diamniobenzoic acid (DABA)를 반응시켜 얻어진 폴리에테르아미드산을 안정제로 사용하여 스티렌을 분산중합하였다. 그리고 얻어진 폴리스티렌-폴리에테르아미드산 코어-셸 입자의 셸을 이미드화 하여 폴리스티렌-폴리에테르이미드 코어-셸 입자를 합성하였다. 이때 스티렌의 분산중합에서 반응매질의 종류 및 중합조건에 따른 입자의 크기 및 분포를 조사하고 최적의 중합 조건에 대하여 연구하였다. 얻어진 폴리스티렌-폴리에테르이미드 코어-셸 입자는 폴리에테르이미드 셸에 의해 열안정성, 화학안정성 및 기계적 특성이 향상되고 셸에 존재하는 카르복시산기는 다양한 반응에 이용될 수 있을 것으로 기대되었다.

2. 실 험

2.1. 시약

스티렌(Aldrich)은 inhinbitor 제거 칼럼을 통과시킨 후 사용하였으며, 3,5-diamniobenzoic acid (DABA) (Aldrich)는 승화시켰고 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl]propane dianhydride (BPADA) (Aldrich)는 톨루엔-무수아세트산 혼합용매에서 재결정하였다. 4-Chloromethylstyrene, trimethylamine, hydroquinone, dimethylacetamide (DMAc), dimethylformamide (DMF), 에탄올, 메탄올, 및 아세토니트릴은 Aldrich에서 구입한 후 그대로 사용하였다. 2,2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN)은 Junsei에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 4-Vinylbenzyltrimethylammonium chloride (VBA)의 합성

Trimethylamine의 메탄올 용액(25%, 16.52 g)에 4-chloromethylstyrene (9.12 g) 및 hydroquinone (0.10 g)을 첨가하고 0 ℃에서 6 h, 상온에서 24 h 동안 교반하였다. 회전증발기를 사용하여 반응용액에서 메탄올을 제거한 후 아세톤을 첨가하여 VBA의 침전을 얻었다. 얻어진 VBA는 아세토니트릴-아세톤 용액에서 재결정한 후 상온에서 감압하에 건조하였다.

2.3. BPADA-DABA 폴리아미드산의 합성

교반기와 질소유입구가 장치된 100 mL 3구 플라스크에서 DABA (0.7588 g)을 DMAc (20 mL)에 용해시킨 후 BPADA (2.596 g)를 첨가하였다. 반응용액을 상온에서 24 h 교반한 후 증류수에 침전시켜 BPADA-DABA 폴리에테르아미드산을 얻었다. 얻어진 폴리에테르아미드산은 상온에서 감압 하에 건조하였다.

2.4. 폴리스티렌-폴리에테르아미드산(PS-PEAA) 코어-셸 입자의 합성

교반기, 냉각기 및 질소유입구가 장치된 250 mL 3구 플라스크에서 BPADA-DABA 폴리에테르아미드산(0.168 g), potassium carbonate (0.052 g) 및 VBA (0.052 g)를 100 mL의 반응 용매(7/3 = v/v)에 용해시켰다. 이 반응 용액에 스티렌(8.0 g)과 AIBN (0.16 g)를 첨가한 후 70 ℃에서 24 h 교반하여 PS-PEAA 코어-셸 입자를 얻었다. 얻어진 입자는 에탄올 수용액으로 3회 세척한 후 동결 건조하였다.

2.5. PS-PEAA 코어-셸 입자의 이미드화

PS-PEAA 코어-셸 입자(1.0 g)를 15 mL of acetic anhydride에 분산시킨 후 4-(dimethylamino)pyridine (2.0 g)을 첨가하고 상온에서 24 h 교반하였다. 반응 혼합물을 50 mL의 증류수에 침전시켜 폴리스티렌-폴리에테르이미드(PS-PEI) 코어-셸 입자를 얻었다. 얻어진 PS-PEI 코어-셸 입자는 감압 하에 건조하였다.

2.6. 기기 및 분석

합성된 폴리에테르아미드산, PS-PEAA 입자 및 PS-PEI 입자의 적외선 분광분석(FT-IR)은 Jasco FT/IR-4100을 사용하여 측정하였다. 입자의 열적 특성은 시차주사열량계(DSC) (Perkin Elmer DSC-2)를 사용하여 측정하였고 열중량분석(TGA)은 Perkin Elmer TGA-2를 이용하여 승온 속도 10 ℃/min으로 질소 분위기에서 측정하였다. 입자의 형태 및 크기는 Tescan의 VEGA Ⅱ LSU 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

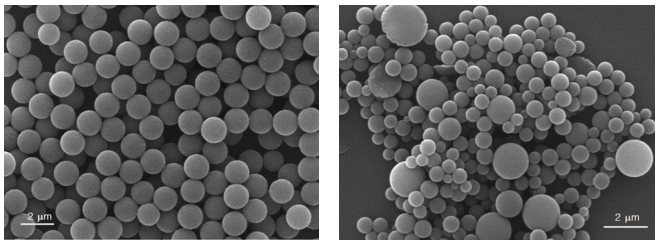
폴리스티렌-폴리에테르이미드 코어-셸 입자의 합성 경로는 Scheme 1과 같다. 먼저 DABA와 BPADA를 반응시켜 BPADA-DABA 폴리에테르아미드산을 합성하고, 얻어진 폴리에테르아미드산을 안정제로 사용하여 스티렌을 분산중합 하였다. 분산중합에서는 개시제가 분해됨에 따라 반응매질 속에서 중합이 진행되면 올리고머 라디칼들이 생성되고 올리고머 라디칼 들이 임계 길이 이상으로 성장하면 침전되어 핵을 형성한다. 이 핵들이 응집하면서 입자가 성장하는데 이때 고분자 안정제로의 사슬이동반응에 의하여 입자 사슬-안정제 사슬로 이루어진 그래프트 공중합체가 형성된다. 이 그래프트 공중합체와 단순히 입자의 표면에 흡착된 고분자 안정제가 성장 입자를 안정화시키는데, El-Aasser 등은 입자의 안정화에 그래프트 공중합체가 반드시 필요하

Table 1. Recipe for the Preparation of Polystyrene-Poly(etheramic acid) Core-Shell Particle by Dispersion Polymerization

Ingredient	Amount, g
Styrene	16.0
VBA	0.053
AIBN	0.160
BPADA-DABA poly(etheramic acid)	0.168
Potassium carbonate	0.052
Ethanol	55
H_2O	30

다고 주장하였다[14]. 고분자 안정제의 결합 효율을 증가시키기 위해 macromonomer를 공단량체 겸 안정제로 사용하거나 thiol 말단기를 갖는 polyehtylene odixe를 사슬이동제 겸 안정제로 사용하는 방법도 사용되었다[15,16]. 그런데 현재 가장 효율이 높은 고분자 안정제는 양친성 블록공중합체로서 친입자 블록은 입자의 표면에 결합되고 친용매 블록은 입자를 안정화시킨다[17]. 최근에는 분산중합 도중에 reversible addition-fragmentation chain transfer에 의해 블록공중합체를 형성시키고 이를 안정제로 사용하는 분산중합도 많이 연구되고 있다[18]. 폴리아미드산을 안정제로 사용하여 스티렌을 분산중합 할 경우 라디칼의 사슬이동 반응에 의한 그래프트 공중합체는 생성되기가 어렵고, 폴리아미드산이 입자의 표면에 물리적으로 흡착하게 된다. 따라서 코어-셸 입자의 셸을 형성할 수 있을 만큼의 충분한 양의 폴리아미드산이 입자의 표면에 결합되지 않는다. 폴리스티렌 입자 표면에 많은 양의 폴리아미드산을 결합시키기 위해서 Watanabe 등은 VBA를 공단량체로 사용하였다[12]. 스티렌-VBA 공중합체의 사급 암모니움 염과 폴리아미드산의 카르복시 음이온 사이에 정전기 인력이 발생하기 때문에 폴리아미드산이 입자에 효과적으로 결합될 수 있다. 폴리스티렌 단독중합체의 경우 약 15% 정도의 폴리아미드산이 흡착된 반면 스티렌-VBA 공중합체에는 약 80% 정도의 폴리아미드산이 결합된다고 보고되었다. 본 연구에서도 폴리에테르아미드산을 입자에 다량 흡착시키기 위해 VBA를 공단량체로 사용하였다. VBA는 4-chloromethylstyrene와 trimethylamine의 반응에 의해 합성하였다.

폴리에테르아미드산을 안정제로 사용한 스티렌의 분산중합에 있어서 스티렌, VBA 및 폴리에테르아미드산의 조성이 합성된 입자의 안정성에 영향을 미쳤는데 최적 조성은 Table 1과 같다. 100 mL의 반응매질에 스티렌 16 g (153.6 mmol), VBA 0.053 g (0.25 mmol) 및 폴리에테르아미드산 0.168 g (0.25 mmol)을 사용한 경우가 안정성이 가장 좋았다. VBA를 사용하지 않은 경우에는 입자의 응집이 발생하는데 이는 폴리스티렌 입자에 폴리에테르아미드산이 효과적으로 결합되지 않기 때문이다. VBA를 과량 사용한 경우에도 입자의 응집이 증가하였는데 이는 폴리스티렌 입자의 친수성이 증가하여 입자의 안정성이 감소하기 때문으로 사료된다. 스티렌의 분산중합에서는 에탄올 비롯하여 메탄올, 이소프로판올 등의 알코올이 반응매질로 주로 사용되며 반응매질의 용해도를 최적화하여 입자의 크기와 분포를 조절하기 위해 물이 첨가된다. 6FDA-ODA 폴리아미드산을 사용한 스티렌의 분산중합에서는 에탄올과 물의 비율이 8 : 2인 경우가 입자의 안정성 가장 좋은 반면 BPADA-DABA 폴리에테르아미드산을 안정제로 사용한 본 연구에서는 에탄올과 물의 비율이 7 : 3 (V/V)인 경우가 입자의 안정성이 가장 좋았고 그 외의 비율을 갖는 에탄올-물 혼합용액에서는 다량의 응집이 발생하였다. 이는 6FDA-ODA 폴리아미드산과 BPADA-DABA 폴리에테르아미드산의 극성의 차이 때문으로 해석된다. 분산 중합에서 고분자 안정제는 반응매질에 용해가 되어야 한다. 6FDA-ODA 폴리아미드산의 경우에는 에탄올-물 혼합용액에 용해되지만 pyromellitic dianhidride 또는 benzophenone dianhydride 등으로부터 합성된 폴리아미드산들은 에탄올-물 혼합용액에 잘 용해되지 않는다. 이런 경우에는 폴리아미드산의 용해도를 증가시키기 위해 반응매질의 온도를 높이거나 폴리아미드산이 잘 용해되는 양용매가 소량 첨가되어야 된다[13]. 폴리에테르아미드산의 용해도를 향상시키기 위해 폴리에테르아미드산을 triehtylamine 등의 3차 아민과 반응시킨 폴리에테르아미드산 염을 안정제로 사용하여 분산중합을 시도하였는데 이 경우에는 다량의 응집이 발생하였다. 이는 폴리에테르아미드산 염이 에탄올-물 혼합용액에 잘 용해되어 폴리스티렌 입자의 표면에 잘 결합되지 않기 때문이다. 폴리에테르아미드산을 용해시키는 용매 중에 DMF가 있는데, DMF는 폴리스티렌, poly(4-vinylpyridine) 및 poly(glycidyl mehacrylate) 등의 분산중합에 반응매질로 사용되어 왔다[17,19,20]. DMF-물 혼합용액(7 : 3)을 사용하여 스티렌을 분산중합 한 경우 폴리에테르아미드산이 잘 용해되었고 입자의 응집이 발생하지 않았으나 입자 크기의 분포가 매우 넓어졌다. DMF-물 혼합용매(7 : 3)의 용해도 상수는 16.35 $(cal/cm^3)^{0.5}$이고, 에탄올-물(7 : 3) 혼합용매의 용해도 상수는 16.77 $(cal/cm^3)^{0.5}$인데 스티렌의 용해도 상수는 9.3 $(cal/cm^3)^{0.5}$이고 폴리스티렌의 용해도 상수는 8.9 $(cal/cm^3)^{0.5}$이다. 따라서 DMF-물 혼합용액를 사용한 경우 성장 사슬의 용해도가 에탄올-물 혼합용액의 용해도 보다 높기 때문에 2차 핵생성이 일어나는 것으로 해석된다.



(a) (b)

Figure 1. Scanning electron micrographs of polystyrene-poly(etheramic acid) core-shell partilce polymerized (a) in ethanol-water (7 : 3) (b) in DMF-water (7 : 3).

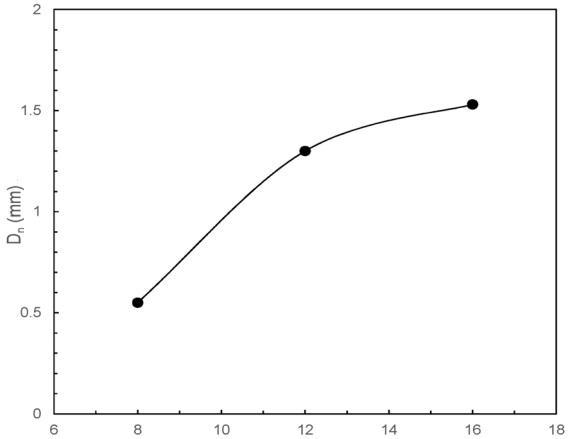


Figure 2. Effect of amount of styrene on particle size (PEAA = 0.25 mmol, VBA = 0.25 mmol, K_2CO_3 = 0.375 mmol, ethanol = 70 mL, and water = 30 mL).

Figure 1은 합성된 PS-PEAA 코어-셸 입자의 SEM 사진인데 에탄올-물 혼합용액에 비해서 DMF-물 혼합용액에서는 다양한 크기의 입자들이 관찰되었다. PS-PEAA 코어-셸 입자의 크기는 스티렌의 농도에

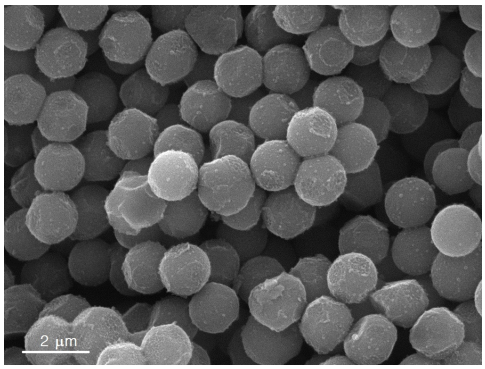


Figure 3. Scanning electron micrograph of PS-PEI core-shell particle.

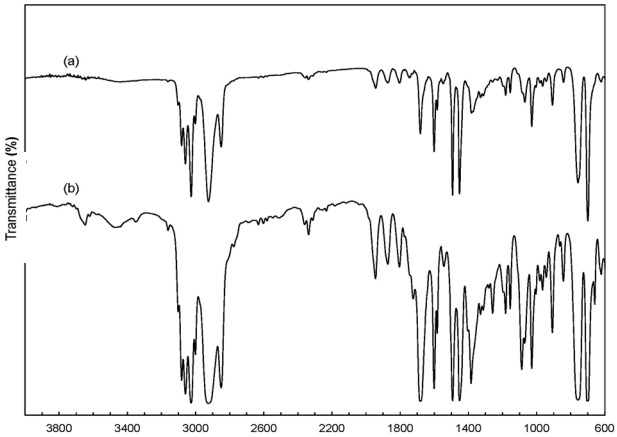


Figure 4. FT-IR spectra of (a) PS-PEAA core-shell particles and (b) PS-PEI core-shell particles.

따라 증가하였다. Figure 2에서와 같이 스티렌의 양이 8 g에서 16 g으로 증가됨에 따라 얻어진 입자의 크기도 550 nm에서 1.53 mm로 증가하였다.

PS-PEAA 코어-셸 입자를 동결 건조시킨 후 폴리에테르아미드산 셸을 이미드화 하였다. 폴리에테르아미드산은 열 또는 화학적 반응에 의해 폴리에테르이미드로 전환될 수 있다. 열에 의한 이미드화의 경우에는 250 ℃ 이상 가열해야 하는데, T_g가 100 ℃ 정도인 폴리스티렌 코어가 변형될 수 있어서 4-(dimethylamino)pyridine과 acetic anhydride를 사용하여 셸을 화학적으로 이미드화 하였다. Figure 3은 PS-PEI 코어-셸 입자의 SEM 사진인데 구형이 약간 변형된 입자들과 표면이 거친 입자들이 관찰되었다. Figure 4는 PS-PEAA 코어-셸 입자와 PS-PEI 코어-셸 입자의 FT-IR 스펙트럼이다. PS-PEAA 코어-셸 입자의 경우에는 3000 cm^{-1} (aromatic C-H stretching) 및 2850 cm^{-1} (aliphatic C-H stretching)에서 폴리스티렌 특성 밴드가 관찰되었고, 폴리에테르아미드산에서 카르복시산의 C=O에 해당되는 흡수밴드가 1680 cm^{-1}에서, 아미드의 C=O에 해당되는 흡수밴드가 1600 cm^{-1}에서, 그리고 C-NH에 해당되는 흡수 밴드가 1580 cm^{-1}에서 관찰되었다. PS-PEI 코어-셸 입자의 FT-IR 스펙트럼에서는 1725 cm^{-1} (C=O stretching), 1380 cm^{-1} (C-N stretching) 및 750 cm^{-1} (C=O bending)에서 이미드 고리의 특성 흡수 밴드들이 관찰되어 폴리에테르아미드산 셸의 이미드화가 확인되었다.

Figure 5는 폴리에테르아미드산, PS-PEAA 코어-셸 입자 및 PS-PEI

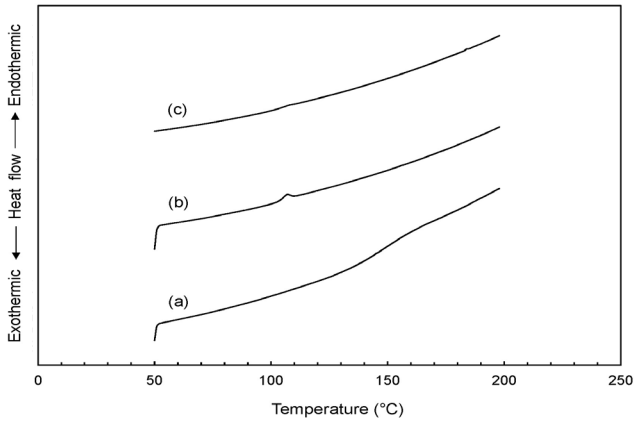


Figure 5. DSC thermogram of (a) PEAA, (b) PS-PEAA core-shell particles, and (c) PS-PEI core-shell particles.

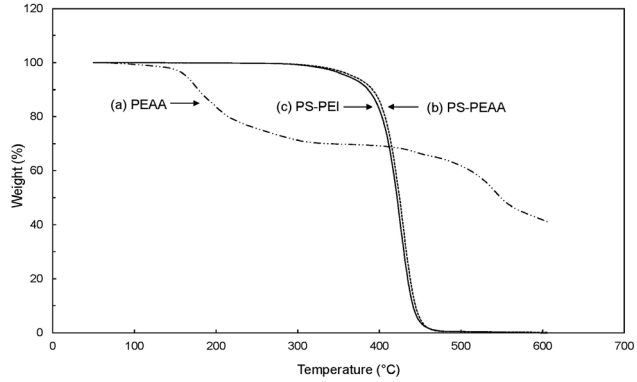


Figure 6. TGA thermogram of (a) PEAA, (b) PS-PEAA core-shell particles, and (c) PS-PEI core-shell particles.

코어-셸 입자의 DSC thermogram인데 폴리에테르아미드산의 DSC thermogram에서는 약 148 ℃에서 T_g에 해당되는 불연속이 관찰되었다. PS-PEAA 코어-셸 입자의 경우에는 약 103 ℃ 부근에서 폴리스티렌 코어의 T_g에 해당하는 불연속이 나타났으며 곧 이어 흡열 peak가 관찰되었는데 이는 폴리에테르아미드산의 열이미드화 반응에 해당하는 흡열 peak이다. PS-PEI 코어-셸 입자의 DSC thermogram에서는 폴리스티렌 코어의 T_g에 해당하는 불연속만 관찰되었는데 이는 폴리에테르이미드의 셸의 함량이 폴리스티렌 코어에 비해 낮고 폴리에테르이미드 셸의 사슬이 상대적으로 딱딱하기 때문이다. Figure 6은 폴리에테르아미드산, PS-PEAA 코어-셸 입자 및 PS-PEI 코어-셸 입자의 TGA thermogram이다. 폴리에테르아미드산은 150 ℃부터 300 ℃까지 열이미드화에 의한 중량 감소가 관찰되었고 600 ℃에서 60% 정도의 중량이 감소되었다. PS-PEAA 코어-셸 입자와 PS-PEI 코어-셸 입자는 450 ℃ 부근에서 100% 중량 감소가 관찰되었다. 이는 폴리에테르이미드 셸의 함량이 낮아서 PS-PEI 코어-셸 입자의 중량 감소에 크게 영향을 미치지 못했기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BTADA-DABA 폴리에테르아미드산을 안정제로 사용하여 스티렌을 분산중합하여 PS-PEAA 코어-셸 입자를 얻었다.

2. 스티렌의 분산중합에서 에탄올-물 혼합용매를 사용하였을 때 비교적 균일한 입자를 얻었으며, 입자의 크기는 스티렌의 양에 따라 증가하였다.

3. PS-PEAA 코어-셸 입자를 화학적 방법으로 이미드화하여 PS-PEI 코어-셸 입자를 합성하였다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2013년)에 의하여 연구되었음.

References

1. L. Lunelli, L. Pasquardini, C. Pederzolli, L. Vanzetti, and M. Anderle, Covalently anchored lipid structures on amine-enriched polystyrene, *Langmuir*, **21**, 8338-8343 (2005).
2. M. H. Kim, S. H. Im, and O. O. Park, Rapid fabrication of two- and three-dimensional colloidal crystal films via confined convective assembly, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1329-1335 (2005).
3. X. Xu and S. A. Asher, Synthesis and utilization of monodisperse hollow polymeric particles in photonic crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7940-7945 (2004).
4. D. V. Orlin and M. L. Abramham, Colloidal crystals as templates for porous materials, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **5**, 56-63 (2000).
5. M. S. Kim, S. K. Kim, J. Y. Lee, S. H. Cho, K. H. Lee, J. Kim, and S. S. Lee, Synthesis of polystyrene nanoparticles with monodisperse size distribution and positive surface charge using metal stearates, *Macromol. Res.*, **16**, 178-181 (2008).
6. K. Narayanan, N. Jayachandran, and P. R. Chatterji, Preparation of linear and crosslinked polymer microspheres by dispersion polymerization, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, **C41**, 79-94 (2001).
7. A. J. Paine, W. Luymes, and J. McNulty, Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly(N-vinylpyrro1idone)-stabilized reactions, *Macromolecules*, **23**, 3104-3109 (1990).
8. I. Capek, M. Riza, and M. Akashi, Dispersion copolymerization of poly(oxyethylene) macromonomers and styrene, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3131-3139 (1997).
9. C. M. Tseng, Y. Y. Lu, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **24**, 2995-3007 (1986).
10. H. Uyama and S. Kobayashi, Dispersion polymerization of styrene in aqueous alcohol solution: Effects of reaction parameters on the polymer particle formation, *Polym. Int.*, **34**, 339-344 (1994).
11. K. P. Lok and C. K. Ober, Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene, *Can. J. Chem.*, **63**, 209-216 (1985).
12. S. Watanabe, K. Ueno, K. Kudoh, M. Murata, and Y. Masuda, Preparation of core-shell polystyrene-polyimide particles by dispersion polymerization of styrene using poly(amic acid) as a stabilizer, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1323-1326 (2000).
13. S. Watanabe, K. Ueno, K. Kudoh, M. Murata, and Y. Masuda, Preparation of polystyrene-polyimide Particles by dispersion polymerization of styrene using poly(amic acid) as a stabilizer, *Polymer Journal*, **38**, 471-476 (2006).
14. S. Shen, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, Dispersion polymerization of methyl methacrylate: Mechanism of particle formation, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1087-1100 (1994).
15. S. Kobayashi, H. Uyama, S. W. Lee, and Y. Matsumoto, Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by dispersion copolymerization of styrene with poly(2-oxazoline) macromonomer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,* **31**, 3133-3139 (1993).
16. E. Bourgeat-Lami and A. Guyot, Preparation of monodisperse polystyrene particles using thiol-ended polyethylene oxide stabilizer in dispersion polymerization, *Polym. Bull.,* **35**, 691-696 (1995).
17. T. Itoh, S. Komada, E. Ihara, and K. Inoue, Dispersion polymerization of styrene using a polystyrene/poly(L-glutamic acid) block copolymer as a stabilizer, *J. Colloid Interface Sci.*, **388**, 112-117 (2012).
18. L. Houillot, C. Bui, C. Farcet, C. Moire, J. Aaust, H. Pasch, M. Save, and B. Charleux, Dispersion polymerization of pethyl acrylate in nonpolar solvent stabilized by block copolymers formed in situ via the RAFT process, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 434-442 (2010).
19. K. Takahashi, S. Miyamori, H. Uyama, and S. Kobayashi, Preparation of monodisperse polymer particles from 4-vinylpyridine, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 471-475 (1997).
20. D. Horak and P. Shapoval, Reactive poly(glycidyl methacrylate) microspheres prepared by dispersion polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3855-3863 (1994).