第 三 季 度 工 作 报 告

（2012.07-2012.09）

http://ps-lab.ciac.cas.cn

目　　录

一、研究工作进展 1

主要论文 1

主要进展 5

二、学术交流 36

高分子科学系列讲座 36

学术交流活动 40

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2012年10月28日

一、研究工作进展

实验室2012年三季度在Adv. Mater., J. Am. Chem. Soc., Green Chem., Chem. Commun., J. Mater. Chem., Biomacromolecules, Polym. Chem.-UK, Macromolecules, ACS Macro. Lett., Soft Matter, Langmuir, Organometallics, Macromol. Biosci., Dalton T., J. Phys. Chem. B, Phys. Chem. Chem. Phys., Polymer,等SCI收录杂志上发表学术论文61篇，其中影响因子大于3的29篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Polyelectrolyte-multilayer-supported Au@Ag core-shell nanoparticles with high catalytic activity
   Xin Zhang, Zhaohui Su*
   Adv. Mater., 24(33), 4574-4577, 2012
2. Highly efficient blue electrophosphorescent polymers with fluorinated poly(arylene ether phosphine oxide) as backbone
   Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
   J. Am. Chem. Soc., 134(37), 15189-15192, 2012
3. Water-soluble hyperbranched poly(ester urethane)s based on D,L-alanine: isocyanate-free synthesis, post-functionalization and application
   Youmei Bao, Guorong Shen, Jing He, Yuesheng Li*
   Green Chem., 14(8), 2243-2250, 2012
4. Intramolecular C-H bond activation induced by a scandium terminal imido complex
   Zhongbao Jian, Weifeng Rong, Zehuai Mou, Yupeng Pan, Hongyan Xie, Dongmei Cui*
   Chem. Commun., 48(60), 7516-7518, 2012
5. A solution-processable phosphonate functionalized deep-blue fluorescent emitter for efficient single-layer small molecule organic light-emitting diodes
   Bo Chen, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
   Chem. Commun., 48(71), 8970-8972, 2012

6. Catalyzing carbonization of poly(L-lactide) by nanosized carbon black combined with Ni2O3 for improving flame retardancy

   Xin Wen, Jiang Gong, Haiou Yu, Zhi Liu, Dong Wan, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Tao Tang*

   J. Mater. Chem., 22(37), 19974-19980, 2012

7. Organic semiconductor heterojunctions as charge generation layers and their application in tandem organic light-emitting diodes for high power efficiency

   Yonghua Chen, Dongge Ma*

   J. Mater. Chem., 22(36), 18718-18734, 2012

8. Guanidinated amphiphilic cationic copolymer with enhanced gene delivery efficiency

   Ruogu Qi, Suhong Wu, Haihua Xiao, Lesan Yan, Wenliang Li, Xiuli Hu, Yubin Huang, Xiabin Jing*

   J. Mater. Chem., 22(36), 18915-18922, 2012

9. Porous heterogeneous organic photocatalyst prepared by HIPE polymerization for oxidation of sulfides under visible light

   Wenliang Li, Wenjing Zhang, Xiaoqing Dong, Lesan Yan, Ruogu Qi, Weicai Wang, Zhigang Xie, Xiabin Jing*

   J. Mater. Chem., 22(34), 17445-17448, 2012

10. Facile preparation of core cross-linked micelles from catechol-containing amphiphilic triblock copolymer

    Suhong Wu, Huihui Kuang, Fanbo Meng*, Yanjuan Wu, Xiaoyuan Li, Xiabin Jing, Yubin Huang*

    J. Mater. Chem., 22(30), 15348-15356, 2012

11. Biodegradable amphiphilic copolymer containing nucleobase: synthesis, self-assembly in aqueous solutions, and potential use in controlled drug delivery

    Huihui Kuang, Suhong Wu, Zhigang Xie, Fanbo Meng*, Xiabin Jing, Yubin Huang*

    Biomacromolecules, 13(9), 3004-3012, 2012

12. A novel amphiphilic copolymer poly(ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) -graft-poly(epsilon-caprolactone): Synthesis, self-assembly, and protein encapsulation behavior

    Bin Li, Gao Chen, Fanbo Meng*, Taihang Li, Jun Yue, Xiabin Jing, Yubin Huang*

    Polym. Chem.-UK, 3(9), 2421-2429, 2012

13. Reduction-sensitive core-cross-linked mPEG-poly(ester-carbonate) micelles for glutathione-triggered intracellular drug release
Lesan Yan, Wenbin Wu,Wei Zhao, Ruogu Qi, Dongmei Cui, Zhigang Xie, Yubin Huang, Ti Tong, Xiabin Jing*
Polym. Chem.-UK, 3(9), 2403-2412, 2012

14. Spectroscopic study on water diffusion in poly(lactic acid) film
Ying Jin, Wei Wang, Zhaohui Su*
Polym. Chem.-UK, 3(9), 2430-2435, 2012

15. Physical gelation of polypeptide–polyelectrolyte–polypeptide (ABA) copolymer in Solution
Ran Zhang, Xiaozheng Duan, Tongfei Shi*, Hongfei Li, Lijia An, Qingrong Huang
Macromolecules, 45(15), 6201-6209, 2012

16. eLong-range ordered crystallization structure in the micromolded diblock copolymer thin film
Peng Zhang, Haiying Huang, Tianbai He*, Zhijun Hu*
ACS Macro. Lett., 1(8), 1007-1011, 2012

17. Controlled synthesis of polyfluorenes via kumada catalyst transfer polycondensation with Ni(acac)(2)/dppp as the catalyst
Aiguo Sui, Xincui Shi, Shupeng Wu, Hongkun Tian, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Macromolecules, 45(13), 5436-5443, 2012

18. Synthesis of novel cyclic olefin copolymer (COC) with high performance via effective copolymerization of ethylene with bulky cyclic olefin
Miao Hong, Lei Cui, Sanrong Liu, Yuesheng Li *
Macromolecules, 45(13), 5397-5402, 2012

19. Effects of temperature and template surface on crystallization of syndiotactic polystyrene in cylindrical nanopores
Meng Li, Hui Wu, Yan Huang, Zhaohui Su*
Macromolecules, 45(12), 5196-5200, 2012

20. Reduction-responsive shell-crosslinked micelles prepared from Y-shaped amphiphilic block copolymers as a drug carrier

    Jun Yue, Rui Wang, Shi Liu, Suhong Wu, Zhigang Xie, Yubin Huang, Xiabin Jing*

    Soft Matter, 8(28), 7426-7435, 2012

21. Highly symmetric patchy multicompartment nanoparticles from the self-assembly of ABC linear terpolymers in c-selective solvents

    Weixin Kong, Wei Jiang, Yutian Zhu*, Baohui Li*

    Langmuir, 28(32), 11714-11724, 2012

22. Intelligent reversible nanoporous antireflection film by solvent-stimuli-responsive phase transformation of amphiphilic block copolymer

    Xiao Li, Xinhong Yu, Yanchun Han*

    Langmuir, 28(28), 10584-10591, 2012

23. NNN-tridentate pyrrolyl rare-earth metal complexes: structure and catalysis on specific selective living polymerization of isoprene

    Lingfang Wang, Dongtao Liu, Dongmei Cui*

    Organometallics, 31(17), 6014-6021, 2012

24. Yttrium hydride complex bearing CpPN/amidinate heteroleptic ligands: synthesis, structure, and reactivity

    Zhongbao Jian, Noa K. Hangaly, Weifeng Rong, Zehuai Mou, Dongtao Liu, Shihui Li, Alexander A. Trifonov, Jörg Sundermeyer*, Dongmei Cui*

    Organometallics, 31(12), 4579-4587, 2012

25. Fluorescence-labeled immunomicelles: Preparation, in vivo biodistribution, and ability to cross the blood-brain barrier

    Jun Yue, Shi Liu, Rui Wang, Xiuli Hu, Zhigang Xie, Yubin Huang, Xiabin Jing*

    Macromol. Biosci., 12(9), 1209-1219, 12

26. Synthesis and characterisation of neutral mononuclear cuprous complexes based on dipyrrin derivatives and phosphine mixed-ligands
Xiaohui Liu, Hongmei Nan*, Wei Sun, Qikai Zhang, Mingjian Zhan, Luyi Zou, Zhiyuan Xie, Xiao Li, Canzhong Lu, Yanxiang Cheng*
Dalton T., 41(34), 10199-10210, 2012

27. Vesicle structure and formation of AB/BC amphiphile mixture based on hydrogen bonding in a selective solvent: A monte carlo study
Yuanyuan Han, Jie Cui, Wei Jiang*
J. Phys. Chem. B, 116(30), 9208-9214, 2012

28. Highly ordered thin films of 5,5''-bis(3 '-fluoro-biphenyl-4-yl)-2,2':5',2''-terthiophene with two meso-phases
Xiaolan Qiao, Hao Chang, Lizhen Huang, Jidong Zhang, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan*
Phys. Chem. Chem. Phys., 14(29), 10279-10284, 2012

29. Influence of thermal annealing temperature on electro-optical properties of polyoctylfluorene thin film: Enhancement of luminescence by self-doping effect of low-content alpha phase crystallites
Xi Chen, He Wana, Haidong Li, Fengmei Cheng, Junqiao Ding, Bing Yao, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang, Jidong Zhang*
Polymer, 53(17), 3827-3832, 2012

主要进展

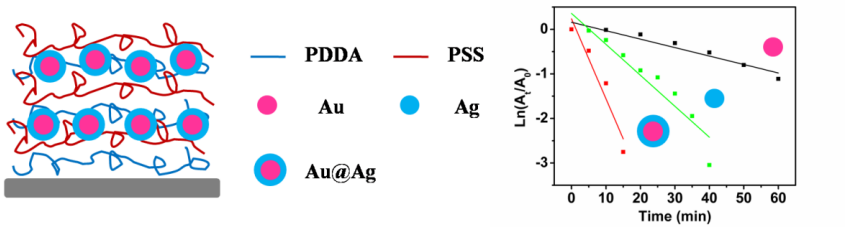
1. Polyelectrolyte-multilayer-supported Au@Ag core-shell nanoparticles with high catalytic activity
Xin Zhang, Zhaohui Su*
Adv. Mater., 24(33), 4574-4577, 2012

由 Au、Ag、Pt 和 Pd 等贵金属构成的双金属纳米粒子，其光学、电学、磁学及催化等性质与相应的单金属纳米粒子相比有显著差别，因此人们对它们的研究兴趣日益增长。双金属纳米粒子已被应用于表面增强拉曼光谱、传感器和催化等领域，尤其在催化方面，具有核壳结构的双金属纳米粒子和单金属纳米粒子及本体材料相比常常表现出更优异的催化性能。而在实际应用中，为了防止金属纳米粒子发生聚集而导致催化活性明显降低，通常将金属纳米颗粒固定在各种载体上，例如碳材料、金属有机框架结构及高分子薄膜中。迄今最广为研究的贵金属核壳纳米粒子是 Au@Ag 核壳纳米粒子，其在有机相或水相中的可控合成已经是成

熟的方法。另一方面，虽然在有机薄膜中原位制备单金属纳米粒子的方法近来已有许多报道，但是具有核壳结构的纳米粒子的原位合成仍然有待研究。

我们最近发现，通过静电层层自组装技术、交替沉积聚阳离子与聚阴离子构筑的聚电解质薄膜中存在抗衡离子，可以通过抗衡离子交换及原位还原的方法在薄膜中合成金属纳米颗粒。这些负载纳米粒子的复合薄膜可应用于抗菌涂层、催化和电化学催化领域。我们进一步将这一方法应用于核壳纳米粒子的原位合成。

以聚二烯丙基二甲基氯化铵（PDDA）和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)构筑聚电解质薄膜。当薄膜最外层为 PDDA 时，薄膜中的抗衡离子主要为阴离子（Cl^-），可以与 $AuCl_4^-$离子通过多次阴离子交换/还原，在薄膜中制备 Au 核，然后再于薄膜表面沉积一层 PSS 使得薄膜中的抗衡离子由阴离子转变为阳离子，就可通过连续的阳离子交换/还原在 Au 核表面沉积 Ag 壳。相对于单金属的 Au 和 Ag 纳米粒子，薄膜负载的 Au@Ag 核壳纳米粒子对催化硼氢化钠还原对硝基苯酚反应具有更佳的催化效果。该方法是在聚电解质薄膜中制备核壳纳米粒子的有效的方法，可推广到其它双金属纳米粒子体系的制备。



2. Highly efficient blue electrophosphorescent polymers with fluorinated poly(arylene ether phosphine oxide) as backbone

Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

J. Am. Chem. Soc., 134(37), 15189-15192, 2012

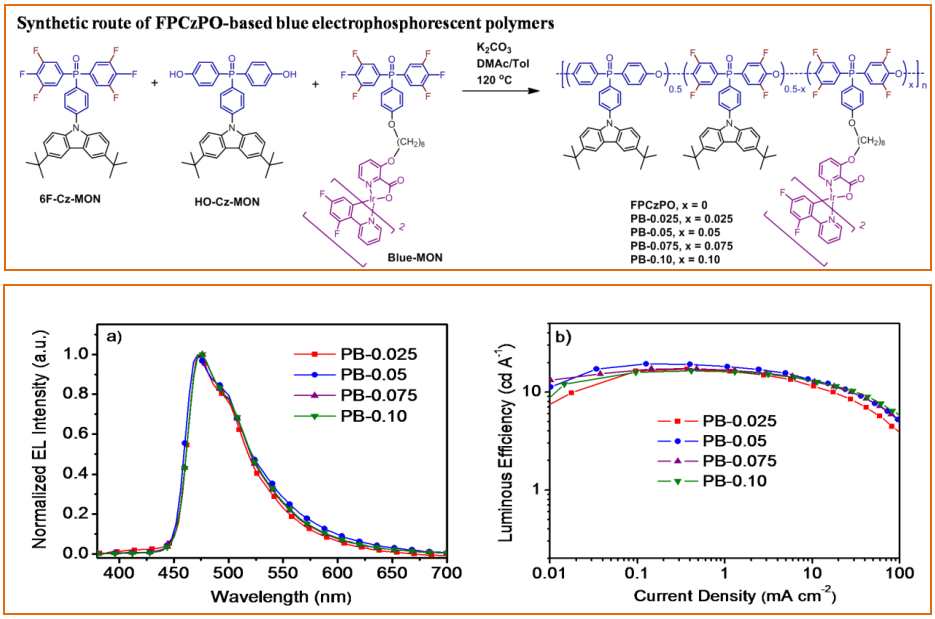
电磷光聚合物结合了小分子磷光染料高效率和聚合物材料优异的加工性能，并且避免了共混体系中易出现的相分离问题，因而其研究受到广泛关注。相比于红、绿光磷光聚合物，当前蓝色磷光聚合物的器件性能较低，已成为限制三基色以及白光电磷光材料进一步发展的瓶颈问题。

开发高效蓝色磷光聚合物的首要难点在于高效高分子主体的设计。王利祥课题组在前期研究中发展了一类基于芳基氧膦单元的聚芳醚主体材料。这类材料具有高达2.96 eV的三线态能级和合适的HOMO（-5.7 eV）和LUMO能级（-2.3 eV），在用作物理共混型蓝光器件的主体

时获得了高效的蓝光发射（23.3 cd/A），表明此类材料非常有潜力作为蓝磷光聚合物的分子设计平台。（*Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3570）

本研究工作以上述聚芳醚主体作为基本骨架，通过在其侧链以共价键引入蓝光染料FIrpic来构造蓝色磷光聚合物。该研究工作遇到的一大挑战在于，聚芳醚的合成条件苛刻，导致磷光染料的结构易发生变化，因此最终聚合物光谱发生大幅红移。为解决此问题，该研究组利用氟原子作为活化基团提高高分子主链的聚合活性，使得该类聚合物能在较温和的条件下即能顺利合成。利用这一优化的聚合条件，他们成功合成了具有不同染料含量的蓝光聚合物。结果显示，此类材料的电致发光光谱均表现出典型的来自于磷光染料FIpric的发射，色坐标为（0.18, 0.33）。当染料含量为5 mol%时，聚合物PB-0.05表现出了最高的器件性能，其电流效率达到19.4 cd/A，外量子效率达到9.0%。与基于聚（N-乙烯基咔唑）（PVK）主体的传统蓝色磷光聚合物相比，其效率提高了3.5倍。

该研究工作在解决蓝色磷光聚合物的低效率这一瓶颈问题的同时，也为未来全磷光白光高分子的设计合成提供了基础依据。



3. Water-soluble hyperbranched poly(ester urethane)s based on D,L-alanine: isocyanate-free synthesis, post-functionalization and application

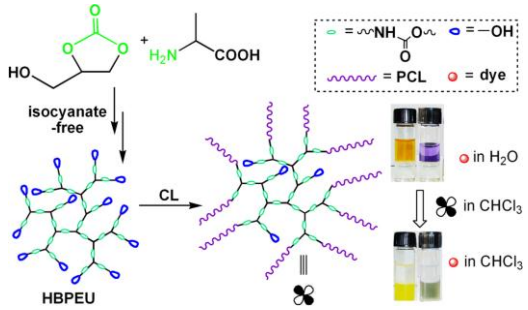
Youmei Bao, Guorong Shen, Jing He, Yuesheng Li*

Green Chem., 14(8), 2243-2250, 2012

聚氨酯(PUs)作为除聚乙烯，聚氯乙烯，聚丙烯和聚苯乙烯之后的第五大工程塑料，是目前应用最多的有机高分子材料之一。自从德国的 Otto Bayer 及其合作者在 1937 年首次发现了

通过二异氰酸酯与多醇的加成聚合反应可以制备 PUs 之后，线性 PUs 在学术上和工业上都得到了迅猛发展。但是，目前为止还没有一个商业化的具有超支化结构的 PU 产品，即使在学术上也很少被报道。根据传统的合成超支化聚合物的方法，即 AB_2 单体的自缩聚法，基本无法得到具有超支化结构的 PUs，因为异氰酸酯与羟基反应活性非常高，无法设计合成一个同时含有羟基和异氰酸酯官能团的 AB_2 单体，同时也面临着异氰酸酯类化合物的大毒性问题。因此，超支化聚氨酯的合成具有很大的挑战。

本工作，我们利用五元环状碳酸酯与天然氨基酸间原子经济性反应，发展了一种简单方便的非异氰酸酯法—绿色化学制备可生物降解的水溶性超支化聚氨酯(HBPEU)的新方法。其中，五元环状碳酸酯可利用甘油和二甲基碳酸酯在无溶剂，温和的反应条件下制得。该反应基本定量进行，且甘油作为植物油醇解的副产物而大量存在，它与二甲基碳酸酯都是一种可再生资源。通过对所得超支化聚氨酯表面大量羟基引发ε-己内酯的开环聚合反应对超支化聚合物进行功能化，进一步制备了可生物降解的两亲性核壳型结构的共聚物(HBPEU-*star*- PCL)，并研究了它的相转移行为，初步探索了其在纳米载体方面的应用。



研究结果表明，该星型共聚物在氯仿溶液中可形成以亲水性 HBPEU 为核，疏水性 PCL 为壳的反相单分子胶束。该单分子胶束具有纳米级的空腔，为捕获和容纳客体分子提供了空间，可成功将水溶性染料客体分子从水相中转移到染料不溶的氯仿相中。这种多个臂连接在同一个超支化分子核上所形成的两亲性核壳型共聚物，在特定溶液中可表现出单分子胶束的特征，结构稳定，有望在药物控制释放、基因载体等领域有广阔的应用前景。

4. Intramolecular C-H bond activation induced by a scandium terminal imido complex

Zhongbao Jian, Weifeng Rong, Zehuai Mou, Yupeng Pan, Hongyan Xie, Dongmei Cui*

Chem. Commun., 48(60), 7516-7518, 2012

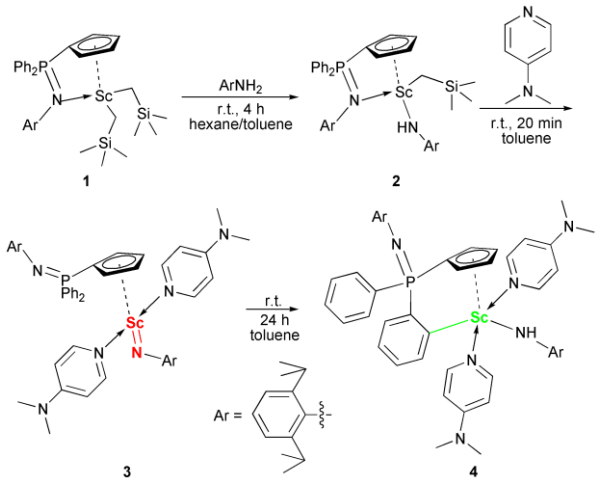
过渡金属末端氮卡宾配合物(M=N)由于具有极其丰富的反应性和催化性质，一直以来都是金属有机化学中的研究热点。直至目前，基于 Group 4、5、6、7、8、9、10 及锕系金属的

末端氮卡宾配合物已经被广泛开发。然而基于 Group 3 稀土金属(钪、钇和镧系)的末端氮卡宾配合却没有被成功合成，这主要归因于 d^0 稀土金属离子与亚胺基团之间存在轨道能量不匹配，因此引起了稀土金属亚胺键的高度极化，从而阻止了稀土金属末端亚胺键 Ln=N 的形成。鉴于此，迄今合成的稀土金属亚胺配合物主要是采取稳定的双核或多核结构。直至 2008 年，Mindiola 小组通过使用稳定的 PNP 钳形配体，成功发现了钪末端氮卡宾过渡态的存在。随后，Chen 小组利用 NNN 三齿或 NNNN 四齿 *β*-二酮亚胺配体，首次成功分离了第一个钪末端氮卡宾配合物。这些发现揭示了辅助配体对于稳定的钪末端氮卡宾配合物的合成是至关重要的，从而揭开了稀土金属末端氮卡宾配合物的神秘面纱。然而对比上述基于非茂配体的钪末端氮卡宾配合物的合成，迄今为止，基于茂配体的钪末端氮卡宾配合物还未见报道。

另一方面，金属末端氮卡宾配合物由于存在具有高度反应性的 M=N 键，其能够很容易地使烷烃、烯烃、芳香烃及吡啶衍生物等发生分子间 C–H 键活化反应；然而对于诱导分子内的 C–H 键活化反应则比较困难。

在本文中，我们通过 CpPN 茂配体稳定的钪单烷基单胺基浅黄色配合物 (η^5:κ-C_5H_4–PPh_2=N–Ar)Sc(HNAr)(CH_2SiMe_3) (Ar = 2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$) (**2**)与外加的路易斯碱 4-二甲氨基吡啶在室温或低温下反应合成了首例 CpPN 茂配体稳定的钪末端氮卡宾红色配合物 (η^5-C_5H_4–PPh_2=N–$C_6H_3{}^i$Pr$_2$)Sc=N$C_6H_3{}^i$Pr$_2$(DMAP)$_2$ (**3**)。由于高度反应性的 Sc=N 键的存在，钪末端氮卡宾配合物 **3** 在室温下即可诱发苯基分子内 C–H 键活化反应生成 CpPN 茂配体稳定的钪单胺基无色配合物[η^5-C_5H_4–P(η^1-C_6H_4)Ph=N–Ar]Sc(NHAr)(DMAP)$_2$ (**4**)，然而钪末端氮卡宾配合物 **3** 在室温下不能促使外加的苯、三苯基磷或吡啶发生分子间 C–H 键活化反应。

本文核心图如下：



5. A solution-processable phosphonate functionalized deep-blue fluorescent emitter for efficient single-layer small molecule organic light-emitting diodes

Bo Chen, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

Chem. Commun., 48(71), 8970-8972, 2012

和蒸镀型有机电致发光器件相比，可溶液加工的有机电致发光器件，特别是单层有机电致发光器件，由于在大面积加工和低成本上具有潜在的优势，一直备受关注。而要实现可商业化的白光照明以及全彩显示，高效的蓝光材料不可或缺。和蓝磷光材料相比，蓝荧光材料由于表现出来了更好的器件稳定性，一直是近期的研究热点之一。

现有适用于单层器件的蓝荧光材料通常是采用 D-π-A 的方式来构建，即给体单元（A）和受体单元（D）之间用共轭 π 单元连接,通过选择不同的 D,π 和 A 单元来调节材料的光谱，发光效率和载流子传输能力等物理性质。但是这种方式有个显著的弊端是需要小心地调节分子结构，以限制 D-A 效应导致材料发光光谱的红移。

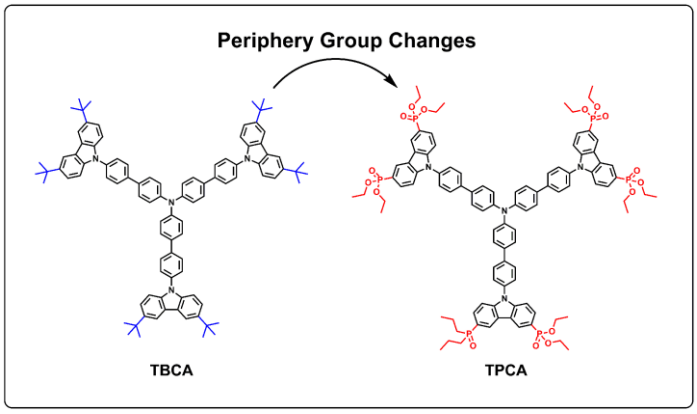


图 1. 材料的设计思路

为此，王利祥课题组提出了以 p 型荧光核加膦酸酯的模式来构建适用于单层器件的蓝荧光材料。其出发点为：一、利用膦酸酯基团来改善 p 型荧光核的电子注入/传输能力，调节载流子注入/传输平衡，在不显著影响发光光谱的情况下提高其单层器件的效率；二、通过引入膦酸酯基团来改善材料在常用溶剂中的溶解性，增加材料的溶液可加工性。为此，他们设计并合成了膦酸酯基团修饰的蓝荧光化合物 TPCA 与叔丁基修饰的蓝荧光化合物 TBCA 进行对比。实验结果表明，当膦酸酯基团引入到荧光染料中时，器件的电致发光效率相较于 TBCA 对比体系提升了 3 个数量级，最大电流效率达到了 0.76 cd/A，而 CIE 仍保持在（0.15，0.09），是个良好的深蓝光器件。这些结果充分说明通过膦酸酯基团修饰 p 型荧光核是一个有效的构建蓝荧光材料的方式，对于进一步设计适用于高效单层蓝光器件的发光材料有着良好的借鉴意义。

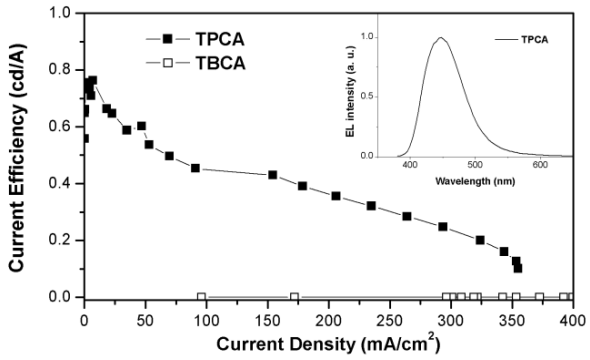


图 2. 基于 TPCA 和 TBCA 的单层电致发光器件的电流效率-电流密度图(器件结构：ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/发光层/LiF(1 nm)/Al (10 nm))，插图为基于 TPCA 的电致发光器件在 10V 驱动电压下的电致发光光谱。

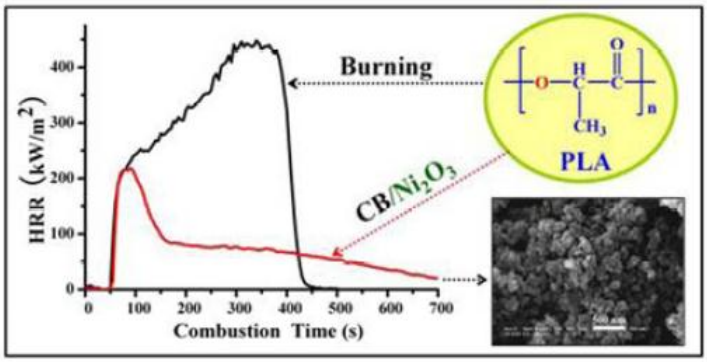
6. Catalyzing carbonization of poly(L-lactide) by nanosized carbon black combined with Ni2O3 for improving flame retardancy

Xin Wen, Jiang Gong, Haiou Yu, Zhi Liu, Dong Wan, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Tao Tang*

J. Mater. Chem., 22(37), 19974-19980, 2012

利用聚合物自身的催化碳化反应，在催化剂作用下燃烧形成保护炭层来提高其阻燃性，已成为当前高分子材料阻燃领域的研究热点之一。然而，聚合物的分子组成和结构显著影响了其降解产物的成炭率和炭层质量。例如：聚乳酸（PLA），一种脂肪族聚酯，由于分子主链中含有氧原子，燃烧产物为二氧化碳和水，没有炭层生成；即使加入固体酸/含镍化合物、微量卤素/镍氧化物（这两类组合催化剂能高效催化聚烯烃碳化），成炭率也极低，不能提高聚乳酸的阻燃性能。

为了提高聚乳酸的阻燃性能，我们探索发现了一类新的组合催化剂（纳米碳黑/三氧化二镍），二者的协同作用可以催化聚乳酸的降解产物碳化，生成致密的保护炭层，大幅度降低燃烧过程中的热释放速率，并提高其氧指数。通过对降解产物的结构分析，并设计模型反应，其碳化反应机理为：纳米碳黑在高温下可以催化聚乳酸选择性生成醛类和酮类化合物，这两类化合物进一步在纳米碳黑和原位形成的单质镍作用下发生脱氢（或脱水）转化为无定形结构的纳米碳球。



J. Mater. Chem. 22(37), 19974-19980, 2012

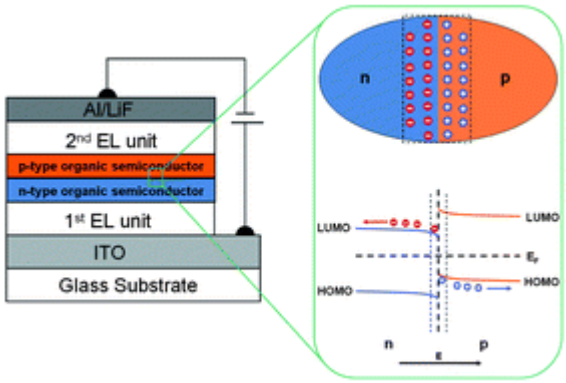
这是首次报道的主链含有杂原子的本身不能成炭的聚合物被催化碳化，同时，考虑到纳米碳黑的导电性，以及纳米粒子对聚合物力学性能的影响，这为制备高性能多功能的聚合物纳米复合材料，提供了一种行之有效的方法。

7. Organic semiconductor heterojunctions as charge generation layers and their application in tandem organic light-emitting diodes for high power efficiency

Yonghua Chen, Dongge Ma*

J. Mater. Chem., 22(36), 18718-18734, 2012

有机发光二极管（OLED）可以将注入的电荷转换成光子从而实现电致发光。在单元 OLED 器件中，这种电荷与光子的转换上限是每个注入的电子最多产生一个光子。而在叠层 OLED 器件（即将多个单元 OLED 器件用电荷产生层 CGLs 垂直串联）中，每个注入的电子可以转换为多个光子，从而在较低电流时可以实现更高的亮度和电流效率。然而在相同亮度时，通常叠层 OLED 的驱动电压随单元器件的数量线性增加，因此所产生的功率消耗与单元器件相同，这意味着叠层 OLED 的功率效率不能大幅增加。最近，我们研究发现，用有机半导体异质结（OHJs）作为叠层 OLED 的电荷产生层能够大大提高器件的功率效率，这是此前所用的常规 CGLs 很难实现的。在这篇专题文章中，我们综述了用 OHJs 作为 CGLs 的叠层 OLED 的最新进展，其中包括这种 CGLs 的设计概念以及对有机半导体材料的能级与迁移率等的基本要求。我们的结果表明，使用 OHJs 作为 CGLs 具有普适性，可用于制造高功率效率的叠层 OLED。我们相信，这种用 OHJs 作为 CGLs 的概念为制备高功率效率的叠层 OLED 开辟了新的途径，特别是在制备照明用叠层白光 OLED 中具有很大的潜力。



8. Guanidinated amphiphilic cationic copolymer with enhanced gene delivery efficiency

Ruogu Qi, Suhong Wu, Haihua Xiao, Lesan Yan, Wenliang Li, Xiuli Hu, Yubin Huang, Xiabin Jing*

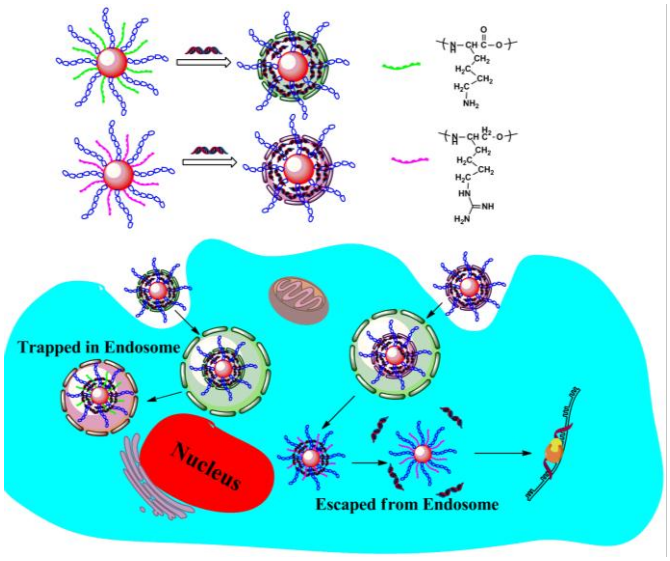
J. Mater. Chem., 22(36), 18915-18922, 2012

细胞膜及内涵体膜是蛋白、核酸等大分子进入细胞的生物学屏障。突破细胞的膜的屏障，促进大分子生物药物进入细胞，对于提高它们的疗效具有重要意义。细胞穿膜肽是近年研究较多的功能性分子，尤其是在药学和治疗学领域，为药物的递送及靶向治疗提供了新的研究思路。

细胞穿膜肽(cell-penetrating peptides, CPPs) 是一类具有较强细胞膜穿透能力的多肽，如TAT、MPG、PEP-1、寡聚精氨酸和寡聚赖氨酸等，它们能将大分子药物与给药载体如多肽、蛋白质、寡聚核苷酸、纳米粒和脂质体等导入细胞内并保持其生物活性，且不损伤细胞膜结构和功能，同时其转运效率高，无需消耗细胞能量。尽管各种穿膜肽的穿膜机制不完全相同，但它们的结构具有一些共性:（1）富含碱性的氨基酸残基，一般为带有正电荷的长短不一的多肽片段，如精氨酸、组氨酸等氨基酸序列。(2)分子中具有两亲性结构,如 penetratin 和 PEP-1 等。虽然目前对穿膜肽的穿膜机制尚不明确，但其带正电的富含胍基精氨酸的片段对穿膜作用贡献巨大，这一点得到了众多实验研究结果的支持。例如寡聚精氨酸是一类人工合成的高效阳离子穿膜肽，它由精氨酸通过固相合成得到，通常认为其穿膜机理为高密度的胍基通过与细胞膜上磷酸酯形成氢键从而破坏了细胞膜的有效结构，而相比之下同聚合度的赖氨酸则无此功效。由于胍基在穿膜上具有无可比拟的优势，因此大量的工作报道了键合有寡聚精氨酸的聚合物及脂质体在基因输运方面的应用。

本研究组利用仿生学的原理，借鉴富胍基穿膜肽的穿膜作用,合成了以两亲性三嵌端共聚物聚乙二醇-聚己内酯-聚赖氨酸（mPEG-b-PCL-b-PLL）为载体,聚赖氨酸侧链氨基侧链转化为带有穿膜功能的胍基，由此合成一种新型的具有仿穿膜肽结构的两亲性 mPEG-b-PCL-b-PLL 衍生物——胍基化的聚乙二醇-聚己内酯-聚赖氨酸(Guanidinated of monomethoxy poly(ethylene

glycol)-block-poly(ε-caprolactone)-block-poly(L-lysine) , mPEG-b-PCL-b-PLLG)。一方面该两亲性高分子材料 mPEG-b-PCL-b-PLLG 可以通过静电复合的方法包载 siRNA 自组装形成外层 PEG，中间层为胍基化的 PLL 与 siRNA 形成的聚电解质层，内核为疏水的 PCL 的三层聚合物胶束；另一方面，材料表面修饰的富含胍基阳离子残基的侧链，以类似穿膜肽的作用促进 siRNA 的细胞转运和胞内释放，如下图所示：



Journal of Materials Chemistry, 22(7),18915-18922, 2012

生物评价结果表明：这种通过一种简便而温和的方法成功合成了胍基化的两亲性共聚物聚乙二醇-聚己内酯-聚赖氨酸（mPEG-b-PCL-b-PLLG），用以模拟富含精氨酸的穿膜肽在高密度的胍基修饰的情况下有效降低了细胞毒性，并且在保持载体的稳定性的情况下，有效提高了载体的内吞能力及 siRAN 的内涵体逃逸能力，进而改善了聚合物的转染效率。

9. Porous heterogeneous organic photocatalyst prepared by HIPE polymerization for oxidation of sulfides under visible light

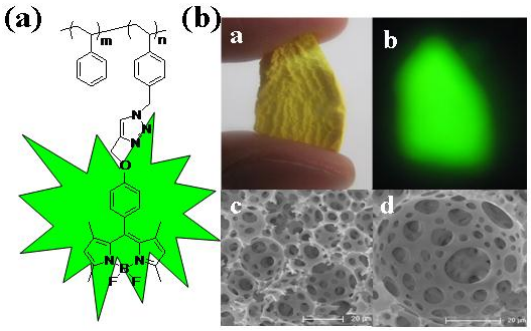
Wenliang Li, Wenjing Zhang, Xiaoqing Dong, Lesan Yan, Ruogu Qi, Weicai Wang, Zhigang Xie, Xiabin Jing*

J. Mater. Chem., 22(34), 17445-17448, 2012

BODIPY 类荧光染料具有十分优异的光物理性能，尤其是其良好的光稳定性使其有许多的应用领域，将 BODIPY 染料用作可见光光催化剂是其应用领域之一。鉴于 BODIPY 染料较好的光催化性能，应当进一步尝试构建基于 BODIPY 染料的非均相催化剂。加以适当调控，这有可能成为一种有高催化活性，有较大应用转化前景的新型催化剂。催化剂的负载是催化领域的一个基本问题，已报道的可以作为催化剂载体的材料非常多，包括硅胶，海藻石，沸石，

碳纳米管，多孔无机纳米粒和交联聚合物等。这些载体材料多数为无机材料。无机材料做载体的一个突出缺点是，催化剂大多是利用物理吸附作用与无机材料结合的，这使得催化剂的负载量难以控制，并且很难负载足够多的催化剂。

为克服传统催化剂载体的缺点和不足，景遐斌课题组采用高内相乳液聚合（HIPE）模板法制备了一种含有 BODIPY 荧光染料的非均相催化剂。得到的材料具有孔体积大、孔径可调和结构坚固稳定的优点，十分适宜用作各种催化剂的载体材料。BODIPY 染料是通过键合的方式连接到到高内相乳液模板上的，形成稳定的非均相催化体系，利于催化剂的重复使用。这种催化剂材料具有贯通的孔道，平均孔道直径为 8～10 μm，这些贯通的孔道由非常薄的孔壁分离开。这种高内相乳液聚合材料是一种韧性材料，耐摩擦，适宜作为非均相催化剂。



高内相乳液聚合材料保持了小分子 BODIPY 染料的光催化活性，在硫醚的可见光光催化反应表现出了很高的反应效率。同时，由于材料较好的力学性能和 BODIPY 染料良好的光稳定性，使得这种材料可以循环多次使用。

10. Facile preparation of core cross-linked micelles from catechol-containing amphiphilic triblock copolymer

Suhong Wu, Huihui Kuang, Fanbo Meng*, Yanjuan Wu, Xiaoyuan Li, Xiabin Jing, Yubin Huang*

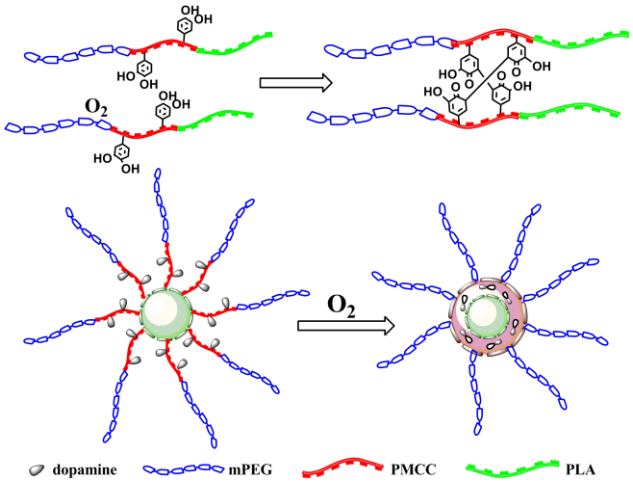
J. Mater. Chem., 22(30), 15348-15356, 2012

两亲性聚合物在选择性溶剂中能够自组装成胶束。在聚合物胶束的形成过程中，共聚物中的亲水链段会伸展在胶束外缘，对整个胶束起到立体稳定的作用。并且在体内循环时，亲水性和生物相容性的胶束外壳还会起到“隐身”作用，避开网状内皮系统的识别，从而避免被巨噬细胞所吞噬。值得一提的是，亲水外壳所具有的上述功能的前提是聚合物胶束在进入体液循环时仍然能保持胶束状态存在，即胶束结构不被破坏。然而，仿生聚合物胶束在用做药物载体的过程中存在的一个不可忽视的问题，即是抗稀释稳定性问题。载药胶束要达到较高的药效以及较低的副作用，首先需要其在传递过程中具有很好的稳定性，避免药物的提前泄

露。然而一般的载药胶束若被注射到体内，则会很快地被所处的体液环境所稀释。当其浓度低于临界胶束浓度（CMC）时就会解离成单分子状态，导致药物在到达病灶部位前被释放，造成对正常组织的损伤。

使胶束交联被认为是维持胶束纳米结构稳定性以及控制担载的药物释放速率的最有效的方法。一般来说有壳交联、核交联以及界面交联三种方式。但是目前的一些交联方式中，例如壳交联的方式容易改变表面亲水层的性质，并且为了避免胶束与胶束之间的交联，需要在交联的过程中提供高度稀释的环境；而核交联的方式基本上都需要添加额外的交联剂，或是需要光照等，还需要后续的工艺除掉添加剂等，不但有可能对包裹的药物产生影响，还耗时，不利于大规模的生产。

Dopamine 是海洋贻贝分泌的粘附蛋白主要成分 DOPA 的衍生物，它在氧化环境或氧化条件下易于自聚合成具有粘附或是后续反应功能的聚合物，这种性质被广泛用来在各种基底表面制备可粘附的聚合物涂层，以便于后续的表面改性。为了解决前面提到的胶束面临的问题，我们结合 dopamine 可以氧化交联的性质，制备了侧链接枝有可氧化交联单体 dopamine 的可降解两亲性的聚合物（如下图所示），在通入氧气的简单而温和的环境下制备了核交联的胶束，为制备稳定的胶束载药体系提供了简单并快速的可行办法。



核交联的胶束形成示意图

胶束通过氧气交联以后，得到了致密而稳定的结构。同时以阿霉素为模型药的体外药物释放行为表明胶束交联以后，具有很好的药物缓释效果，能在体内循环时保护药物，到达需要的肿瘤部位时内吞进入细胞随着聚合物的降解不断释放出药物。细胞实验证明交联胶束保持了抗癌药物的活性，并由于交联胶束具有更稳定的结构以及较小的尺寸，具有比非交联胶束增强的内吞效率。

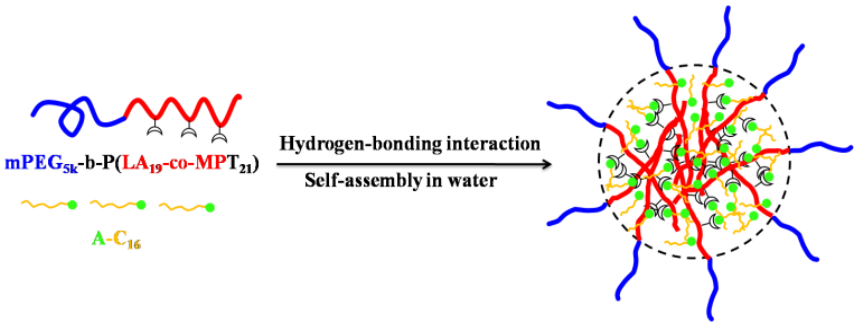
11. Biodegradable amphiphilic copolymer containing nucleobase: synthesis, self-assembly in aqueous solutions, and potential use in controlled drug delivery

Huihui Kuang, Suhong Wu, Zhigang Xie, Fanbo Meng*, Xiabin Jing, Yubin Huang*

Biomacromolecules, 13(9), 3004-3012, 2012

非共价键组装体的动态响应性使其在过去几十年中广泛应用于制备各种分子体系。其中氢键这种非共价键由于高度的方向性和强的结合力（多重氢键使用时）而备受关注。尤其是 James Watson 和 Francis Crick 在 1953 年提出 DNA 的双螺旋结构，并阐明了互补的碱基对（腺嘌呤-胸腺嘧啶，鸟嘌呤-胞嘧啶）在这一结构中起了重要作用。之后科学家也发现互补的碱基对在生物信息存储，遗传编码和蛋白质合成方面起着重要作用。然后化学家们开始研究碱基之间的氢键作用并利用这种特殊的作用来设计药物、分子传感器和功能体系结构。

由于水的竞争作用，碱基之间的氢键作用不能在水中有效地发挥。 而且目前利用碱基之间的氢键作用来进行自组装主要在有机溶剂中进行。为了在水中充分利用碱基之间的氢键作用并获得稳定的结构，一个合理的方法是为其创造一个疏水的微环境。受此启发，我们合成了两亲性高分子，利用酯缩合反应将碱基(胸腺嘧啶)接到聚合物的疏水段，另外在组装时加入互补的碱基(腺嘌呤)。该高分子在水中可以自主装成核-壳结构的纳米结构，其组装体的疏水性内核为碱基之间的氢键作用提供了微环境。其示意图如下：



Biomacromolecules 13(9), 3004−3012, 2012

结果表明两亲性高分子疏水性内核为碱基之间的氢键作用提供了有效的微环境。另外碱基之间的氢键作用也提高了组装体的稳定性。将该载体应用于药物缓释，发现碱基的量可以调节药物释放速度。担载药物的纳米颗粒可以被细胞内吞并且有效地杀死癌细胞。由于碱基对的相互作用对周围环境尤其是肿瘤细胞周边的微环境具备一定的响应性，因此这种稳定化的载药组装体可以很好的承担药物的靶向输送与释放的功能。也因为其天然的相互作用，有效地增加了输送体系的生物相容性。

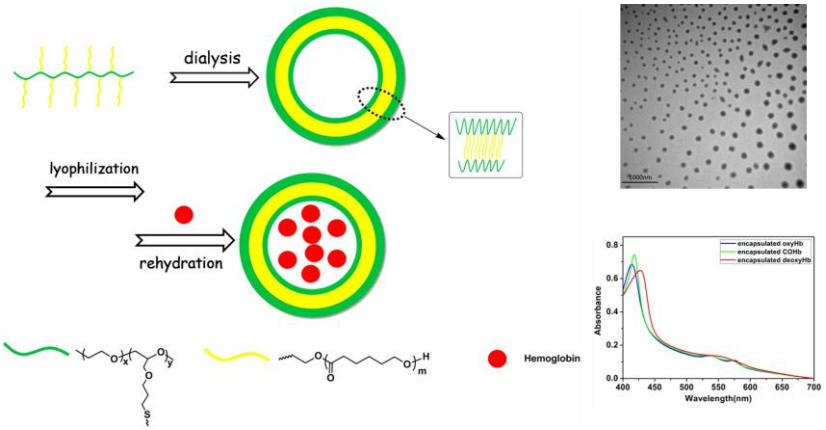
12. A novel amphiphilic copolymer poly(ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) -graft-poly(epsilon-caprolactone): Synthesis, self-assembly, and protein encapsulation behavior

Bin Li, Gao Chen, Fanbo Meng*, Taihang Li, Jun Yue, Xiabin Jing, Yubin Huang*

Polym. Chem.-UK, 3(9), 2421-2429, 2012

聚乙二醇（PEG）由于其良好的生物相容性是生物医用领域使用最广泛的大分子材料，目前应用最多的 PEG 材料主要是对商品化的 PEG 端基改性合成双官能化的 PEG，有限的反应位点限制了其作为药物载体的智能化。通过环氧乙烷和功能化环氧单体共聚在 PEG 侧链引入各种官能团，不仅可以实现 PEG 的多功能化，还可以用于构建复杂结构的高分子材料，是当前研究的热点。

本文通过苄醇引发环氧乙烷（EO）和烯丙基缩水甘油醚（AGE）阴离子聚合合成了侧链带有双键基团的聚乙二醇（PEAG），将末端羟基用乙酰氯封端，通过光引发巯-烯加成反应将双键定量的转变成羟基，再通过“grafting from”的方法引发 ε-己内酯聚合得到一系列侧链接枝聚己内酯的聚乙二醇（PEAG-g-PCL），并通过 ^{1}H NMR,^{13}C NMR, GPC,MALDI-TOF-MS 等表征了材料结构。通过调节亲水主链和疏水侧链的比例，共聚物可以在水溶液中组装成胶束，囊泡等不同形貌。为了实现该共聚物在药物传输领域的应用，我们以血红蛋白（hemoglobin，Hb）作为模型蛋白，尝试用得到的囊泡结构包裹水溶性药物。为了避免蛋白与有机溶剂的直接接触又不影响共聚物的组装结构，我们先将得到的共聚物囊泡冻干，然后在蛋白溶液中复融得到担载 Hb 的组装体（PEH），通过 TEM，SDS-PAGE 证明了 Hb 包裹在囊泡空心腔体里，UV-Vis 谱图证明包裹后 Hb 依然保留结合气体的活性，而相对文献报道的嵌段共聚物包裹 Hb，我们制备的共聚物囊泡实现了相对较高的包裹效率。我们认为，不同于嵌段共聚物形成囊泡膜层的堆积方式，接枝共聚物在形成囊泡时主链折叠导致囊泡内侧的亲水链较短而有利于水溶性药物的包裹。



Polym. Chem.-UK 3(9), 2421-2429, 2012

工作创新点主要表现在：1）合成了带有亲水主链疏水侧链的接枝共聚物材料，并首次系统研究了其在水溶液中的自组装行为，呈现出多种胶束形貌；2）将冻干-复融法（lyophilization–rehydration method）引入高分子领域，为聚合物囊泡包裹水溶性药物提供了一种新的思路；3）接枝共聚物在聚集过程中有别于嵌段共聚物的折叠堆积方式，利用这一特点可以赋予载体优于嵌段共聚物的特性（如物理交联，高包裹率等）。

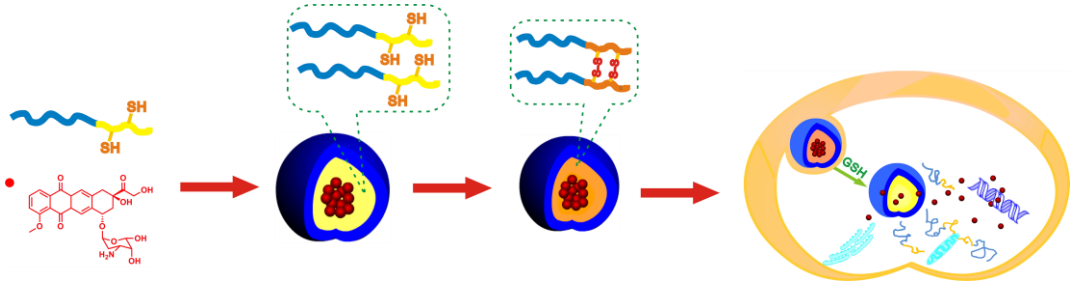
13. Reduction-sensitive core-cross-linked mPEG-poly(ester-carbonate) micelles for glutathione-triggered intracellular drug release

Lesan Yan, Wenbin Wu,Wei Zhao, Ruogu Qi, Dongmei Cui, Zhigang Xie, Yubin Huang, Ti Tong, Xiabin Jing*

Polym. Chem.-UK, 3(9), 2403-2412, 2012

近年来，脂肪族聚碳酸酯因其低毒、可生物降解，具有良好的生物相容性，易引入功能基团等优点，在药物控制释放、体内植入材料、组织工程等方面得到了越来越广泛的应用。将功能化侧基引入到聚碳酸酯链上，可以方便地引入诸如抗体、多肽类药物等生物活性物质，改善聚合物的降解性能，改善材料的表面性能以更好地适应细胞或组织器官粘附，生长等；或根据需要改善聚合物的各种物理化学以及生物学性能，因此侧链含功能化基团生物可降解聚碳酸酯的合成与应用在近些年来逐渐成为可降解聚碳酸酯研究的热点和重点之一。当前研究得较多的是在聚碳酸酯链上引入羟基，羧基，酯基，氨基，叁键、双键等功能性侧基。

本文设计合成了含有巯基的两亲性嵌段聚合物 mPEG-b-P(LA-co-MTC)，通过 1H NMR 和 GPC 等表征手段证明了所合成聚合物的结构。通过 DLS 和 TEM 考察了组装所形成胶束在交联前后的差异，并考察了其包裹及释放阿霉素（DOX）的能力，研究了谷胱甘肽（GSH）对 DOX 释放行为的影响；利用激光共聚焦观察不同 GSH 浓度下 DOX 释放的差异，并通过 MTT 实验来证明纳米胶束在不同 GSH 浓度下细胞毒性水平上的差别。这种材料的合成丰富和发展了聚酯类材料的应用领域，拓宽了智能化的药物载体将为抗癌药物的输送载体的材料基础。

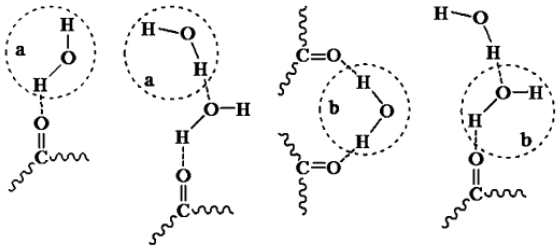


14. Spectroscopic study on water diffusion in poly(lactic acid) film

Ying Jin, Wei Wang, Zhaohui Su*

Polym. Chem.-UK, 3(9), 2430-2435, 2012

聚乳酸（PLA）由乳酸在一定条件下脱水缩合而成，是一种强度高、可塑性强的材料，而更重要的是具有无毒、无刺激性、良好的生物相容性及可生物降解吸收等特点，因此，PLA 材料在医用缝合线、药物可控释放载体、骨科内固定材料、组织修复材料等生物医用领域得到了广泛应用。在这些应用中，PLA 材料将不可避免地与水接触，而水在 PLA 薄膜中的扩散，水与分子基团和相区之间的相互作用将对材料各方面性能产生显著影响。我们采用衰减全反射红外光谱（ATR）研究水分子在 PLA 薄膜中的扩散过程，并对所得到的时间分辨红外谱图进行二维相关分析，由此在分子水平上探讨了水在 PLA 薄膜中的存在形式及其动态变化，以及水对 PLA 薄膜结构产生的影响。由此我们清晰地描述了水分子在聚乳酸薄膜中扩散的过程：水分子先与 PLA 的羰基形成中等强度氢键，随后的水分子进入薄膜微孔中形成水簇，并与羰基及其它水分子形成强氢键。同时由于水的进入，PLA 的结晶链段的构象分布发生变化，在水除去后，这个变化可以恢复，而 PLA 的非晶链段的构象分布不受水的影响。这些结果说明薄膜的微结构对水在其间的扩散起到了非常重要的作用，并为 PLA 材料的设计、加工过程及在生物医用领域的使用提供了指导。



15. Physical gelation of polypeptide–polyelectrolyte–polypeptide (ABA) copolymer in Solution

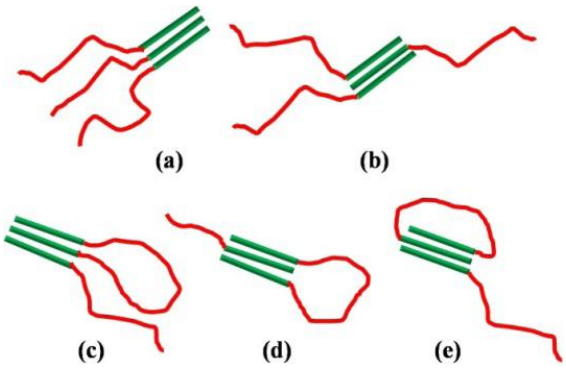
Ran Zhang, Xiaozheng Duan, Tongfei Shi*, Hongfei Li, Lijia An, Qingrong Huang

Macromolecules, 45(15), 6201-6209, 2012

近年来，含有多肽嵌段（peptide blocks）的嵌段共聚物作为新颖的生物活性材料和智能材料受到了广泛的关注。人们利用多肽嵌段的自组装结构作为凝胶材料的交联点来获得凝胶材料。一方面，可以通过调控 PH 值、盐浓度、温度或是溶剂性质等改变这种凝胶材料的性质；另一方面由多肽形成交联点结构具有复杂的二级有序结构，螺旋和β-折叠结构，特别是β-折叠还存在平行和反平行结构。目前对于这种含有复杂多肽结构的凝胶材料的微观聚集行

为研究的缺失导致人们难以理解该类凝胶机理等深层次问题。

基于以上原因，我们探讨了多肽-聚电解质 ABA 三嵌段共聚物在溶液中的溶胶凝胶转变行为。我们发现，构成 β 折叠的氢键形成方式不同，对体系的凝胶化行为以及链构象等性质影响也有所不同：反平行 β 折叠方式的溶胶凝胶转变区均提前于平行 β 折叠方式，其原因是反平行氢键的形成有利于体系中分子链以桥形方式存在；而平行氢键的形成则倾向于形成环形链，且由于该方式下聚电解质嵌段排列在 β 平面同侧。此外，随着浓度的增加，最初体系中占优势比例的环形链的分数迅速减少，而桥形链分数增加；浓度进一步增加使两种链分数反转；凝胶网络形成后，体系中桥形链占主导地位。由于分子链中聚电解质嵌段存在静电排斥作用和肽链段在凝胶网络中的相互牵制作用，所以该体系的 β 折叠平面的一维生长受到限制，并没有形成诸如纤维状的自组装结构，最终导致多肽链段形成小尺寸的 β 平面，并均匀分散于物理凝胶网络中。随着带电程度增加，虽然可以使得凝胶点向低浓度迁移即有利于形成凝胶，但是以牺牲 β 折叠的完整结构为代价。



Macromolecules 45(15), 6201-6209, 2012

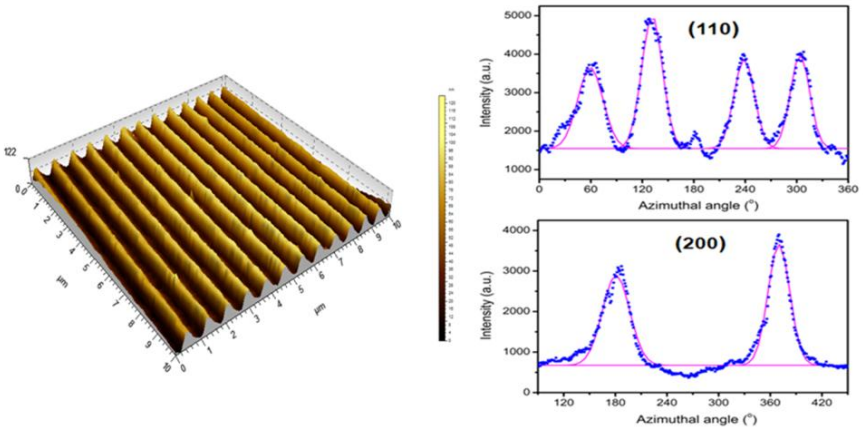
16. eLong-range ordered crystallization structure in the micromolded diblock copolymer thin film

Peng Zhang, Haiying Huang, Tianbai He*, Zhijun Hu*

ACS Macro. Lett., 1(8), 1007-1011, 2012

在结晶性嵌段共聚物体系中，结晶可能会突破微相结构（化学受限）而生长，该行为称为突破结晶。过去关于突破结晶行为的研究主要是通过调控温度来考查结晶前后的结构转变，对突破结晶的过程和晶体生长的中间态结构研究报道较少。本工作选用含有 PCL 柱的 **poly(butadiene)-*block*–poly(ε-caprolactone)** （**PB-*b*-PCL**） 薄膜作为研究对象，利用微压印技术对薄膜进行加工，在化学受限体系中引入物理受限来控制晶体生长，并在此基础上，对突

破结晶过程中的中间态晶体结构进行了观察研究。



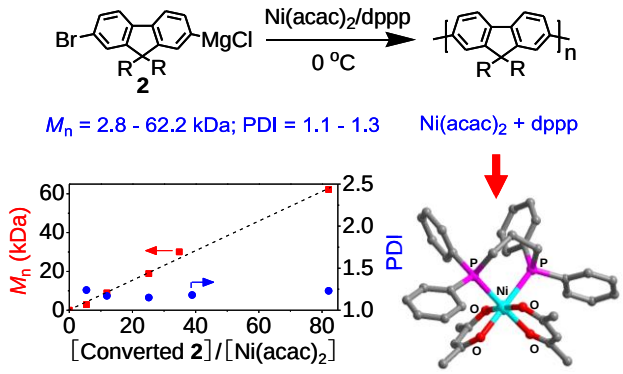
从 AFM 的结果我们可以发现，压印后的嵌段共聚物薄膜很好的复制了模板的条纹结构，晶体被限制在槽壁内。GIXRD 的结果证明 PCL 晶体沿着沟道长轴方向长程有序排列，即晶体的 b 轴沿平行于沟道的长轴方向排列。分析认为这是由于物理受限使无规柱沿着沟道长轴方向有序取向；与此同时，由于结晶物质浓度在平行于沟道长轴方向最大，因此，PCL 晶体会沿着沟道长轴方向快速生长。此外，化学受限场下的 PCL 柱直径只有 6.1 nm,由于尺寸效应的影响，PCL 晶体也会倾向于沿着沟道长轴方向有序排列。因此，本工作证明借助于物理受限和化学受限双重受限的手段，我们可以从纳米尺度上控制结晶过程中的分子扩散，从而制备长程有序的晶体结构。该工作为我们深入认识和利用聚合物在复杂受限场下的结晶行为提供了帮助。

17. Controlled synthesis of polyfluorenes via kumada catalyst transfer polycondensation with Ni(acac)(2)/dppp as the catalyst

Aiguo Sui, Xincui Shi, Shupeng Wu, Hongkun Tian, Yanhou Geng*, Fosong Wang

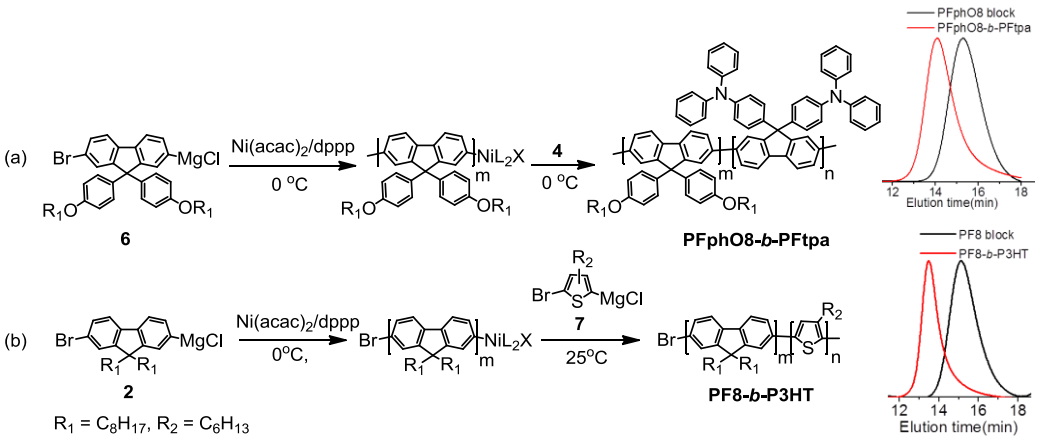
Macromolecules, 45(13), 5436-5443, 2012

共轭聚合物的光电性能与分子量、分子量分布等参数密切相关，但合成共轭聚合物通常采用的过渡金属催化偶联缩聚反应一般遵循逐步聚合机理，不仅反应时间长，对单体纯度要求高，而且所得聚合物的分子量、分子量分布等结构参数难以控制，聚合结果重现性较差。Kumada 和 Suzuki 催化剂转移链式缩聚反应的出现使解决上述问题成为可能，目前，采用此方法已经能够实现聚噻吩、聚苯、聚吡咯、聚吡啶等共轭聚合物的可控合成。



聚芴是最重要的共轭聚合物品种之一，2008 年，我们采用 $Ni(dppp)Cl_2$ 为催化剂，在国际上首先报道了聚芴的 Kumada 链式缩聚合成，但由于存在链转移和链终止反应，聚合不可控（*Macromolecules* **2008**, *41*, 8944.）。改变催化剂的配体结构，可以调节催化剂中心的立体和电子效应，增加催化剂的活性和稳定性，抑制聚合过程中的链转移和链终止反应，提高聚合的可控性。基于该思想，我们以 $Ni(acac)_2$ 为镍源，利用原位方法，筛选了不同的膦配体(PPh_3、dppe、dppp、dppf)。研究发现 $Ni(acac)_2$/dppp 催化体系能够实现 9 位上含不同取代的芴单体的可控聚合。利用 x-射线单晶衍射分析得知，$Ni(acac)_2$ 与 dppp 原位反应生成八面体配合物 $Ni(dppp)(acac)_2$。与常用的二价催化剂 $Ni(dppp)Cl_2$ 相比，$Ni(acac)_2$/dppp 催化下芴单体的聚合不但遵循链式机理，而且具有优异的可控性，所得聚合物的分子量能够由单体与催化剂的投料比进行控制。尤其是对于烷基取代芴，聚合物的分子量在较宽的范围内（2.8–62.2 kDa）可控，同时分子量分布保持在 1.20 左右。MALDI-TOF 和 ^1H NMR 分析发现，聚合物仅存在 Br/H 端基，说明该聚合过程中具有活性聚合特征。

利用上述聚合反应具有活性的特点，采用分步加单体的方法，成功地合成了两类基于芴的全共轭嵌段共聚物。以芴-噻吩二嵌段聚合物为例，其分子量高达 46kDa，且 PDI 仍保持在 1.30 左右。

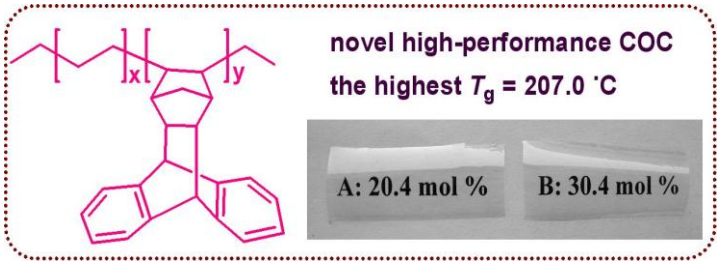


18. Synthesis of novel cyclic olefin copolymer (COC) with high performance via effective copolymerization of ethylene with bulky cyclic olefin

Miao Hong, Lei Cui, Sanrong Liu, Yuesheng Li *

Macromolecules, 45(13), 5397-5402, 2012

环烯烃共聚物(COC)是一类重要的工程塑料，具有许多优异性能，例如透明性高、光折射率高、耐热和耐化学腐蚀等，与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚碳酸酯(PC)等传统的透明性塑料相比，COC 还具有质轻和阻隔性好等优点。自 20 世纪 90 年代被首次报道以来，COC 迅速引起了学术界和工业界的广泛关注。乙烯/降冰片烯(NB)共聚物是一类最经典的 COC，然而研究发现：只有当 NB 的插入率超过 54 mol%时，乙烯/NB 共聚物才具备和聚碳酸酯类似的 T_g 值(150 °C)，在这样高的插入率下，分子链的刚性非常强，导致共聚物的脆性严重，这一缺点限制了乙烯/NB 共聚物在诸多方面的应用。因此，人们一直希望能发明一类新型 COC，在保持材料高 T_g 值的同时改善 COC 的脆性。



Macromolecules 45(13), 5397-5402, 2012

在本工作中，我们利用限制几何构型钛配合物 CGC/Al(^{i}Bu)$_3$/[Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$]催化体系引发乙烯与大体积环烯烃(HBMN)的高效共聚反应，成功制备得到一类新型的 COC。在优化聚合条件下，催化活性高于 1.0×10^7 g polymer/mol$_{Ti}$·h，共聚物的分子量为 205-439 kg/mol，分子量分布指数为 1.7-2.3，HBMN 插入率可在 30.4 mol%以下进行调节。DSC 和拉伸测试表明：在较低共聚单体插入率(30.4 mol%)的条件下，乙烯/HBMN 共聚物的 T_g 即可达到 207.0 °C，并且具有良好的机械性能，与经典的乙烯/NB 共聚物(ε = 2.7 %, T_g = 126.4 °C)和文献报道的 COC(ε = 2.8 %, T_g = 154.0 °C)相比，乙烯/HBMN 共聚物即使在高 T_g 的前提下仍然具有较高的断裂伸长率(ε = 7.6 %，T_g = 160.4 °C)，表现出良好的韧性。据我们所知，本工作合成的乙烯/HBMN 共聚物是首例同时具有高耐热性和良好机械力学性能的 COC 材料。紫外-可见光谱分析表明，乙烯/HBMN 共聚物具有良好的透明性，80 μm 厚的流延薄膜在 400-800 nm 范围内的透光率均大于 80 %，并且随着 HBMN 插入率的提高而增加。此外，由于乙烯/HBMN 共聚物中还含有可供化学改性的苯环，本工作还将乙烯/HBMN 共聚物作为聚烯烃反应性中间体，通过磺化

反应，合成了新型阳离子化的功能化聚烯烃材料。

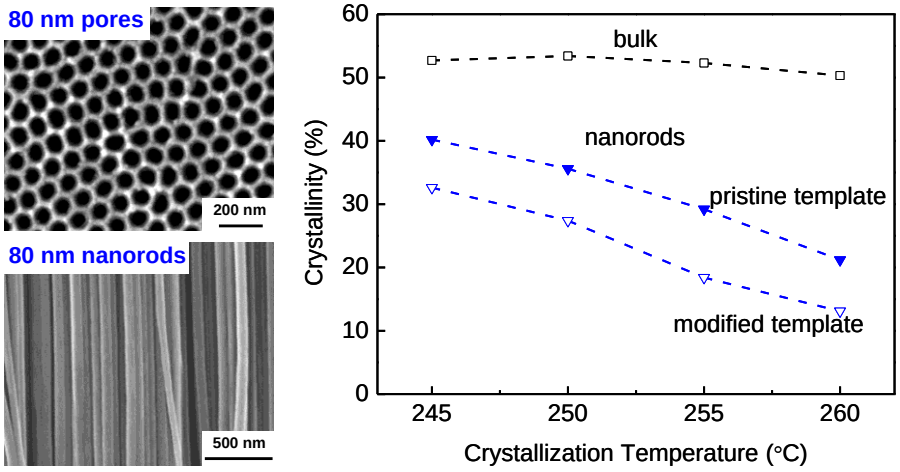
工作创新点主要表现在：利用乙烯和大体积环烯烃(HBMN)的共聚反应，成功制备了高透明性、高耐热性和良好机械力学性能的环烯烃共聚物，这种 COC 是一种新型高性能透明材料，具有良好的应用前景。

19. Effects of temperature and template surface on crystallization of syndiotactic polystyrene in cylindrical nanopores

Meng Li, Hui Wu, Yan Huang, Zhaohui Su*

Macromolecules, 45(12), 5196-5200, 2012

高分子纳米材料在微电子学、光学、力学、生物、化学等方面有广泛的应用前景，引起了人们极大的关注。对于半结晶性高分子材料而言，其力学、电学、光学等性质主要是由晶区的结构决定的。因此，深入研究高分子在二维受限环境下的结晶行为对于设计制备结晶高分子纳米管或纳米线具有重要意义。研究表明，高分子在纳米孔洞内的受限程度与结晶时的过冷度显著影响其结晶行为。最近的分子模拟结果和我们前期研究显示，纳米孔洞侧壁的表面性质会严重影响纳米孔道内高分子的结晶，但这个结果尚有待实验证实。我们以正己基三甲氧基硅烷修饰阳极氧化铝模板，在纳米孔洞的表面引入疏水性烷基链，得到了具有低表面能的纳米模板，进而以显微红外光谱技术研究高结晶温度下间规聚苯乙烯(sPS)在不同孔径的纳米模板内的结晶行为。我们发现本体膜内 sPS 的结晶度几乎不随结晶温度变化，但在纳米孔洞内的结晶度则随过冷度的增大而增加，这可能是由于低温下孔道表面具有更强的诱导结晶作用；而且相比于原始模板，在烷基修饰的低表面能模板内 sPS 的结晶度更低，这源自于低表面能模板孔道对表面成核抑制的作用。下图所示为模板孔洞结构及 sPS 纳米棒形貌及结晶度数据。



这项研究表明，表面诱导成核在高分子在纳米孔洞中的结晶起着重要作用。这个结果有助于理解高分子在纳米模板中的结晶行为，并指导高分子纳米器件的设计和制备。

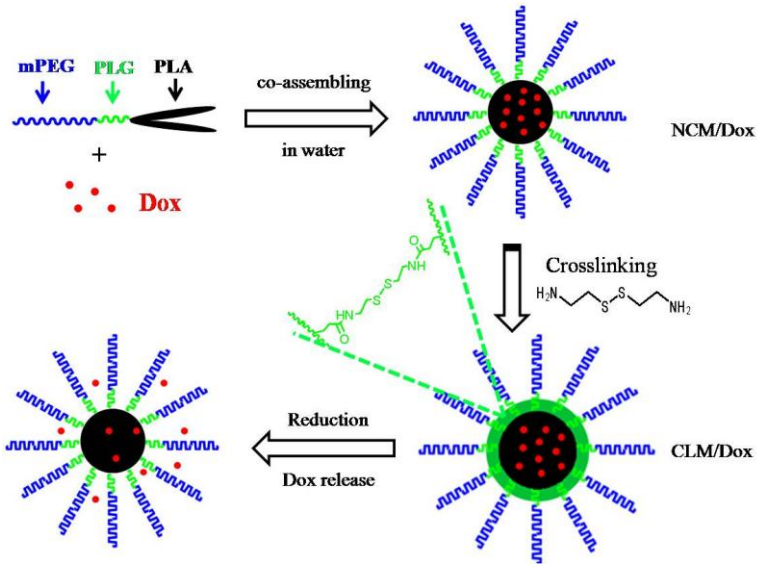
20. Reduction-responsive shell-crosslinked micelles prepared from Y-shaped amphiphilic block copolymers as a drug carrier

Jun Yue, Rui Wang, Shi Liu, Suhong Wu, Zhigang Xie, Yubin Huang, Xiabin Jing*

Soft Matter, 8(28), 7426-7435, 2012

纳米胶束作为药物载体具有体积小、容易制备和设计多样化等优点，但是稳定性相对于其他纳米载体（如脂质体和纳米凝胶）较差，另外，负载疏水性药物后，药物的突释现象严重，纳米载体往往还没有到达肿瘤部位时，药物就已经开始有了明显的释放，这不仅降低了药物的生物利用度，同时还造成严重的毒副作用。

克服上述问题有两条途径：其一，将药物通过化学键或者强的物理相互作用（如氢键等）连接在高分子链上，并合理设计高分子与药物的连接位点，使药物释放具有环境响应性质；其二，制备交联型胶束，将胶束的壳层或者内核甚至界面层交联后，药物的释放速度有了明显下降，同时合理设计交联方式，使交联后的胶束到达肿瘤部位后能迅速解交联，从而释放药物，发挥疗效，这种交联就被称为环境响应型交联。



Soft Matter 8(28), 7426–7435, 2012

本文通过开环聚合的方法制备了Y型两亲性嵌段共聚物mPEG-*b*-PLG-*b*-$(PLA)_2$，亲水层由两部分组成：外层为PEG，内层为聚谷氨酸（PLG）；疏水核则由两条相同链长的聚乳酸链构成。模型药物阿霉素（Dox）负载以后，通过还原响应型二胺（胱胺）进行交联，从而制备了Dox

负载的还原响应型内壳交联胶束（如图所示）。研究表明，交联以后Dox的释放明显减慢，加入还原剂DTT后，Dox的释放加快，实现了还原响应性质。体外稳定性证明，交联胶束相比未交联胶束的体外稳定有明显提高。另外，体内药代动力学实验表明，交联胶束的血液循环时间比未交联胶束长，且5K分子量的PEG比2K分子量的PEG有更好的抗蛋白吸附能力。综上所述，所制备的还原响应型壳交联胶束可作为一种优良的药物载体进行体内靶向药物的输送。

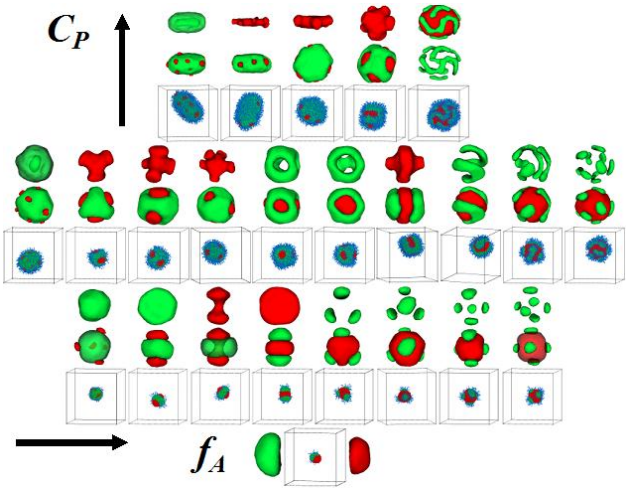
21. Highly symmetric patchy multicompartment nanoparticles from the self-assembly of ABC linear terpolymers in c-selective solvents

Weixin Kong, Wei Jiang, Yutian Zhu*, Baohui Li*

Langmuir, 28(32), 11714-11724, 2012

两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中可以自发组装形成大量形态各异的纳米粒子。通常，组装所形成的纳米粒子根据其表面形貌可分为各向同性纳米粒子与各向异性纳米粒子。其中，像双面神型、多斑点型等各向异性纳米粒子具有高度对称结构，可以进一步组装形成更大尺寸的组装体，因此其制备受到人们的广泛关注。

在本工作中，我们采用 Monte Carlo 模拟方法研究了线性 ABC 三嵌段共聚物在 C 嵌段选择性溶剂中的自组装行为。通过改变两疏水嵌段比例及嵌段共聚物浓度，我们获得众多高度对称的多斑点型的纳米粒子，如图所示：



Langmuir 28(32),11714−11724, 2012

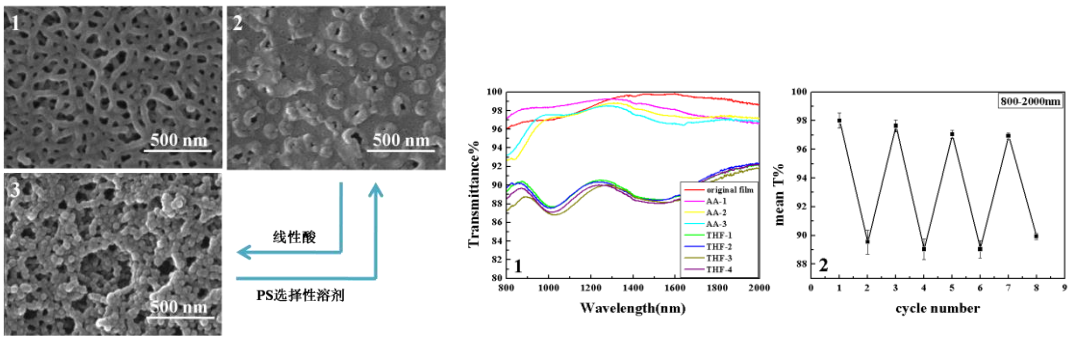
通过 Monte Carlo 技术，我们不仅预测了大量结构新颖的多斑点型纳米粒子，而且还明确这些纳米粒子形成的物理机制及控制其形成的影响因素。

22. Intelligent reversible nanoporous antireflection film by solvent-stimuli-responsive phase transformation of amphiphilic block copolymer

Xiao Li, Xinhong Yu, Yanchun Han*

Langmuir, 28(28), 10584-10591, 2012

由于可以借着减少反射而增加整个光学系统的透射率以及可以使光学系统所成影像的对比度增高，减反射薄膜在许多光学技术中起着关键的作用。目前，减反射薄膜广泛应用于液晶显示器偏光膜及其触控面板、投影电视、太阳能电池、激光和光学透镜等领域。其中，智能的可逆减反射薄膜也得到了越来越多的关注，其在建筑或车辆窗口、天窗及内部分离部件上有着潜在的应用价值。为了克服已有可逆减反射薄膜的波段仅限于可见光区的缺点，实现在近红外光区透光率可逆的聚合物减反射薄膜。我们将聚苯乙烯和聚 4-乙烯基吡啶的嵌段聚合物（以下简称 PS-b-P4VP）溶解在四氢呋喃和 N，N-二甲基甲酰胺的混合良溶剂中。在清洁的基底上旋涂成膜，随后立即将样品浸泡在劣溶剂中，取出后用去离子水冲洗并吹干，放入真空烘箱内抽干剩余溶剂，得到表面相对致密而内部多孔的结构。将这种多孔薄膜放置在 PS 的选择性溶剂中进行退火，由于 PS 体积溶胀而消除孔洞。为了重建孔洞结构，将薄膜继续浸泡在线性脂肪酸溶剂中，那么 P4VP 嵌段与酸的氢键作用形成以 P4VP 为壳，PS 为核的胶束，同时氢键质子化使壳链段带正电荷，那么链段间的排斥力使得结构变为松散堆积的胶束微球。当交替使用 PS 选择性溶剂和线性脂肪酸处理薄膜时就会得到透光率的循环变化。这种“消除-重建”的多孔结构可以使薄膜在近红外光区得到“减反射(98.0 %)-非减反射(90.0 %)”两种状态间的可逆循环。



Langmuir 28(28), 10584-10591, 2012

23. NNN-tridentate pyrrolyl rare-earth metal complexes: structure and catalysis on specific selective living polymerization of isoprene

Lingfang Wang, Dongtao Liu, Dongmei Cui*

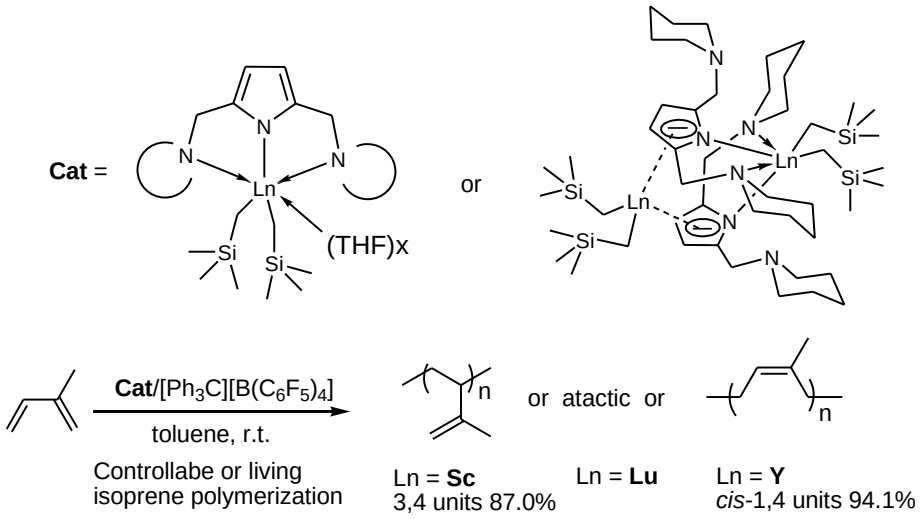
Organometallics, 31(17), 6014-6021, 2012

相比于茂系配体，吡咯及其衍生物在金属有机配合物中具有更多样的配位方式，可以与中心金属以N- $k^1(\sigma)$或$\eta^5(\pi)$的方式配位。在过去的几十年中，人们报道的吡咯基过渡金属配合物都采取σ-或π-的配位方式，而对于吡咯配体的主族金属配合物一般只采取σ-的配位方式。同时，吡咯基金属配合物还具有非常优异的催化聚合性质。钛、锆和铪的吡咯亚胺配合物可以高活性催化乙烯聚合；双吡咯亚胺的稀土烷基配合物可以单组份催化甲基丙烯酸甲酯和己内酯聚合；η^5-配位的吡咯基阳离子稀土配合物可以高效引发苯乙烯高间规聚合。

最近，我们课题组合成的具有η^5/k^1混合配位方式的双齿吡咯亚胺稀土配合物对丙交酯和异戊二烯显示了很好的催化聚合活性，但对异戊二烯聚合的可控性较差。基于此我们报道了稳定性更好的三齿吡咯稀土配合物可以实现对于异戊二烯的高选择性可控聚合。

我们合成了一系列NNN-三齿的吡咯双胺稀土配合物，当胺为五元环，中心金属为钪、钇和镥时，均可以分离得到σ-配位的单吡咯配体双烷基稀土配合物；当胺为六元环，中心金属钇和镥为时，分离得到η^5/k^1混合配位的稀土烷基配合物。在有机硼盐的活化下，这些配合物均可以高活性引发异戊二烯可控聚合，并且所得聚合物的选择性与中心金属密切相关。当中心金属为钪时可以得到3,4-结构的聚异戊二烯；当中心金属为钇时得到是高顺-1,4结构的异戊二烯；当中心金属为镥时所得聚合物为无规结构。

工作创新点主要表现在：1）通过吡咯配体上胺的结构改变可以实现稀土配合物的配位方式从 k^1 到 η^5/k^1 的转变；2）通过改变中心金属的种类可以完成所得聚合物的选择性从 3,4-到顺-1,4 的翻转。



24. Yttrium hydride complex bearing CpPN/amidinate heteroleptic ligands: synthesis, structure, and reactivity

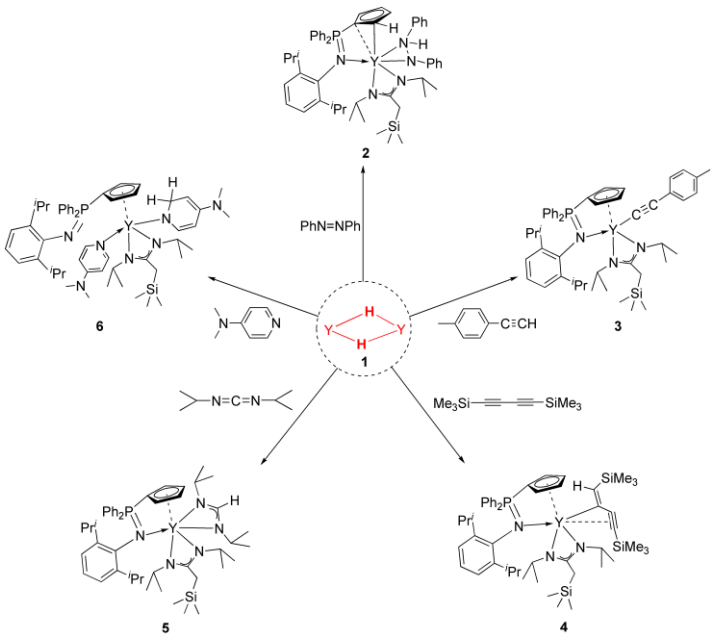
Zhongbao Jian, Noa K. Hangaly, Weifeng Rong, Zehuai Mou, Dongtao Liu, Shihui Li, Alexander A. Trifonov, Jörg Sundermeyer*, Dongmei Cui*

Organometallics, 31(12), 4579-4587, 2012

稀土金属氢化物由于其丰富的结构类型及多才多艺的反应性，在稀土金属有机化学领域占有一个重要的地位。自从 1982 年 Evans 小组报道了第一个稀土金属氢化物以来，大量的稀土单氢化物、双氢化物、多氢化物甚至末端氢化物已经被广泛合成并且其反应性也被广泛开采。在这些氢化物中，其辅助配体或者为单茂配体、双茂配体及限制几何构型配体，或者为非茂配体如脒基、胍基、氨基吡啶和三吡唑硼。然而，基于杂配的稀土金属氢化物却很少有报道，特别是茂/非茂杂配的稀土金属氢化物更少。在杂配的稀土金属氢化物中，通过改变混合配体的框架可以方便地调节氢化物的空间效应和电子效应，从而使氢化物在动力学稳定性和高反应性之间达到一个平衡。

在本文中，我们合成了首次一类 CpPN/脒基杂配的钇氢化物 {(C_5H_4–PPh_2=N–$C_6H_3{}^iPr_2$)Y[^{i}PrN=C(CH_2SiMe_3)–N^{i}Pr](μ-H)}$_2$ (**1**)，并研究了其与含 C–C、C–N 或 N–N 不饱和键的基质的反应性。

CpPN/脒基杂配的钇氢化物 **1** 与偶氮苯反应制备了配合物 (η^2-C_5H_4)–PPh_2=N–$C_6H_3{}^iPr_2$Y[^{i}PrN=C(CH_2SiMe_3)–N^{i}Pr][η^2(*N,N'*)-PhNNHPh] (**2**)，其中 CpPN 配体以罕见的 η^2/κ-*N* 配位方式键合到钇金属中心。钇氢化物 **1** 与对甲基苯乙炔发生质子消除反应生成了钇末端炔配合物 C_5H_4–PPh_2=N–$C_6H_3{}^iPr_2$Y- [^{i}PrN=C(CH_2SiMe_3)–N^{i}Pr][C≡CPh(*p*-Me)] (**3**)。改变含酸性末端炔氢质子的对甲基苯乙炔为 1,4-双(三甲硅基)-1,3-丁二炔，其与钇氢化物 **1** 通过插入反应生成了钇的炔丙基配合物 **4**。此外，不同于 CpPN/脒基杂配的钇单烷基配合物对 *N*,*N'*-二异丙基碳双亚胺呈现的惰性行为，钇氢化物 **1** 与 *N*,*N'*-二异丙基碳双亚胺在室温下即可生成钇脒基配合物 C_5H_4–PPh_2=N–$C_6H_3{}^iPr_2$Y[^{i}PrN=C(CH_2SiMe_3)–N^{i}Pr] (^{i}PrN=CH–N^{i}Pr) (**5**)。鉴于 Y–H 键对亚胺键的插入反应，钇氢化物 **1** 与 4-二甲氨基吡啶反应生成了 1,2-插入产物 C_5H_4–PPh_2=N–$C_6H_3{}^iPr_2$Y[^{i}PrN=C(CH_2SiMe_3) –N^{i}Pr][η^1-NC_5H_5(*p*-NMe_2)](DMAP) (**6**)。上述反应揭示 CpPN/脒基杂配的稀土金属氢化物不仅可以具有好的稳定性，而且可以拥有优异的反应性。本文核心图如下：



25. Fluorescence-labeled immunomicelles: Preparation, in vivo biodistribution, and ability to cross the blood-brain barrier

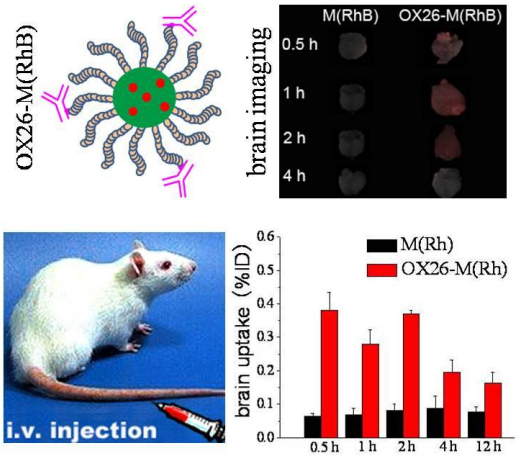
Jun Yue, Shi Liu, Rui Wang, Xiuli Hu, Zhigang Xie, Yubin Huang, Xiabin Jing*

Macromol. Biosci., 12(9), 1209-1219, 12

血脑屏障（blood-brain barrier, BBB）是指在血管和脑之间有一种选择性地阻止某些物质由血液进入脑实质的“屏障”。 血脑屏障对于保护正常脑组织（神经元）免遭外来物质侵害非常重要，然而，对于患有神经系统疾病（如神经胶质瘤）的病人来说，血脑屏障的这种保护作用却限制了常规化疗药物进入脑组织的病变部位，这也是目前治疗神经系统疾病药物种类稀少的原因之一。研究表明，脑毛细血管内皮细胞（BCECs）的管腔侧表达着一类与营养物输送有关的蛋白质受体，它们可通过“受体介导的内吞作用”将营养物输送到脑组织。借助于这一特点，在纳米尺度药物释放载体表面连接上能够识别 BCECs 受体的配体分子，便可增加纳米药物跨越 BBB 运输药物的能力，实现脑组织靶向给药。与天然配体相比，能够识别 BBB 上特殊受体的单克隆抗体具有明显优势。如（1）抗体特异性强，可克服天然配体在“受体结合”问题上遇到的内源性配体竞争；（2）某些抗体除了具备与其受体识别增强内吞作用外，还可抑制 BBB 上 ABC 传输子功能，减少药物被“泵”回血液的机会。

本文，我们设计并制备了罗丹明 B 标记的聚合物混合胶束，并在混合胶束表面成功键合单克隆抗体 OX26（抗转铁蛋白受体抗体），所形成的胶束被称为“免疫胶束（immunomicelles）”。然后，以健康的 Wistar 大鼠为模型，采用离体荧光分析方法研究了免疫胶束的药代动力学和

跨血脑屏障运输能力。结论：免疫胶束与普通胶束相比，免疫胶束的跨血脑屏障运输能力大大提高（图示意图所示），而正常组织的生物分布并没有明显差异。尽管脑组织摄取免疫胶束的绝对量仍然很低，但这项研究从概念上证明了免疫胶束对于脑靶向给药设计的可行性。

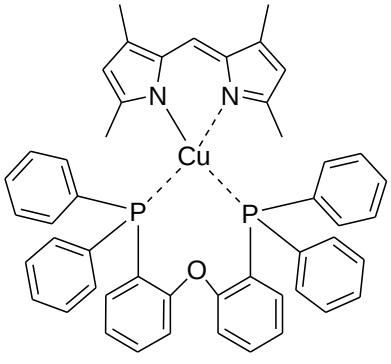


26. Synthesis and characterisation of neutral mononuclear cuprous complexes based on dipyrrin derivatives and phosphine mixed-ligands

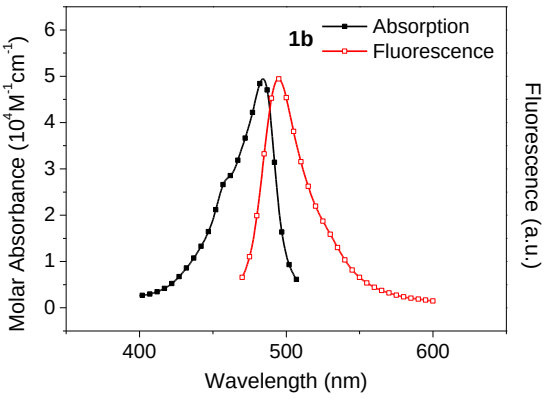
Xiaohui Liu, Hongmei Nan*, Wei Sun, Qikai Zhang, Mingjian Zhan, Luyi Zou, Zhiyuan Xie, Xiao Li, Canzhong Lu, Yanxiang Cheng*

Dalton T., 41(34), 10199-10210, 2012

课题组前期工作已经证明，中性铜配合物具有与离子型铜配合物相似的磷光发射性能，且由于配体共轭程度的增加，导致这类配合物拥有双峰发射，可以用作氧气的比率荧光传感。同期的文献工作也报道了多个系列中性配合物的合成与发光性质，同样证实了中性铜配合物存在配体内的电荷转移跃迁。这些研究工作揭示了负电荷配体对中性配合物的发射性质具有更大的影响，因此，寻找独具磷光发射中性铜配合物、考察配体结构对配合物分子发光性质影响规律是课题组的一项研究重点。



1b



本工作中，以含不同取代基的4,6-二吡咯甲烷为主配体、芳基膦为辅助配体，合成了一系列中性单核铜(I)配合物，除1,5,9-三苯基二吡咯甲烷铜(I)配合物由于空间位阻形成三配位结构外，其他配合物均是四配位四面体配位构型。所有配合物在230 nm附近及450-540 nm之间均显示了强的π-π*吸收，与经典铜(I)配合物不同，在低能量处未观察到特征的金属向配体电荷转移(MLCT)跃迁。配合物在二氯甲烷溶液中的最大发射位于495-595 nm之间，时间分辨荧光光谱测定了配合物的激发态寿命为5-8 ns。负电荷配体共轭程度的增加使得激发态能级降低和金属-配体间相互作用减弱，进而导致MLCT跃迁禁阻，而有利于π-π*跃迁，从而使得这类配合物只表现出荧光发射。理论计算同样证实了配合物的最低能量吸收和发射均来自于配体内的电荷转移(ILCT)跃迁。图中所示为其中配合物1b的分子结构和其吸收与发射光谱。该工作的意义在于揭示了强拉电子负电荷配体可以降低金属-配体间作用、进而抑制旋轨耦合、不利于磷光发射，因此设计和制备与金属d轨道能级相匹配的配体是充分利用三线态磷光发射的关键因素。

27. Vesicle structure and formation of AB/BC amphiphile mixture based on hydrogen bonding in a selective solvent: A monte carlo study

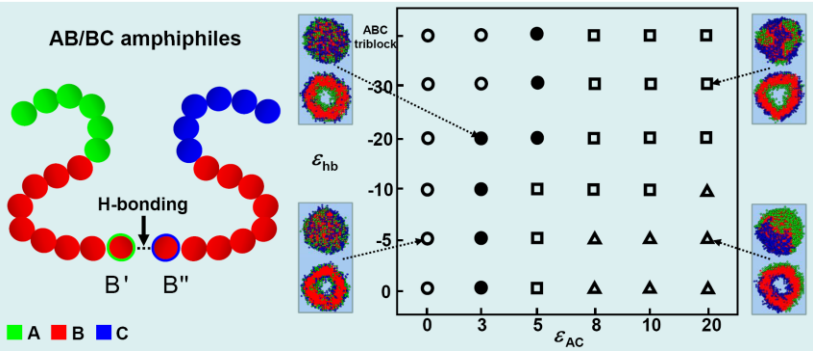
Yuanyuan Han, Jie Cui, Wei Jiang*

J. Phys. Chem. B, 116(30), 9208-9214, 2012

聚合物囊泡膜通常分为三层，内外两个亲水层以及处于二者之间的疏水层。具有非对称层结构的聚合物囊泡在药物输运与靶向定位等领域具有其独特的应用价值。因此，对于非对称囊泡膜结构及其形成机制的研究在近期引起了人们的广泛关注。通常，人们选用 ABC 三嵌段共聚物（其中 A、C 为亲水嵌段，B 为疏水嵌段）来制备非对称囊泡，但是合成具有精密配比的 ABC 三嵌段共聚物较为困难并且成本高昂。基于氢键相连的伪嵌段共聚物在某种程度上与嵌段共聚物具有相似的自组装行为，然而以氢键缔合来制备伪嵌段共聚物远比合成具有类似结构的嵌段共聚物容易，这为制备非对称囊泡以及调控其形貌结构提供了更多选择。但目前人们对于氢键对聚合物囊泡膜结构的影响及其在囊泡形成过程中所起到的物理机制还不甚了解。因此，我们采用 Monte Carlo 模拟方法研究了基于氢键的 AB/BC 两嵌段共混物在 A、C 嵌段的选择性溶剂中所形成的聚合物囊泡的膜结构及其形成机理。

模拟结果表明：通过调节氢键相互作用以及 A、C 嵌段间的排斥作用，囊泡的内外亲水

表面会呈现出十分丰富的相分离结构，从而形成具有不同膜结构的聚合物囊泡，其中包括对称囊泡、ABC 三层膜结构非对称囊泡、外表面微相分离的非对称囊泡以及外表面呈 Janus 状的非对称囊泡。通过对体系中氢键成键率的研究发现，这些丰富的囊泡膜结构是由于氢键相互作用与 A、C 嵌段间的排斥作用二者之间相互竞争所导致。这一模拟结果为实验科学家调控基于氢键相互作用的非对称囊泡膜结构提供了一定的理论依据。此外，通过观察体系中囊泡形成过程发现，囊泡的形成机制同样依赖于氢键相互作用。在基于氢键相互作用的体系中，囊泡通常是通过亲水嵌段在胶束中的扩散而形成，当改变 A、C 嵌段间的排斥作用时囊泡形成过程并不会发生明显改变。然而，在嵌段共聚物体系中囊泡形成过程强烈地依赖于 A、C 嵌段间的排斥作用，即当 A、C 嵌段间的排斥作用较强时，囊泡是由片层弯曲而形成；反之，囊泡是由亲水嵌段在胶束中的扩散而形成。通过对体系中一系列微观参量的统计及分析发现，正是由于氢键的可逆性导致了基于氢键的聚合物囊泡形成过程与嵌段共聚物囊泡形成过程对 A、C 嵌段间的排斥作用的变化有不同的响应。



J. Phys. Chem. B 116(30), 9208-9214, 2012

28. Highly ordered thin films of 5,5 ''-bis(3 '-fluoro-biphenyl-4-yl)-2,2 ':5 ',2 ''-terthiophene with two meso-phases

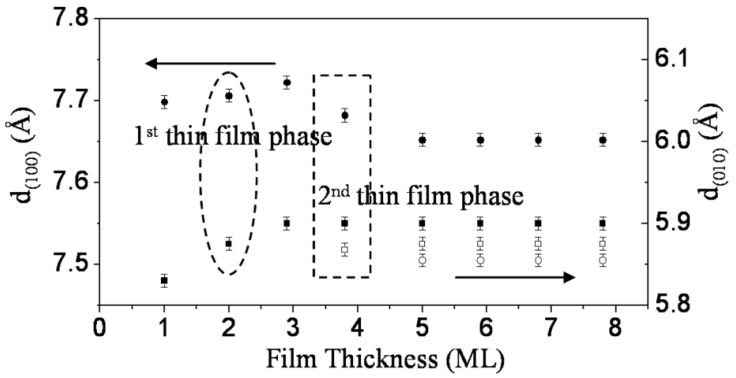
Xiaolan Qiao, Hao Chang, Lizhen Huang, Jidong Zhang, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan*

Phys. Chem. Chem. Phys., 14(29), 10279-10284, 2012

近年来，有机半导体薄膜由于其在有机光电器件中的应用而成为研究热点。相对于无机半导体薄膜，对有机薄膜生长机制的研究仍处于初级阶段，通常采用无机薄膜生长理论来解释有机薄膜的生长。然而，由于有机分子与分子间及分子-基底间弱的范德华作用力和分子自身的各向异性，有机薄膜生长过程更加复杂。更加重要的是，有机晶体通常表现出多晶行为，并且它们的薄膜通常表现出基底诱导的、不同于体相的中间相（薄膜相）。研究表明，体相

通常出现在较厚的薄膜中。然而，对于薄膜相到体相的转变机理是不清晰的。

为进一步了解有机薄膜生长行为和相行为，本工作对间位氟取代的 *m*-F2BP3T 棒状分子薄膜生长行为进行了详细研究。结果表明，*m*-F2BP3T 薄膜前四个分子层表现出二维层状生长模式，之后转变为三维岛状生长，即 Stranski–Krastanov 模式。但在薄膜结构上，前四层薄膜表现出两种薄膜相（前三层为第一个薄膜相，第四层为第二个薄膜相），从第五层开始转变为体相（如下图所示），这个转变点与薄膜从层状生长到岛状生长的转变点一致。此外，ZnPc 分子在前三层 *m*-F2BP3T 上的二维层状生长和在前四层 *m*-F2BP3T 上的三维岛状生长行为进一步验证了 *m*-F2BP3T 在前四个分子层表现出的双薄膜相行为。分析表明，这种新的相行为是由软物质性能、有机分子有限的弹性和来自基底的应力共同作用的结果。



工作创新点主要表现在：首次发现有机薄膜存在双薄膜相行为，并对双薄膜到体相的转变过程进行了分析。

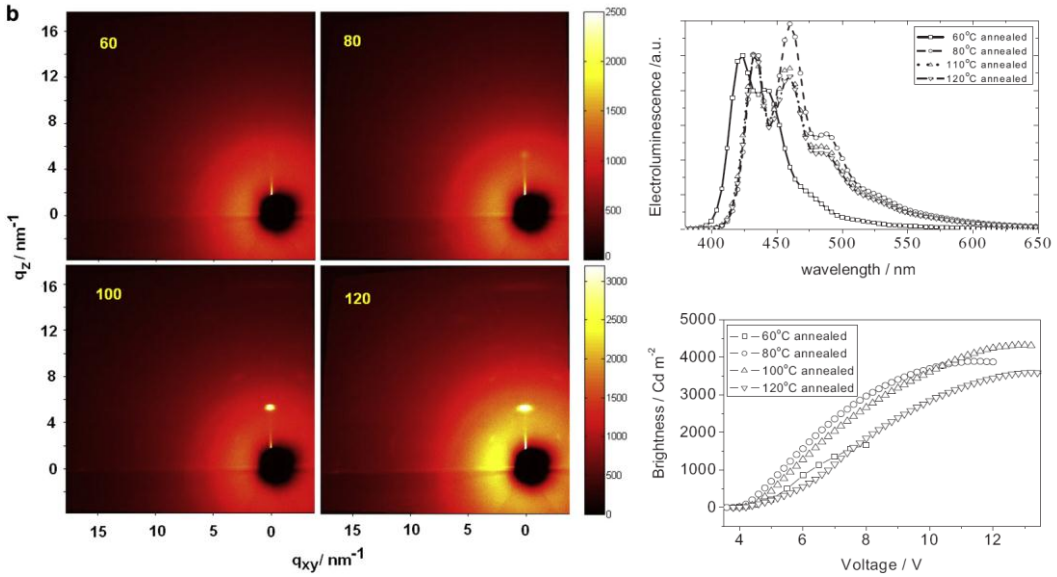
29. Influence of thermal annealing temperature on electro-optical properties of polyoctylfluorene thin film: Enhancement of luminescence by self-doping effect of low-content alpha phase crystallites

Xi Chen, He Wana, Haidong Li, Fengmei Cheng, Junqiao Ding, Bing Yao, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang, Jidong Zhang*

Polymer, 53(17), 3827-3832, 2012

聚辛基芴材料因其高的荧光效率、载流子迁移率而得到了广泛的应用。该材料的一个主要特点是其具有多个相态，如非晶相、N 相、α 相、α'相、β 相等。以往的研究中非晶相和 β 相研究得比较多，α 相则因为结晶度高会造成荧光淬灭而很少被研究。然而最近的研究发现当 β 相含量很低时会形成"自掺杂（self-dopant）"效应使得即呈现完全的 β 相发光而且器件效率得到很大的提高。因而通过控制 α 相的含量也可能实现类似的效果。在实际应用中，聚辛基芴薄膜经常需要退火处理来除去溶剂，因此很容易形成 α 相。我们的一些前

期工作中也发现了特定的退火温度会大大提高器件的性能。这个工作中我们研究了退火温度对聚辛基芴薄膜形态结构以及相关发光性能的影响。结果发现当退火温度高于 80°C 时 α 相才开始生成，少量的 α 相 PFO 有自掺杂效益，相应的发光性能大大提高。结晶度随温度的升高而增加，但是发光性能随之下降。这些结果说明在退后过程中一定要考虑 α 相生成才能得到最佳的器件性能。



二、学术交流

高分子科学系列讲座



➲ **NO. PSLAB139-PS2012-17 (实验室与苏州大学交流会)**

报告题目：手性聚倍半硅氧烷的合成与表征（高分子化学）

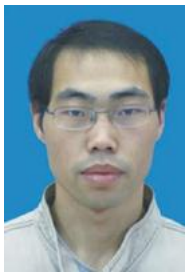
报 告 人：杨永刚 教授



➲ **NO. PSLAB140-PS2012-18 (实验室与苏州大学交流会)**

报告题目：多组分杂臂星形聚合物的合成及性能研究

报 告 人：赵优良 教授



➲ **NO. PSLAB141-PS2012-19 (实验室与苏州大学交流会)**

报告题目：树枝状高分子体系的计算机模拟 （高分子物理）

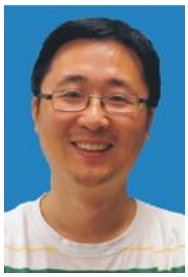
报 告 人：田文得 副教授



➲ **NO. PSLAB142-PS2012-20 (实验室与苏州大学交流会)**

报告题目：高分子胶体玻璃 （高分子物理）

报 告 人：张泽新 教授



➲ **NO. PSLAB143-PS2012-21 (实验室与苏州大学交流会)**

报告题目：靶向性的聚合物药物载体合成 （高分子合成）

报 告 人：陈高健 副教授



➲ **NO. PSLAB144-PS2012-22 (实验室与苏州大学交流会)**

报告题目：纳米尺度高分子结构与性能调控 （高分子材料，高分子物理）

报 告 人：胡志军 教授



➲ **NO. PSLAB145-PS2012-23 (实验室与苏州大学交流会)**

报告题目：离子液体与离子聚合物（高分子物理与化学）

报 告 人：严峰 教授

单 位：苏州大学

报告时间：2012 年 08 月 31 日（星期五）

➲ **NO. PSLAB146-PS2012-24**



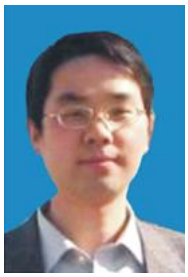
报告题目：Artificial Retina and “SENES”: Human-Machine Interfacing at Nano and Macro Scales

报 告 人：Dr. Deli Wang

单　　位：University of California – San Diego, USA

报告时间：2012 年 09 月 03 日（星期一）上午 10:00

➲ **NO. PSLAB147-PS2012-25**



报告题目：两亲嵌段共聚物的选择性溶胀介孔化：形貌、原理和应用

报 告 人：汪勇　教授

单　　位：南京工业大学 材料化学工程重点实验室

报告时间：2012 年 09 月 13 日（星期四）上午 8:30

➲ **NO. PSLAB148-PS2012-26**



报告题目：Structural characterization of polymer solar cells, from high resolution to high through-put

报 告 人：Dr. Jens Wenzel Andreasen

单　　位：Technical University of Denmark, Denmark

报告时间：2012 年 09 月 13 日（星期四）上午 9:30

➲ **NO. PSLAB149-PS2012-27**



报告题目：Design of efficient transition metal complex catalysts for precise olefin polymerization/oligomerization

报 告 人：Prof. Kotohiro Nomura

单　　位：Tokyo Metropolitan University, Japan

报告时间：2012 年 09 月 13 日（星期四）上午 9:00

➲ **NO. PSLAB150-PS2012-28 (实验室与中科院宁波材料所交流会)**

报告题目：生物基高分子材料的研究进展

报 告 人：朱锦 研究员



➲ **NO. PSLAB151-PS2012-29 (实验室与中科院宁波材料所交流会)**

报告题目：生物基可降解 PLA/PHBV 纤维及无纺布研究

报 告 人：陈鹏 副研究员



➲ **NO. PSLAB152-PS2012-30 (实验室与中科院宁波材料所交流会)**

报告题目：型聚合物微发泡材料制备技术

报 告 人：翟文涛 副研究员



➲ **NO. PSLAB153-PS2012-31 (实验室与中科院宁波材料所交流会)**

报告题目：低成本热塑性聚酰亚胺工程塑料树脂的制备技术及进展

报 告 人：方省众 研究员



➲ **NO. PSLAB154-PS2012-32 (实验室与中科院宁波材料所交流会)**

报告题目：高性能分离膜研制及其在水处理中的应用

报 告 人：薛立新 研究员



➲ **NO. PSLAB155-PS2012-33 (实验室与中科院宁波材料所交流会)**

报告题目：仿生高分子水凝胶材料制备与性能研究

报 告 人：付俊 研究员



➲ **NO. PSLAB155-PS2012-34 (实验室与中科院宁波材料所交流会)**



报告题目：Fabrication, Characterization and Application of Stimuli-Responsive Patterned Polymer Brushes

报 告 人：陈涛 研究员

单　　位：中国科学院宁波材料所

报告时间：2012 年 09 月 27 日（星期四）

学术交流活动

➲ 高分子物理与化学国家重点实验室----苏州大学学术交流报告会

8 月 31 日，高分子物理与化学国家重点实验室----苏州大学学术交流报告会在长春应化所召开。苏州大学校长朱秀林教授、陈红教授、马余强教授等一行 10 人参加了报告会。开幕式由韩艳春研究员主持并详细介绍了实验室的发展历程、典型成果和人才队伍等基本概况。苏州大学校长朱秀林教授在开幕式上致辞。

苏州大学杨永刚教授、赵优良教授、田文得副教授、张泽新教授、陈高健副教授、胡志军教授、严峰教授和应化所的张效洁副研究员、丁军桥副研究员、孙昭艳研究员、黄宇彬研究员、谢志刚研究员、谢志元研究员、苏朝晖研究员 14 人做学术报告，主要围绕高分子材料的合成、性能研究、计算机模拟、高分子胶体玻璃、靶向药物及载体的设计、合成、纳米尺度高分子结构与性能调控、有机高分子光电器件、离子液体与离子聚合物、静电组装膜等研究方面。

代表团还参观了应化所科技展馆、高分子物理与化学国家重点实验室的展室和仪器平台等。



部分代表合影



苏州大学校长朱秀林教授致辞



韩艳春主任在介绍实验室总体情况



杨永刚教授在作报告



张效洁副研究员在作报告



赵优良教授在作报告



丁军桥副研究员在作报告



田文得副教授在作报告



孙昭艳研究员在作报告



张泽新教授在作报告



陈高健副教授在作报告



黄宇彬研究员在作报告



谢志刚研究员在作报告



胡志军教授在作报告



谢志元研究员在作报告



严峰教授在作报告



苏朝晖研究员在作报告

➲ 高分子物理与化学国家重点实验室----中科院宁波材料所学术交流报告会

9 月 27 日，高分子物理与化学国家重点实验室----中科院宁波材料所高分子与复合材料事业部学术交流报告会在长春应化所召开。中科院宁波材料所高分子与复合材料事业部朱锦等一行 10 人参加了报告会。开幕式由李悦生研究员主持并详细介绍了实验室的发展历程、典型成果和人才队伍等基本概况。中科院宁波材料所高分子与复合材料事业部朱锦研究员在开幕式上致辞。

中科院宁波材料所高分子与复合材料事业部朱锦研究员、陈鹏副研究员、翟文涛副研究员、方省众研究员、薛立新研究员、付俊研究员、陈涛研究员和应化所的黄宇彬研究员、栾世方副研究员、田华宇副研究员、唐涛研究员、王震研究员、李胜海副研究员、刘勇刚副研究员 14 人做学术报告，主要围绕高分子生物材料的合成、性能研究、高分子基因载体、聚合物碳化反应、聚酰亚胺材料、仿生高分子材料、聚合物刷与膜材料等研究方面。

代表团还参观了高分子物理与化学国家重点实验室展室及仪器平台、中科院长春应化所展室、合成楼二期、加工基地、中科院高分子复合材料工程化研发平台及聚合基地等。



部分代表合影



李悦生主任在介绍实验室总体情况



朱锦研究员在作报告



黄宇彬研究员在作报告



陈鹏副研究员在作报告



栾世方副研究员在作报告



田华雨副研究员在作报告



翟文涛副研究员在作报告



王震研究员在作报告



方省众研究员在作报告



薛立新研究员在作报告



李胜海副研究员在作报告



唐涛研究员在作报告



付俊研究员在作报告



刘勇刚副研究员在作报告



陈涛研究员在作报告