

聚苯乙烯纳米标准物质制备研究^{*}

熊大伟^{1,2} 姚金水¹ 陈淑祥^{2**} 高翠玲² 黄延敏²

(1. 山东轻工业学院材料科学与工程学院, 济南 250353; 2. 山东省产品质量监督检验研究院
山东省材料化学安全检测技术重点实验室, 济南 250103)

摘要 随着纳米技术的发展, 纳米标准物质的应用需求增加, 制备技术取得了长足的发展。对聚苯乙烯纳米标准物质的制备方法进行了综述, 并重点讨论了各种不同制备方法中影响粒径和粒径分布因素。

关键词 纳米标准物质 聚苯乙烯 单分散 粒径 粒径分布

聚苯乙烯(PS)纳米标准物质是单分散PS微球一个重要的应用。单分散PS微球由于其独特的性能被广泛应用于许多工业领域。1992年, 美国里海大学乳液聚合物研究所的Vanderhoff和Brodford两位教授发表了成功合成单分散聚合物微球的论文, 他们在失重的条件下用乳液聚合方法制备了粒径在2~30 μm 的单分散PS微球, 为高分子科学开辟了一个新的研究领域^[1]。PS纳米颗粒具有球形度好、尺寸小、比表面积大、吸附性强及功能基在表面富集, 表面反应能力强等特性质。用途涉及标准计量、显微学、色谱学、细胞测量学、组织分离技术、癌症医治和DNA技术等。PS纳米标准物质具有很好的球形度, 准确的粒径大小和高度均一的粒径分布, 并且在长时间的存储过程中可以稳定地保持颗粒形貌。是作为标准计量, 微观放大设备校正的理想材料。

在PS纳米标准物质制备过程中, 粒径和粒径分布的控制是制备的重点和难点。可以采用不同的制备方法来制备不同数量级粒径的PS微球, 而各种方法由于其机理的不同其粒径分布的控制方法也不尽相同。

PS纳米标准物质的制备方法很多, 各国的研究工作者也取得了一定的成果^[13-17]。现阶段比较成熟的有无皂乳液聚合、微乳液聚合、细乳液聚合和分散聚合等多种方法。

1 无皂乳液聚合制备PS纳米标准物质

无皂乳液聚合是在乳液聚合的基础之上发展起来的一种新的聚合方法。是指在体系中不加乳化剂或者只加少量的乳化剂(浓度低于CMC)的一种乳液聚合。这种方法可以有效减少产物表面乳化剂的残留量, 提高产品的力学、光学、电学性能。无皂乳液聚合的发展最早可追溯到1937年由Gee Davies和Melville^[2]在乳化剂浓度小于CMC条件

下用丁二烯进行的乳液聚合。到20世纪60年代, Matsumoto和Ochi^[3]在完全不含乳化剂的条件下进行了苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的乳液聚合, 并成功得到单分散的乳胶粒。由于无皂乳液聚合中不添加乳化剂或只添加很少的乳化剂。所以, 影响粒径和粒径分布的主要因素是引发剂。此外, 添加的少量乳化剂或者助乳化剂也可影响粒径和粒径分布。

胡杰等^[4]研究了以 β 环糊精对无皂乳液聚合反应的影响。环糊精的引入可以大大加快反应速度, 提高单体转化率, 并且反应速度随环糊精加入量的增加而增大; 同时, 环糊精的引入能够减小制得的聚合物微球的粒度分布, 使聚合物微球的粒径大小更加均匀, 而对粒径的影响不大。

储鸿^[5]研究了偶氮型聚乙二醇大分子(VPE)作引发剂引发苯乙烯进行无皂乳液聚合。所制备的PS颗粒形态规整、单分散性较好, 同时考察了大分子引发剂VPE用量对聚合物纳米微球的粒径和聚合物乳液粘度的影响。随着VPE的浓度从112 mmol/L增加到418 mmol/L, 聚合物纳米微球的粒径从178 nm减少到70 nm。唐敏锋^[6]研究了在少量带亲水性离子基团的共聚单体烯丙基甘油醚磺酸钠存在下的苯乙烯无皂乳液聚合, 对粒径和粒径分布进行了探讨。研究表明, 聚合前期主要以粒子间的聚并来实现粒子的增长, 增长速率快, 粒径分布窄; 聚合后期则主要以吸收水相单体及引发乳胶粒内部单体进行聚合反应为粒子增长的主要方式, 增长速率慢, 粒径分布变宽。

贺军辉等^[51]以简单的纯化处理的苯乙烯为单

^{*} 国家质检总局科技计划项目(2008QK166); 山东省科技厅科学技术发展计划(031090163)

^{**} 通讯作者

收稿日期: 2011-05-08

体,过硫酸钾为引发剂,水为反应媒介,聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂,采用无皂乳液聚合的方法制备 PS 微球。制备的微球单分散性好且粒径可以通过稳定剂的用量来调节。

2 微乳液聚合 PS 纳米标准物质

微乳液聚合是 1943 年由 Hear 和 Schalmer 首先提出的。通过加入比乳液聚合更多的乳化剂和助乳化剂来形成一种热力学上稳定的乳液体系,单液滴的粒径通常在 10~100 nm。体系主要是由连续相(水或者盐水)、表面活性剂及助乳化剂组成。由于体系中分散相的粒径大多在 10~100 nm 范围内,体系呈透明状。而助乳化剂(大多为极性有机物,一般采用醇类)的作用就是与表面活性剂共同在液滴表面形成一层复合物薄膜来稳定体系^[7-8]。

J.S. Guo 等^[9-11]对微乳液聚合过程中的成核机理进行了研究。借助于乳液聚合的基础,他认为微乳液滴是主要的成核场所,在微乳液体系中单体以微乳液滴的形式存在,他们拥有巨大的比表面积,可以很容易地捕捉到水相中的自由基。但也不排除均相成核的存在。Perez-Luna 等^[12]在对苯乙烯的微乳液聚合研究中发现,主要的成核场所是在微液滴内,而且成核过程一直持续到转化率达到 20%。

利用微乳液聚合来制备单分散性聚合物微球也是常用方法之一。微乳液聚合中需要添加大量的乳化剂和助乳化剂使微乳液稳定存在,因此乳化剂和助乳化剂的种类和用量是粒径大小和粒径分布的重要影响因素。

Ignk Capek 等^[18-19]认为,乳化剂的用量之所以影响颗粒的大小,是因为当乳化剂达到临界胶束浓度之后,乳化剂在界面上主要是增加体系的分散能,从而可以制备更小的粒子。Xu Xiangling 等^[20]研究了阴离子型乳化剂对微球粒径的影响。增加乳化剂的用量可以明显的减少粒径的大小,但是并不是加入越多量的乳化剂就能得到无限小的粒子。乳化剂的量对粒径大小的影响是有一定的范围的。在平稳反应时,乳胶粒的增长速率是不变的,而乳胶粒的数目是一直增长的。这个速率稳定的时期随着引发剂浓度的增加和单体浓度的减少而减少。甚至在很低的单体浓度和很高的引发剂浓度下消失。

Jorge E. Puig 等^[21]研究了助乳化剂对粒径的影响。体系采用十六烷基三甲基溴化胺做乳化剂,分别用正丁醇、正己醇和正辛醇做助乳化剂来研究其对粒径的影响。三者都可以使体系稳定,都具有使微液滴更加有序的效果,稳定能力依次为正丁醇>正己醇>正辛醇。助乳化剂还可以减缓反应速率。

但对粒径大小和粒径分布没有明显的影响。

除了乳化剂和助乳化剂外,引发剂和引发形式对微乳液体系的影响也很明显。Ufuk Yildiz 等^[22]研究了大分子类的引发剂在苯乙烯微乳液聚合中的作用。体系采用十二烷基硫酸钠或聚氧乙烯去水山梨醇单月桂酸酯和一部分聚氧乙烯双去水山梨醇单月桂酸酯的混合物(非离子型 Tween20)做乳化剂,用大分子偶氮类引发剂。大分子引发剂的加入增加了成核的数量,从而使平均粒径得以减少。而使用 Tween20 体系聚合速率会很快,主要是因为大量的 Tween20 增加了乳胶粒中的活性自由基的数量。

Xu Xiangling 等^[23-24]研究了伽马射线引发苯乙烯微乳液聚合。添加类的引发剂往往会产生额外的成核点,从而导致多种成核形式的存在。例如水溶性的引发剂会在水中分裂成活性自由基,然后再扩散到微液滴内引发成核。在扩散到液滴前就有可能在水中与微量水溶性单体反应从而产生均相成核,最终导致产物的粒径和粒径分布不均匀。实验表明,采用辐射引发可以很好地避免上述问题。

Zhang Chuhong 等^[25]采用超声诱导的方式引发聚合反应,这种方法仅有很少的引发剂和乳化剂残留。单体转化率在 1 h 就达到 70%,平均粒径大约 30 nm,含有 3% 的 SDS。分子量为十万,分子量分布为 1.06。

3 细乳液聚合 PS 纳米标准物质

细乳液聚合最初出自于一篇文献^[26]。它来源于挪威的 John Ugelstad 教授在拜访里海大学化学系的 John Vanderhoff 时的讨论。在讨论中引出了对乳液聚合中小单液滴中的聚合和可能的成核现象的推测。胶束成核被认为是在乳液聚合中最主要的成核机理。细乳液聚合是将巨大的单液滴打碎成与胶束相当的颗粒,使成核过程在液滴中进行。

如何制备稳定的细乳液体系是能否成功制备微球的首要条件,K. Landfester 等^[27-28]在制备苯乙烯细乳液中使用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)和十六烷基三甲基氯化胺。他们与用阴离子同样浓度的阳离子表面活性剂产生的粒径相似。他们还研究了在苯乙烯的细乳液聚合反应中使用非离子型的醋酸乙烯氧化物。

C.S. Chern 等^[29-30]使用了壬基酚聚氧乙烯醚(每分子 40 个乙烯氧化物)和一个单体助稳定剂如甲基丙烯酸十八醇酯或十二烷基丙烯酸甲酯形成稳定的苯乙烯的细乳液。

Guyot 等^[31]使用可聚合表面活性剂,乙烯卞基琥珀酸磺酸钠制备稳定的苯乙烯细乳液。

J.L. Reimers 等^[32]在1995年首次使用聚合物作为助稳定剂。聚合物作为助稳定剂可以和微球进行共聚而成为微球的组成,避免了产物表面覆盖助稳定剂而影响应用。

C.S. Chern 等^[33]在苯乙烯的细乳液聚合中使用了占总单体质量2%~3%的高分子量的甲基丙烯酸烷基酯作为助稳定剂和共聚单体。这一方法的优点是聚合反应后没有低分子量的助稳定剂留在细乳胶中。他们还在苯乙烯的细乳液聚合中尝试添加少量的己二酸(AA)和甲基丙烯酸(MAA)单体,研究表明,AA和MAA可以与苯乙烯共聚,亲水的羧基可以伸向水相,而憎水的烷基则伸向聚合物内,从而稳定细乳液体系。

Jia Guangwei^[34]在苯乙烯的细乳液聚合中使用了液态的聚丁二烯(LP B)作为助稳定剂。LP B可以有效延缓 Ostwald 熟化现象,对聚合反应的反应速率没有影响,且随着其用量的增加,体系更倾向于液滴成核。

细乳液聚合体系是加入大量的乳化剂和助稳定剂,再加上强烈的剪切力的作用形成的在一定时间内可以稳定存在的乳液体系。乳化剂和助稳定剂是稳定体系和得到窄粒径分布微球的关键因素。也是各研究工作者的研究重点。

Chorng-Shyan 等^[35]使用非离子型乳化剂和甲基丙烯酸烷基酯做为助稳定剂来进行苯乙烯的细乳液聚合。随着甲基丙烯酸烷基酯用量的增加,聚合速率不断减少。甲基丙烯酸烷基酯的稳定作用在80℃开始下降。

C. S. Chern 等^[36]研究了羧酸单体在 SDS/烷基甲基丙烯酸酯稳定的细乳液聚合中的作用。

Jia Guangwei^[37]在苯乙烯的细乳液聚合中使用了聚丁二烯(PB)作为助稳定剂。实验表明 PB 可以有效阻止单体液滴的扩散降解。聚合速率与 PB 的浓度基本没有关系,但随着十二烷基硫酸钠(SDS)和过硫酸钾(KPS)的增加而增加。由于 SDS 和 PB 的作用,液滴成核为主要成核方式。

Alain Durand 等^[38]综述了在细乳液聚合中使用的大分子表面活性剂。

Tatsuo Taniguchi 等^[39]在制备高度单分散荧光聚合物微粒时使用了阳离子可聚合表面活性剂(C12Br)和阳离子型引发剂(V50)。并与 SDS 和 KPS 组成的体系进行了比较。St/SDS/KPS 体系可以得到单分散的、粒径分布很窄的 PS 微粒。在 St/C12Br/偶氮二异丁腈(AIBN)体系中,用 AIBN 代替了 V50,并没有对粒径产生很大的影响。

但在 St/SDS/AIBN 体系中却不能得到单分散的 PS 微球, C12Br 可以对粒径和粒径分布产生积极的影响。

Zhen Qian 等^[40]在苯乙烯的细乳液聚合中使用了多种 Y 型树枝状乳化剂作为唯一乳化剂,液滴成核贯穿整个聚合过程。Y 型乳化剂不但表现出很强的乳化性能,且可作为共聚单体与苯乙烯共聚。

Wang Shijie^[41]在辐射引发聚合的条件下,使用正十六烷和碱溶性高分子表面活性剂。通过控制两者的比例和浓度,得到了 50~250 nm 不等粒径的聚合物微球。

在细乳液聚合中不单只有液滴成核一种成核机理,但液滴成核占主要位置,其他的成核机理可以忽略。引发剂的浓度往往会造成成核机理的改变,所以也是人们研究的一个热点。

Ufuk Yildiz 等^[42]在苯乙烯的细乳液聚合中使用了大分子偶氮类引发剂。

Yasujiro Mori^[43]也做了类似的研究。不同种类的引发剂对粒径的影响是明显的,例如使用过硫酸铵来代替过硫酸钾做引发剂可以使粒径从 60 nm 提高到 300 nm。

Ana Paula Romio^[44]研究了氧化还原引发体系在细乳液聚合中的应用。

传统的加入引发剂的方式容易使引发剂残留在产物的表面,影响产物的性能。采用辐射引发,就可以解决引发剂残留,使产物纯净。

Wang Shijie^[45-46]研究了伽马射线引发苯乙烯的细乳液聚合。用正十六烷和碱溶性高分子表面活性剂混合稳定体系。正十六烷和碱溶性高分子表面活性剂的浓度,辐射引发的辐射量都对粒径有影响。在保持乳化剂和助稳定剂不变的情况下,粒径随着辐射量的增大而减少。Chen Yun^[47]也做了类似的研究,在制备苯乙烯纳米胶囊时使用了辐射引发聚合。

4 分散聚合 PS 纳米标准物质

分散聚合通常是指在反应刚开始的时候,体系是均相的溶液。单体、引发剂、分散剂都溶解在介质当中。随着反应的进行,生成的聚合物不再溶于介质而析出来并在分散剂的作用下形成颗粒状产物并稳定的悬浮在溶液中的一种聚合方法。因此,分散聚合也可以认为是一种特殊的沉淀聚合。但与沉淀聚合不同的是分散聚合的沉析出来的聚合物不是形成粉末或块状,而是形成类似聚合物乳液的稳定分散体系。这种方法最大的特点就是可以直接制备大粒径单分散的聚合物微球(直径在

100 nm~10 μ m)。

分散聚合是一种十分有效的制备聚合物微球的聚合方法,尽管是新方法,但发展迅速。

C.M. Tseng 等^[48]研究了乙醇做分散介质的苯乙烯分散聚合,指出其反应机理应为低聚物沉淀聚合。即活性自由基与游离的单体反应形成低聚物,随着低聚物链长达到临界值便开始吸附稳定剂,形成稳定的核。

王占丽^[49]用分散聚合法制备单分散 PS 阳离子微球。

范婷等^[50]详细研究了分散聚合制备单分散苯乙烯微球的方法。以偶氮二异丁腈做引发剂,聚乙烯吡咯烷酮做分散剂,在乙醇/水的极性反应体系中用分散聚合来制备苯乙烯微球。研究了单体用量、引发剂和分散稳定剂的浓度、反应温度、时间和乙醇/水的比例等参数对粒径的影响。

分散聚合主要有4个组成部分,其中稳定剂(分散剂)的作用就是稳定刚刚从溶液中解析出来的聚合物。因此稳定剂的研究对控制粒径大小和分布非常重要。常用的分散剂有聚乙烯吡咯烷酮、羟丙基纤维素、聚丙烯酸、聚乙二醇及糊精等。Renhua Shen 等^[52-54]将聚氧化乙烯(PEO)改性,以一种端基为烷基乙烯基苯的改性 PEO 作为稳定剂,在甲醇:水(9:1)的分散聚合中起到了很好的稳定效果。得到的苯乙烯微球在 100 nm 左右,单分散系数为 1.07。实验结果表明,烷基乙烯基苯中的烷基越短,所制备的微球单分散性越好。So Yeun Kim 等^[55]同样也进行了对传统稳定剂改性的研究,他用不同分子量的聚乙二醇(PEG)和含不同功能端基的 1,6-己二异氰酸酯合成得到了改性的聚乙二醇稳定剂,不但能起到稳定作用,还能接枝到微球的表面。微球的直径与 PEG 的分子量成正比关系,并且 PEG 部分的分子量越高,体系的稳定性就越好。

Jung Min Lee^[56]在苯乙烯的分散聚合中使用苯乙烯和聚乙烯吡咯共聚物作为分散剂。这种分散剂有一段很长的乙烯基吡咯分子链和一段很短的苯乙烯分子链。聚合物微球的粒径与稳定剂用量成反比。当稳定剂的用量从 2% 增至 20% 时,微球的粒径从 340 nm 降到 200 nm。同样 Suda Kiatkamjornwonga U^[57]做了类似的研究,他用苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚,用于苯乙烯的分散聚合,得到微米级的单分散微球。

张凯^[58-59]利用超声波辅助引发苯乙烯的分散聚合,利用超声波空化作用产生的热点效应,油性引发剂偶氮二异丁腈裂解生成自由基可引发苯乙烯

的分散聚合反应。超声波场的工作参数(超声波输出功率、作用时间)对 PS 粒子的性能影响很大,适宜的超声波场聚合反应条件为 400 W $\times$ 3.0 h。

分散聚合中另一个影响粒径的重要因素就是单体的浓度。浓度太小会影响成核,浓度太高又会使粒径分布变宽,同时还会影响体系的稳定性。Hanna Bamnolker 和 Zhang Guixi 等^[60-61]均对此做了实验,一般认为单体浓度不应超过 50%。

分散聚合中另一个影响粒径的重要因素就是分散介质。分散介质的选择首先要能溶解单体、分散剂、引发剂,且还不能溶解产生的聚合物。分散介质的极性对粒径的影响很明显,极性越高则粒径越小,分散系数越低^[62-63]。

综合文献中提及的对粒径影响因素的研究,可以总结出几点规律^[64-69]:

(1)引发剂浓度高,粒径大,影响单分散性。

(2)分散剂浓度越高,粒径越小,分散性就越好,但过高或过低浓度的分散剂都不能得到单分散的聚合物微球。

(3)温度越高,聚合物的粒径越大,分散系数也越高。

5 结语

随着纳米科技的快速发展,对 PS 纳米标准物质的需求越来越大。我国对 PS 纳米标准物质的研究起步较晚,某些领域的需求还不得不依赖进口产品。开展微米/亚微米级 PS 纳米标准物质的研究将对国内标准计量、显微学、色谱学、细胞测量学和 DNA 技术等领域的发展产生深远的影响。

参考文献

- [1] Vanderhoff J W, et al. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 1992, 30 (2): 171-183.
- [2] Gee G, et al. Trans Faraday Soc, 1939, 35: 1298-1305.
- [3] Matsumoto T, et al. Kobunshi Kagaku, 1965, 22: 481-488.
- [4] 胡杰,等. 高分子学报, 2007 (3): 246-249.
- [5] 储鸿,等. 化工新型材料, 2007, 35: 31-34.
- [6] 唐敏锋,等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22: 73-76.
- [7] Rodriguez V S, et al. Polym Sci Polym Chem Ed, 1989, 27 (11): 3659-3665.
- [8] Wang Quan, et al. Prog Polym Sci, 1994, 19: 703.
- [9] Guo J S, et al. Polym Sci, 1989, 27: 691-699.
- [10] Guo J S, et al. Polym Sci, 1992, 30: 703-712.
- [11] Capek L, et al. J Polym Sci Polym Chem, 1995, 33: 97-103.
- [12] Perez-luna VH, et al. Langmuir, 1990 (6): 1040-1047.
- [13] 江必胜. 中国, CN101186661A [P]. 2008-5-28.
- [14] 朗利 K L. et al. 中国, CN1100734 [P]. 1995-3-29.

- [15] 吴 H S. 中国, CN1150806[P].1997-5-28.
- [16] 麦基 G E. 古尼辛 B. 蒂克廷 A. 中国, CN1146460[P].1997-4-2.
- [17] 科尔德斯 C, et al. 中国. CN1290204[P].2001-4-4.
- [18] Ignk Capek. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 82 : 253-273.
- [19] Ignk Capek. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, 92 : 195-233.
- [20] Xu Xiangling, et al. *Polymer*, 1998, 39 : 5245-5248.
- [21] Jorge E Puig, et al. *C R Chimie*, 2003, 6 : 1267-1273.
- [22] Ufuk Yildiza, et al. *Polymer*, 2003, 44 : 2193-2200.
- [23] Xu Xiangling, et al. *Radiat Ph vs Chem*, 1997, 49 : 469-412.
- [24] Xu Xiangling, et al. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, 54 : 279-283.
- [25] Zhang Chuhong, et al. *European Polymer Journal*, 2002, 38 : 1769-1776.
- [26] Ugelstad J, et al. *J Polym Sci (Poly Ltrs)*, 1973, 11 : 503-521.
- [27] Landfester K, et al. *Macromolecules*, 1999, 32 : 2679.
- [28] Bechthold N, et al. *Macromolecular Symposia*, 2000, 151 : 549.
- [29] Chern C S, et al. *J Colloid and Polym Sci*, 1997, 275 (11) : 1060.
- [30] Chern C S, et al. *Polymer*, 1999, 40 (13) : 3763.
- [31] Boisson F, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, 22 (14) : 1135.
- [32] Reimers J L, et al. *Polym Reaction Eng*, 1995, 3 : 235-242.
- [33] Chern C S, et al. *Polymer*.2001, 42 : 2349-2357.
- [34] Jia Guangwei, et al. *European Polymer Journal*, 2007, 43 : 4453-4459.
- [35] Chorng-Shyan Chern, et al. *Polymer*, 1999, 40 : 3763-3772.
- [36] Chern C S, et al. *Polymer*.2001, 42 : 2349-2357.
- [37] Guangwei Jia, et al. *European Polymer Journal*.2007, 43 : 4453-4459.
- [38] Alain Durand, et al. *Advances in Colloid and Interface Science*.2009, 150 : 90-105.
- [39] Tatsuo Taniguchi, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*.2008, 27 : 58-62.
- [40] Zhen Qian, et al. *Colloids and Surfaces A : Physicochem Eng Aspects*, 2007, 295 : 7-15.
- [41] Shijie Wang, et al. *European Polymer Journal*, 2007, 43 : 178-184.
- [42] Ufuk Yildiz, et al. *Polymer*, 2008, 49 : 4930-4934.
- [43] Yasujiro Mori, et al. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 2007, 56 : 246-254.
- [44] Ana Paula Romio, et al. *Materials Science and Engineering C*, 2009, 29 : 514-518.
- [45] Wang Shijie, et al. *Colloids and Surfaces A : Physicochem.Eng. Aspects*, 2007, 298 : 158-162.
- [46] Wang Shijie, et al. *European Polymer Journal*, 2007, 43 : 178-184.
- [47] Chen Yun, et al. *European Polymer Journal*, 2007, 43 : 2848-2855.
- [48] Tseng C M, et al. *J Polym Chem. Ed*, 1986, 24 : 2995-3007.
- [49] 王占丽, 等. *北京化工大学学报*, 2007, 34 : 39-43.
- [50] 范婷, 等. *功能高分子学报*, 2007 (2) : 172-177.
- [51] 贺军辉, 等. 中国, CN 101293936A [P].2007-4-25.
- [52] Shen Renhua, et al. *C R Chimie*, 2003 (6) : 1329-1335.
- [53] Shen R, et al. *Polymer*, 2003, 44 : 3221.
- [54] S Kawaguchi, et al. *Macromol Symp*, 2000, 150 : 101-109.
- [55] So Yeun Kim, et al. *Polymer*, 2005, 46 : 7974-7981.
- [56] Jung Min Lee, et al. *Current Applied Physics*, 2008 (8) : 732-735.
- [57] Suda Kiatkamjornwong U, et al. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspect*, 1999, 153 : 229-240.
- [58] Hyejun Jung, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308 : 130-141.
- [59] Tseng C M, et al. *J Polym Sci Part A*, 1986, 24 : 2995-3002.
- [60] Hanna Bamnolker, et al. *J Polym Sci Part A*, 1996, 34 : 1857-1865.
- [61] Zhang Guixi, et al. *Colloids and Surfaces A : Physico Chem Eng Aspects*, 2006, 276 : 72-77.
- [62] 胡杰, 等. *江苏大学学报*, 2009 (3) : 370-374.
- [63] 范婷, 等. *功能高分子学报*, 2007 (2) : 172-177.
- [64] 赵玲琳, 等. *安徽师范大学学报*, 2002 (5) : 38-41.
- [65] 张巍巍, 等. *功能材料*, 2002 (8) : 1402-1406.
- [66] 张凯, 等. *材料研究学报*, 2003 (13) : 107-112.
- [67] 王占丽, 等. *北京化工大学学报*, 2007, 34 : 39-43.
- [68] 杨小红, 等. *池州师专学报*, 2004, 18 : 135-137.
- [69] 易昌凤, 等. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21 : 39-43.

DEVELOPMENT OF THE PREPARING OF POLYSTYRENE NANO STANDARD SUBSTANCE

Xiong Dawei^{1,2}, Yao Jinshui¹, Chen Shuxiang², Gao Cuiling², Huang Yanmin²

(1. Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China ;

2. Shandong Key Laboratory of Test Technology for Material Chemical Safety, Jinan 250103, China)

ABSTRACT With the development of the nano technology, the application and preparation technologies of nano standard substance had increased. The preparation technologies of polystyrene nano standard substance was summarized. The influencing factors of particle diameter and particle diameter distribution was investigated as an important part.

KEYWORDS nano standard substance, polystyrene, monodisperse, particle diameter, particle diameter distribution