第 四 季 度 工 作 报 告

（2012.10-2012.12）

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 6

二、学术交流 39

高分子科学系列讲座 39

高分子科学前沿系列讲座 40

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2013年05月03日

一、研究工作进展

实验室2012年四季度在ACS Appl. Mater. Inter., Adv. Funct. Mater., Appl. Catal. A-Gen., Appl. Phys. Lett., Bioconjugate Chem., Biomaterials, Chem. Eur. J., Chem.-asian J., J. Am. Chem. Soc., J. Chem. Phys., J. Mater. Chem., J. Phys. Chem. C, J. Polym. Sci. Pol. Chem., Langmuir, Macromol. Rapid Comm., Macromolecules, Org. Electron., Phys. Chem. Chem. Phys, Polymer, Soft Matter,等SCI收录杂志上发表学术论文72篇，其中影响因子大于3的36篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Crystalline organic heterostructures engineering based on vanadyl phthalocyanine and rod-like conjugated organic semiconductors with selected central groups

   Lizhen Huang, Feng Zhu*, Chengfang Liu, Uwe Treske, Mandy Grobosch , Hongkun Tian, Jidong Zhang, Yanhou Geng, Martin Knupfer, Donghang Yan*

   Adv. Funct. Mater., 22(21), 4598-4607, 2012

2. White electroluminescence from all-phosphorescent single polymers on a fluorinated poly(arylene ether phosphine oxide) backbone simultaneously grafted with blue and yellow phosphors

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

   J. Am. Chem. Soc., 134(50), 20290-20293, 2012

3. The use of polymeric platinum(IV) prodrugs to deliver multinuclear platinum(II) drugs with reduced systemic toxicity and enhanced antitumor efficacy

   Haihua Xiao, Haiqin Song, Yu Zhang, Ruogu Qi, Rui Wang, Zhigang Xie, Yubin Huang, Yuxin Li, Yin Wu*, Xiabin Jing*

   Biomaterials, 33(33), 8657-8669, 2012

4. Phosphonate substituted 4,4′-bis(N-carbazolyl)biphenyl with dominant electron injection/transport ability for tuning the single-layer device performance of self-host phosphorescent dendrimer

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

   J. Mater. Chem., 22(44), 23680-23686, 2012

5. Core-crosslinked amphiphilic biodegradable copolymer based on the complementary multiple hydrogen bonds of nucleobases: Synthesis, self-assembly and *in vitro* drug delivery
Huihui Kuang, Suhong Wu, Fanbo Meng, Zhigang Xie, Xiabin Jing, Yubin Huang*
J. Mater. Chem., 22(47), 24832-24840, 2012

6. Synthesis and characterization of yellow-emitting electrophosphorescent polymers based on a fluorinated poly(arylene ether phosphine oxide) scaffold
Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
J. Mater. Chem., 22(47), 24848-24855, 2012

7. Donor-induced helical inversion of 1,1’-binaphthyl connecting with two molybdenum complexes
Li Ma, Rizhe Jin, Zheng Bian*, Chuanqing Kang, Yu Chen, Jingwei Xu, Lianxun Gao*
Chem. Eur. J., 18(41), 13168-13172, 2012

8. Catalysts for suzuki polycondensation: Ionicand “quasi-ionic” amphipathic palladium complexes with self-phase-transfer features
Jing Li, Hongwei Fu, Pan Hu, Zilong Zhang, Xiao Li*, Yanxiang Cheng*
Chem. Eur. J., 18(44), 13941-13944, 2012

9. In situ gel-to-crystal transition and synthesis of metal nanoparticles obtained by fluorination of a cyclic β-aminoalcohol gelator
Yang Xu, Chuanqing Kang*, Yu Chen, Zheng Bian, Xuepeng Qiu, Lianxun Gao*, Qingxin Meng
Chem. Eur. J., 18(52), 16955-16961, 2012

10. Ligand-free magnesium catalyst system: Immortal polymerization of L-lactide with high catalyst efficiency and structure of active intermediates
Yang Wang, Wei Zhao, Xinli Liu, Dongmei Cui*, Eugene Y Chen
Macromolecules, 45(17), 6957-6965, 2012

11. Donor-acceptor conjugated polymers with dithienocarbazoles as donor units: Effect of structure on semiconducting properties
Yunfeng Deng, Yagang Chen, Xiaojie Zhang*, Hongkun Tian, Cheng Bao, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang,
Macromolecules, 45(21), 8621-8627, 2012

12. Ion dispositions in polyelectrolyte multilayer films

X. Zan, D. A. Hoagland, Tian Wang, Zhaohui Su*

Macromolecules, 45(21), 8805-8812, 2012

13. Direct observation of the relief structure formation in the nearly symmetric poly(styrene)-block-poly(ε-caprolactone) diblock copolymer thin film

Peng Zhang, Zongbao Wang, Haiying Huang, Tianbai He*

Macromolecules, 45(22), 9139-9146, 2012

14. Layer-by-layer assembled polypeptide capsules for platinum-based pro-drug delivery

Dongfang Zhou, Haihua Xiao, Fanbo Meng, Shaoyang Zhou, Jinshan Guo, Xiaoyuan Li, Xiabin Jing, Yubin Huang*

Bioconjugate Chem., 23(12), 2335-2343,2012

15. Effect of end groups on optoelectronic properties of poly(9,9-dioctylfluorene): A study with hexadecylfluorenes as model polymers

Qilin Wang, Baohua Zhang, Lihui Liu, Yagang Chen, Yao Qu, Xiaojie Zhang, Junwei Yang, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng*, Lixiang Wang, Fosong Wang

J. Phys. Chem. C, 116(42), 21727-21733, 2012

16. Novel conjugated polymers based on dithieno[3,2-b:6,7-b]carbazole for solution processed thin-film transistors

Yagang Chen, Chengfang Liu, Hongkun Tian, Cheng Bao, Xiaojie Zhang, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Macromol. Rapid Comm., 33(20), 1759-1764, 2012

17. Interface-induced crystalline ordering and favorable morphology for efficient annealing-free poly(3-hexylthiophene): Fullerene derivative solar cells

Shuyan Shao, Jian Liu, Jidong Zhang, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng, Lixiang Wang

ACS Appl. Mater. Inter., 4(10), 5704-5710, 2012

18. Design of electrical conductive composites: Tuning the morphology to improve the electrical properties of graphene filled immiscible polymer blends

Cui Mao, Yutian Zhu*, Wei Jiang*

ACS Appl. Mater. Inter., 4 (10), 5281-5286, 2012

19. Synthesis of isotactic-heterotactic stereoblock (hard-soft) poly(lactide) with tacticity control through immortal coordination polymerization
Wei Zhao, Yang Wang, Xinli Liu, Xuesi Chen， Dongmei Cui*
Chem.-asian J., 7(10), 2403-2410, 2012

20. Segmented and double-helix multicompartment micelles from self-assembly of blends of ABC and AB block copolymers in C block-selective solvents
Yutian Zhu*, Xiaoping Yang, Weixin Kong, Yuping Sheng, Nan Yan
Soft Matter, 8(43), 11156-11162, 2012

21. Buckling-induced structural transition during the drying of a polymeric latex droplet on a solid surface
Xuelian Chen, Volodymyr Boyko, Jens Rieger, Frank Reinhold, Bernd Reck, Jan Perlich, Rainer Gehrke, Yongfeng Men*
Soft Matter, 8(48), 12093-12098, 2012

22. Fabrication of au@ag core-shell nanoparticles using polyelectrolyte multilayers as nanoreactors
Xin Zhang, Hui Wang, Zhaohui Su*
Langmuir, 28(44), 15705-12, 2012

23. Effect of dendron generation on properties of self-host heteroleptic green light-emitting iridium dendrimers
Lingcheng Chen, Zhihua Ma, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Org. Electron., 13(10), 2160-2166, 2012

24. High performance lead phthalocyanine films and its effecton the field-effect transistors
Xiaolan Qiao, Lizhen Huang, Weichao Chen, Hao Chang, Jidong Zhang, Donghang Yan*
Org. Electron., 13(11), 2406-2411,2012

25. Improving the nanoscale morphology and processibility for PCDTBT-based polymer solar cells via solvent mixtures
Gang Fang, Jian Liu, Yingying Fu, Bin Meng, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang
Org. Electron., 13(11), 2733-2740.

26. Ultra-simple hybrid white organic light-emitting diodes with high efficiency and CRI trade-off: Fabrication and emission-mechanism analysis

Yonghua Chen, Fangchao Zhao, Yongbiao Zhao, Jiangshan Chen, Dongge Ma*

Org. Electron., 13(12), 2807-2815, 2012

27. An easily made thienoacene comprising seven fused rings for ambient-stable organic thin film transistors

Yagang Chen, Hao Chang, Hongkun Tian*, Cheng Bao, Weili Li, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Org. Electron., 13(12), 3268-3275, 2012

28. Synthesis, structural characterization, and olefin polymerization behavior of vanadium(III) complexes bearing bidentate phenoxy-phosphine ligands

Senwang Zhang, Lingpan Lu, Baixang Li , Yuesheng Li*

J. Polym. Sci. Pol. Chem., 50(2), 4721-4731, 2012

29. Catalytic carbonization of polypropylene by the combined catalysis of activated carbon with Ni_2O_3 into carbon nanotubes and its mechanism

Jiang Gong,Jie Liu,Dong Wan,Xuecheng Chen,Xin Wen, Ewa Mijowska, Zhiwei Jiang, Yanhui Wang, Tao Tang*

Appl. Catal. A-Gen., 449, 112-120,2012

30. White top-emitting organic light-emitting diodes employing tandem structure

Qiang Wang, Yonghua Chen, Jiangshan Chen, Dongge Ma*

Appl. Phys. Lett., 101(13), 133302, 2012

31. Controlled evaporative self-assembly of poly(3-hexylthiophene) monitored with confocal polarized Raman spectroscopy

Guihua Xiao, Yan Guo, Yuan Lin*, Xiaojing Ma, Zhaohui Su*, Qian. Wang

Phys. Chem. Chem. Phys, 14(47), 16286-16293, 2012

32. Effects of long chain branches on the crystallization and foaming behaviors of polypropylene-g-poly(ethylene-co-1-butene) graft copolymers with well-defined molecular structures
Lu Wang, Dong Wan, Qiu Jian, Tao Tang*
Polymer, 53(21), 4737-4757, 2012

33. Polyelectrolyte uptake by PEMs: Impacts of molecular weight and counterion
Xingjie Zan, Hoagland, David A., Tian Wang, Bo Peng, Zhaohui Su*
Polymer, 53(22) , 5109-5115, 2012

34. Synthesis and photovoltaic properties of a donor-acceptor polymer containing both dithieno 3,2-b:2 ',3 '-d pyrrole and fluorene as donor units
Haiyang Song, Hui Tong*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Fosong Wang
Polymer, 53(22), 5103-5108, 2012

35. Structure, compressibility factor, and dynamics of highly size-asymmetric binary hard-disk liquids
Wensheng Xu, Zhaoyan Sun*, Lijia An
J. Chem. Phys., 137(10), 104509, 2012

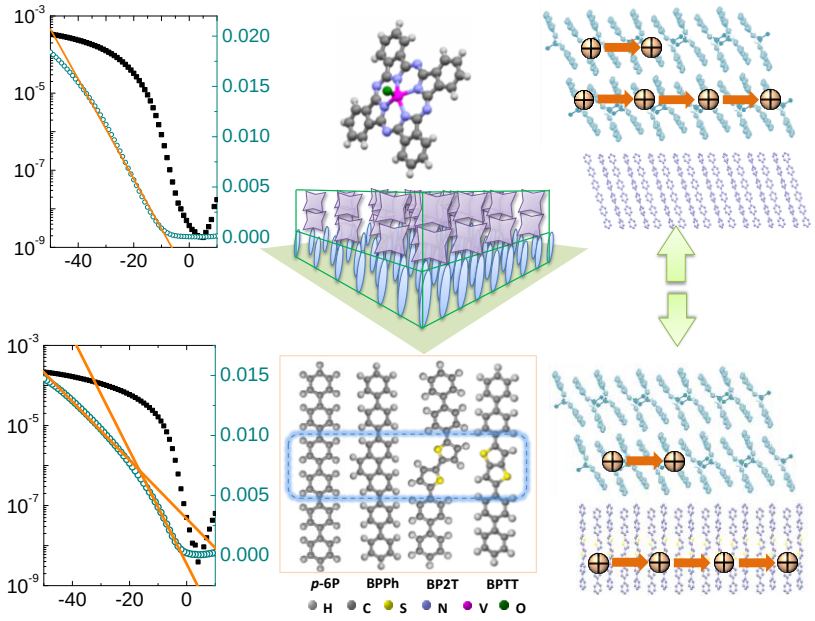
36. A theoretical study on the inverted phase formation in diblock copolymer solutions
Haitao Ja, Haiying Huang, Tianbai He*, Yumei Gong*
J. Chem. Phys., 137(22), 224902, 2012

主要进展

1. Crystalline organic heterostructures engineering based on vanadyl phthalocyanine and rod-like conjugated organic semiconductors with selected central groups
Lizhen Huang, Feng Zhu*, Chengfang Liu, Uwe Treske, Mandy Grobosch , Hongkun Tian, Jidong Zhang, Yanhou Geng, Martin Knupfer, Donghang Yan*
Adv. Funct. Mater., 22(21), 4598-4607, 2012

有机异质结构作为有机电子器件如有机发光二极管，有机太阳能电池，有机双极晶体管的基本组成，是有机电子器件的重要单元。而高度有序的晶态有机异质结构近年来尤为研究组所关注，因为它在很多新型纳米和功能器件上具有很大潜力应用价值。然而，晶态有机异质结构的发展和研究远远不如相应的无机异质结构，这主要是受限于 1）有机分子在另一个有机分子薄膜上形成高性能有序结构相对比较难控制；2）有序有机有机电子结构并不能有

效的调控使之在器件应用中实现高性能的载流子传输。因此为系统性的理解有机有机异质结构的形态以及电子结构和器件性能的关系，闫东航组构建了一系列高度有序的有机有机异质结构，系统性的研究了分子设计对界面形态和电子结构的调控，提出了清晰的形态、电子结构和器件性能的规律。



该异质结构采用一系列棒状分子和非平面酞菁 VOPc 组成 如图示，系列棒状分子端基相似而中间基团不同，从而可以得到形态类似但晶格常数和电子结构均不同的第一层有机分子薄膜。第二层 VOPc 分子薄膜的形态受第一层分子外延生长调控，因晶格失配的差异性而呈现多种形态。电子结构的变化导致系列有机异质结构的界面势垒差异，相应的有机薄膜晶体管器件上表现出了多样性传输行为。结果显示，晶格失配较小的组合可得到有质量的 VOPc 薄膜，而界面势垒较大的组合如 p-6P，BPPh 和 VOPc 可实现高性能晶体管，界面势垒较小的组合如 BP2T，BPTT 与 VOPc 则更利于纵向传输器件。这一结果说明，通过结合合适的化学分子设计材料组合，有序有机有机异质结构的形态和电子结构可以有效实现调控，并根据形态和电子结构性质可以构造多样性的功能器件。

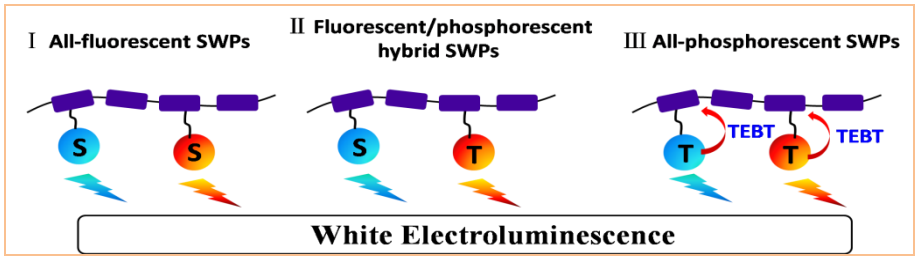
2. White electroluminescence from all-phosphorescent single polymers on a fluorinated poly(arylene ether phosphine oxide) backbone simultaneously grafted with blue and yellow phosphors

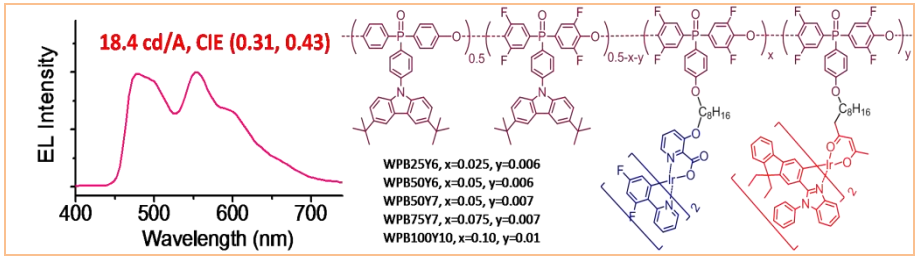
Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

J. Am. Chem. Soc., 134(50), 20290-20293, 2012

白光高分子发光材料在显示和照明领域有着广阔的应用前景，并已经成为了学术界和产

业界的研究热点。获得白光的一种常用方法是将不同颜色的发色团共混在一起，但这一方法存在潜在相分离的问题，不利于制备性能稳定的器件。为了解决这一问题，王利祥研究组提出了“单一白光高分子”的学术概念。通过将发色团以低含量引入到高分子主/侧链，同时利用部分能量转移的原理使得多种发色团同时发光，实现了单一高分子的白光发射。该研究思路得到了国内外数十个课题组的跟进研究和体系拓展。其中，为实现对三线态激子的利用，研究者在这类高分子中引入磷光金属配合物，从最初的全荧光型单一白光高分子发展到了荧光/磷光混合型单一白光高分子。但由于目前该类高分子对三线态激子的利用并不充分，其器件效率仍处在较低水平（10.7 cd A^{-1}）。





本研究旨在开发一类能够充分利用单/三线态激子的全磷光单一白光高分子。在前期研究中，我们报道了一类基于膦酰聚芳醚的高三线态双极高分子主体，并随后基于此主体报道了系列高效率的蓝光磷光以及黄光磷光高分子。在此基础上，本研究进一步通过将蓝光和黄光磷光金属配合物同时接枝到该聚芳醚主体的侧链，成功获得了高效率的全磷光单一白光高分子，其器件效率达到18.4 cd/A，色坐标（0.31,0.43）。该研究重点考察了高分子的合成条件、磷光掺杂剂的相对含量等因素对高分子发光性质的影响，并阐明此类材料的电致发光过程中存在着主体到掺杂剂的直接能量传递，主体经蓝光至橙光染料的阶梯式能量传递以及电荷俘获过程。研究结果展示了全磷光单一白光高分子相对于以往的荧光型以及荧光/磷光混合型单一白光高分子所具有的两大优势：一、激子利用率高，器件得到提高；二、染料掺杂浓度提高（0.6—10 mol %），材料的批次稳定性因此大幅提高。该工作进一步拓展了单一白光高分子的学术概念，为其未来发展提供了新方向。

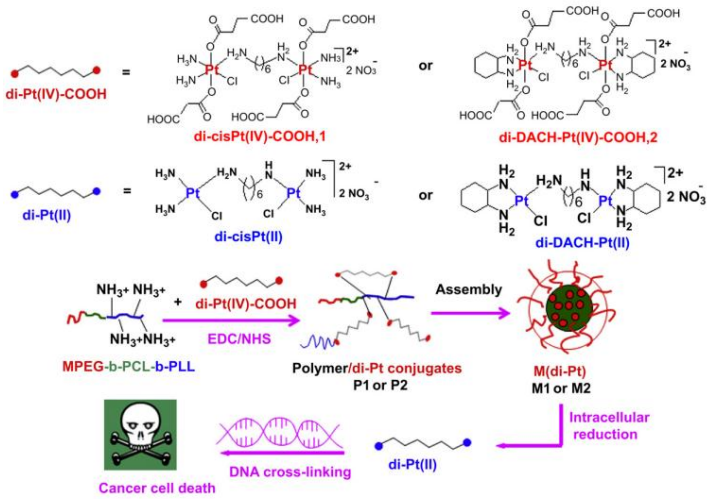
3. The use of polymeric platinum(IV) prodrugs to deliver multinuclear platinum(II) drugs with reduced systemic toxicity and enhanced antitumor efficacy

Haihua Xiao, Haiqin Song, Yu Zhang, Ruogu Qi, Rui Wang, Zhigang Xie, Yubin Huang, Yuxin Li, Yin Wu*, Xiabin Jing*

Biomaterials, 33(33), 8657-8669, 2012

化学药物治疗与手术切除、放射性治疗一起，统称癌症的三大疗法。在众多化疗药物中，铂配合物抗癌药占有重要的地位，其每年的使用量占全部抗癌药的一半以上。其中临床用量最大铂类药物是顺铂、卡铂、奥沙利铂。顺铂、卡铂、奥沙利铂的结构中都是只含有一个铂元素，相对而言，含两个或两个以上铂原子的多核铂药已经引起人们的广泛关注，因为它们可以以不同意单核铂药的方式与 DNA 结合，从而产生更高的抗肿瘤活性。因此人们已经先后合成了很多种的多核铂药，在发现多核铂药高的抗肿瘤活性的同时，也发现多核铂药对正常细胞的毒性也非常强，从而造成了多核铂药具有很低的致死剂量，因而大大限制了多核铂药的发展，这也是目前临床上没有多核铂药的主要原因。

使用高分子材料作为药物载体，通过主动和被动靶向，能有效地降低药物的系统毒性，同时由于在肿瘤部位的富集，增加了药物的疗效，因此，人们开发了多种基于高分子材料的药物载体。本课题组在此方面也做了大量的工作，本工作就是希望通过高分子药物载体的使用，来降低多核铂药药物的高的系统毒性，同时加强其抗肿瘤效果。



Biomaterials, 33(33), 8657-8669, 2012

如图所示，由顺铂和奥沙利铂制备的两种双核四价铂（IV）前体药物，通过化学键合的方式连接在两亲性可生物降解的嵌段共聚物上。这种聚合物的双核铂（IV）的前体药物可以再水

溶液郑自组装成纳米胶束，体内动物实验表明这种新型的高分子胶束药物可以降低全身的系统毒性，延长药物的血液循环时间，同时增强了药物的抗肿瘤效果。目前多核铂药的主要瓶颈就是其严重的全身系统毒性，通过高分子键合的方式有望克服这样缺点。

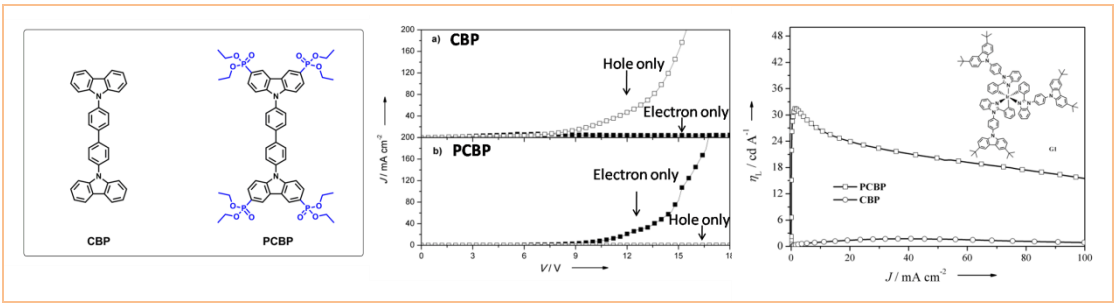
4. Phosphonate substituted 4,4’-bis(N-carbazolyl)biphenyl with dominant electron injection/transport ability for tuning the single-layer device performance of self-host phosphorescent dendrimer

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

J. Mater. Chem., 22(44), 23680-23686, 2012

树枝状磷光配合物由于同时具有小分子结构明确的特点和聚合物易于溶液加工的特点而在有机发光二极管领域中占有重要的地位。但是现有用于树枝状磷光配合物中的树枝多为p型树枝，为了提高器件效率，通常需要在发光层之上再蒸镀一层电子注入/传输层，导致器件制备工艺复杂。为解决此问题，需要在发光层引入电子注入/传输材料。

现有的高效单层共混器件所采用的电子注入/传输材料大多是基于含有C=N键的芳杂环结构。比如，绿光单层器件采用的2-叔丁基苯基-5-联苯-1,3,4-噁二唑（PBD）,以及用于白光单层器件的1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯(OXD-7)。这种电子注入/传输材料的设计方式受限于芳香核的选择。



王利祥课题组报道了一种新的设计思路，通过在4,4'-双（N-咔唑）联苯中咔唑单元的3,6位引入膦酸二乙酯基团来调控材料的电子注入/传输性能。其出发点为：一、利用膦酸酯基团的拉电子特性来降低材料的HOMO能级；二、利用膦酸酯基团和Al金属阴极的相互作用，增加电子的注入性能。为此，他们设计并合成了膦酸酯基团修饰的PCBP材料与经典的CBP进行对比。实验结果表明，在膦酸酯基团引入后，材料的载流子注入/传输性能由CBP的空穴占主导的注入/传输行为转变成了PCBP的电子占主导的注入/传输行为，实现了材料注入/传输性能的反转。当把PCBP和树枝状绿光配合物G1一起共混制备单层器件时，其单层器件的最大电流

效率达到了31.4 cd/A，相较于掺杂CBP时的最大电流效率1.7 cd/A提高了17倍。这些结果充分说明膦酸酯基团修饰是一种有效的构建电子注入/传输材料的方式，对于进一步设计适用于高效单层树枝状磷光配合物器件的电子注入/传输材料有着良好的借鉴意义。

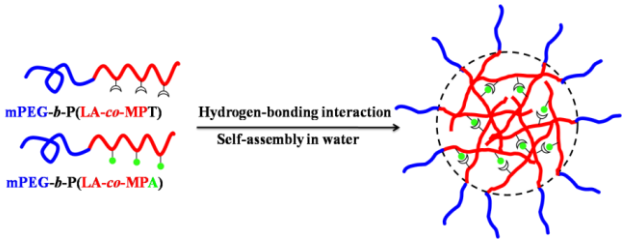
5. Core-crosslinked amphiphilic biodegradable copolymer based on the complementary multiple hydrogen bonds of nucleobases: Synthesis, self-assembly and *in vitro* drug delivery

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

J. Mater. Chem., 22(47), 24832-24840, 2012

两亲性高分子在水中自组装形成的胶束在提高药物输送和药效方面一直是重要的药物载体之一。胶束通常具有核-壳结构，内部的核可以为疏水性药物提供微环境，增加其油溶性；外部的壳为疏水性内核提供了一个保护层。这种纳米尺寸的载体不仅能够改善疏水性药物的溶解性和生物利用度，还可以减少内皮网状系统 (RES)对药物的摄取。另外，这种载体对固体肿瘤还有一定的靶向作用(如 EPR 效应)。

但是胶束有一个缺点：在静脉注射后由于血液的稀释，它可能解离为单个的分子，从而导致包裹的活性化合物提前释放。目前提高胶束稳定性的方法主要是物理交联和化学交联。化学交联可能会降低载体的降解性或影响包裹物的活性。因此相比之下，在聚合物组装体中引入非共价键来提高胶束稳定性的物理交联将是一种非常有前途的方法。氢键是非共价键作用的一种，在组装时多重氢键具有较强的结合力和精确的方向性。在生物领域，多重氢键存在于碱基对腺嘌呤-胸腺嘧啶 (A-T)、 腺嘌呤-脲嘧啶 (A-U) 和鸟嘌呤-胞嘧啶 (G-C)中。但是由于水的竞争作用，碱基之间的氢键作用不能在水中有效地发挥。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，利用酯缩合反应将互补的碱基对(腺嘌呤-胸腺嘧啶)接到聚合物的疏水段。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，同时碱基之间的氢键作用也对胶束的核进行了交联。其组装示意图如下：



J. Mater. Chem., 2012, DOI: 10.1039/C2JM34852G

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降低了胶束的 CMC 值，提高了胶束的稳定性。将该载体应用于药物缓释，发现控制碱基的量可以调节药物释放速度。另外，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。

6. Synthesis and characterization of yellow-emitting electrophosphorescent polymers based on a fluorinated poly(arylene ether phosphine oxide) scaffold

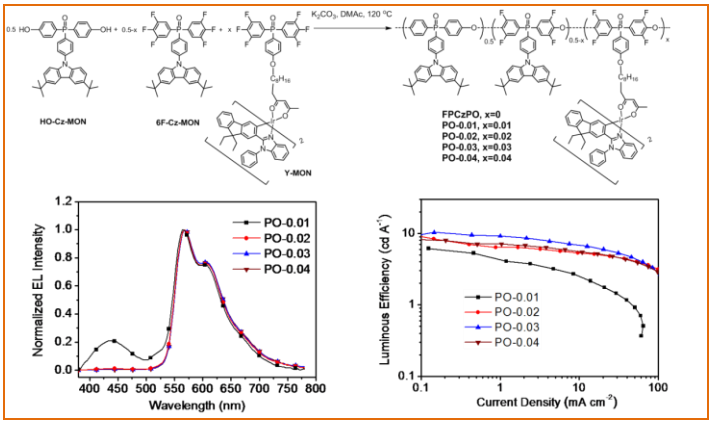
Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

J. Mater. Chem., 22(47), 24848-24855, 2012

有机电致发光技术在彩色显示和白光照明领域有广阔的应用前景。其中，利用蓝光和黄光混合输出白光是一种获得白光发射的重要途径。在前期研究工作中，王利祥研究组以氟代聚芳醚为主链，通过在其侧链接枝蓝光铱配合物开发出了效率高达19.4 cd/A的蓝色磷光高分子（*J. Am. Chem. Soc*. **2012**, 134, 15189−15192）。但此主链是否适用于黄光配合物以及是否适用于进一步构造全磷光白光高分子则有待证实。

本研究工作以上述氟代聚芳醚作为主链，通过在其侧链接枝黄光配合物$(fbi)_2Iracac$，合成了具有不同配合物含量的黄光高分子。其结构通过核磁、红外光谱以及元素分析等手段进行了证实。该工作详细研究了这类高分子的光物理和电致发光过程。结果表明，在高分子薄膜态，其光致发光过程以分子间的能量传递为主。而在电致发光过程中，除能量传递外，电荷俘获效应也是磷光染料形成激子的重要过程。器件结果表明，当掺杂含量为3 mol%时，高分子表现出典型的来自于配合物的黄光发射，色坐标为（0.53, 0.46），器件效率达到10.4 cd/A，与基于聚芴类主链的黄光高分子相比，其器件效率有近一倍提升。

上述结果表明，该研究组开发的氟代聚芳醚适合作为黄光配合物的主链，有潜力进一步应用于构造全磷光白光高分子。

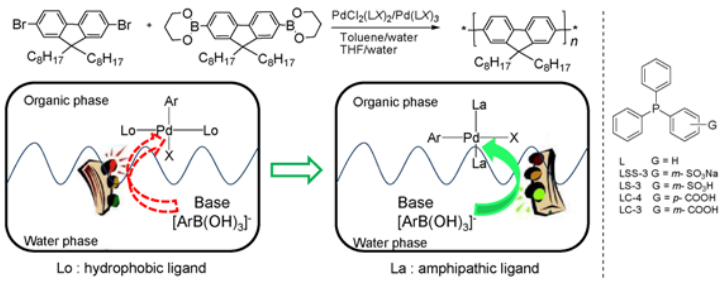


7. Catalysts for suzuki polycondensation: Ionicand “quasi-ionic” amphipathic palladium complexes with self-phase-transfer features

Jing Li, Hongwei Fu, Pan Hu, Zilong Zhang, Xiao Li*, Yanxiang Cheng*

Chem. Eur. J., 18(44), 13941-13944, 2012

合成共轭聚合物的常用方法是采用金属钯催化的 Suzuki 偶联缩聚反应，通常采用零价的四(三苯基膦)钯为催化剂，聚合单体在有机相和碱性水溶液的两相反应体系中进行反应。此方法的问题在于反应过程中，聚合单体溶于有机相中，而在催化聚合循环中起关键作用的碱则溶于水相，由于非极性有机相与水相的互溶性差，直接导致水相中的碱极难与有机相中的中间体接触反应，从而影响聚合效果，导致聚合物的分子量偏低（Mn<10 000）。在小分子 Suzuki 聚合反应中取得良好催化效果的大体积及富电子配体，如氮杂环卡宾类配体、Buchwald 设计的新配体[P-O]系列并不能在 Suzuki 聚合反应中得到期望的高分子量聚合物。较为有效提高聚合物分子量的方法是在聚合体系中加入相转移剂季铵盐如 Aliquat 336，或使用具有与水混溶性质的有机溶剂如 THF。尽管如此，以传统的 Suzuki 缩聚反应得到的聚合物分子量仍限制在 1 000-10 000 g/mol ，即使是最近发展的链增长聚合方式，分子量最高也只能达到 19 200 g/mol。



课题组以三苯基膦为母体，在其苯基的对位或间位引入 COOH 或-SO_3H 基团，并合成了相应的零价和二价钯配合物。羧酸酯和弱酸基团在聚合体系中碱作用下会逐步生成其对应的离子形式，同时此类钯配合物既表现出亲油性也具备亲水能力，因而称为“准离子”两亲性钯配合物。羧酸酯基团修饰的二价钯配合物作为单组分催化剂，在甲苯/水体系中可得到与使用四(三苯基膦)钯并附加相转移试剂相近的聚合结果；在 THF/水体系中，数均分子量可提高一倍。由于弱酸基团具有更快的离子化速度，此类基团修饰的钯配合物具有更加优异的催化性能：在甲苯/水两相体系中，聚合 12 小时可得到数均分子量(*M*n)为 170 000 g/mol 的聚芴，48 小时后数均分子量增长至 230 000 g/mol；在 THF/水聚合体系中，聚芴数均分子量(*M*n)接近 600 000 g/mol。

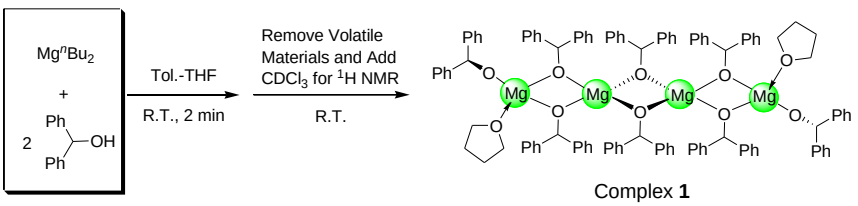
8. Ligand-free magnesium catalyst system: Immortal polymerization of L-lactide with high catalyst efficiency and structure of active intermediates

Yang Wang, Wei Zhao, Xinli Liu, Dongmei Cui*, Eugene Y Chen

Macromolecules, 45(17), 6957-6965, 2012

“不死聚合”这一概念的出现，使得催化剂的效率有很大提高。“不死聚合”并不意味着聚合体系永远具有活性，而取决于体系中催化剂对链转移剂的耐受性。在大部分“不死聚合”体系中，链转移剂的加入量是很有限的。通常情况下，链转移剂可以使催化中心失活或聚合过程发生链转移反应使分子量分布变宽，为了避免链转移剂对金属中心的毒化作用，所以选择大位阻的配体来保护中心金属。这一策略已用来设计金属配合物催化剂，并实现各类环酯类单体的开环聚合，如 *β*–丁内酯、*ε*–己内酯、丙交酯和环碳酸酯。化学家们已经报道了大量的带有大位阻配体的金属配合物，如镁、铝、钙、锌和稀土金属等都是有效的催化剂，并且表现出活性聚合特征，其中，有一部分催化体系为不死聚合体系，但是对丙交酯的开环聚合，只有很少催化体系实现了不死聚合。我们将不死开环聚合体系应用于催化丙交酯开环聚合，这将为生产可生物降解和生物相容的聚丙交酯带来新的契机，即在高效催化的模式下，可以降低金属催化剂用量并且大大降低聚丙交酯中金属残留量。

不死聚合往往要在具有复杂配体支持的催化体系下实现，这对催化剂的应用有一定的局限性。我们受到第一代匀配烷氧基金属催化剂这类简单催化体系的启发，设计合成了一种简单、廉价、易得的催化体系：二丁基镁和醇组成的无配体催化体系。分别选择了异丙醇(^{i}PrOH)，苄醇($PhCH_2OH$)，二苯甲醇(Ph_2CHOH)和三苯甲醇(Ph_3COH)与二丁基镁组成催化体系。其中，$Mg^{n}Bu_2/Ph_2CHOH$ 体系催化丙交酯聚合表现出很高的活性。当 Ph_2CHOH 与镁的摩尔比例从 2:1 增加到 500:1 时，聚合反应都能够顺利进行并达到 100%的转化率。表明每一个镁催化中心可以引发聚合 500 条聚丙交酯链，这是典型的“不死”聚合特征。聚丙交酯分子量可以由 Ph_2CHOH（相对于$[LA]_0$）加入量得到精确控制，同时分子量分布接近 1（PDI = 1.08~1.18）。通过二丁基镁与二苯甲醇的化学计量反应得到了四核配合物 $Mg_4(Ph_2CHO)_8(THF)_2$ (**1**)。2D-DOSY 证明该配合物在聚合介质中或过量醇存在下保持其四核结构不变，表明其是聚合反应活性中间体。通过动力学实验的出动力学方程-$d[L\text{-}LA]/dt = k_{app}[Ph_2CHOH]^{1.0}[L\text{-}LA]^{2.0}$，并推测了该体系的聚合机理。

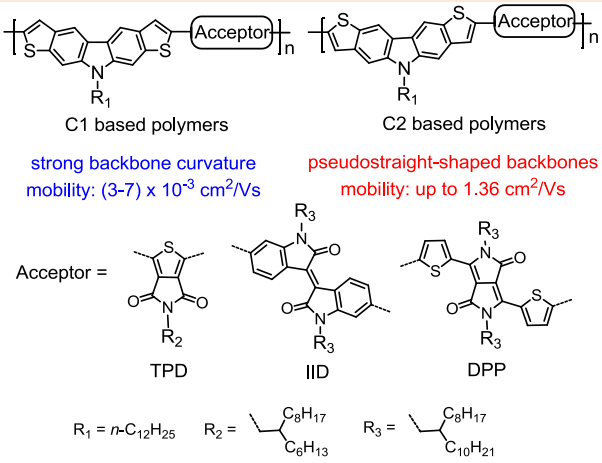


Complex **1**

9. Donor-acceptor conjugated polymers with dithienocarbazoles as donor units: Effect of structure on semiconducting properties

Yunfeng Deng, Yagang Chen, Xiaojie Zhang*, Hongkun Tian, Cheng Bao, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang,

Macromolecules, 45(21), 8621-8627, 2012



Macromolecules, 45(21), 8621-8627. (**2012**)

目前，较为成功的高迁移率共轭聚合物的设计方法主要有两种：（1）在聚噻吩主链中引入平面芳香稠环单元，降低单元间旋转自由度，降低重组能，提高分子间相互作用；（2）设计与合成具有donor-acceptor（D-A）特征的共轭聚合物，增大偶极矩，提高分子间相互作用。我们将以前合成的二噻吩并咔唑单元（**C1**和**C2**）（*Macromolecules*, **2011**, *44*, 5178; *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 1759）作为给体单元引入到D-A共轭聚合物的设计中，即将上述两种概念结合起来，采用二噻吩并吡咯二酮（TPD）、异靛蓝（IID）和DPP 为受体单元，合成了六个新型D-A 型共轭聚合物（如图所示），详细研究了它们的基本化学物理性质和电荷传输性质。研究发现，由于三种受体单元的电子接受能力不同，所得聚合物的光学带隙差别明显。基于TPD 受体单元的聚合物**P(TPD-C1)**和**P(TPD-C2)**的光学带隙分别为2.05 和1.98 eV；基于IID 受体单元的聚合物**P(IID-C1)**和**P(IID-C2)**的光学带隙分别为1.60 和1.61 eV；而基于DPP 单元的聚合物带隙最窄，**P(DDP-C1)**和**P(DDP-C2)**的光学带隙分别为1.35 和1.31 eV。采用底栅–顶接触型器件结构制备了有机薄膜晶体管（OTFT） 器件。由于基于**C1** 单元的聚合物呈现弯曲的链构象，由**P(TPD-C1)**、**P(IID-C1)**和**P(DDP-C1)**制备的薄膜均表现出无定形特征，OTFT 迁移率都在10^{-3} $cm^2/V\cdot s$ 数量级；而基于**C2** 的聚合物**P(TPD-C2)**和**P(DDP-C2)**具有准线性链构象，制备的薄膜呈现层状堆积特征，因此OTFT迁移率较高，分别达到0.31 和1.36 $cm^2/V\cdot s$。而**P(IID-C2)**尽管也具有准线性链结构，但薄膜却表现出无定形特征，OTFT迁移率也较低，可

达2.96 x 10^{-2} cm^2/V·s。我们认为， C2 和IID 均为平面稠环单元，导致聚合物链具有极强的刚性，即使在高温热退火时分子链也很难组装成高有序薄膜，因而OTFT 迁移率不高。研究结果表明在设计高迁移率共轭聚合物时的要避免形成较弯曲的分子链的构型，同时要综合考虑聚合物链的自组装能力和构筑单元的刚性。

10. Ion dispositions in polyelectrolyte multilayer films

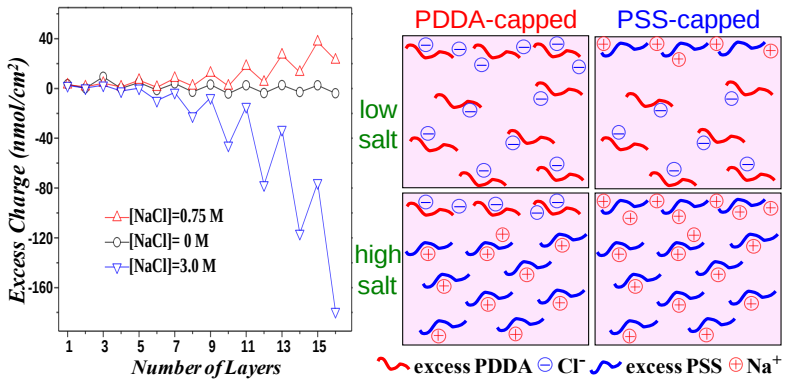
X. Zan, D. A. Hoagland, Tian Wang, Zhaohui Su*

Macromolecules, 45(21), 8805-8812, 2012

基于静电相互作用的层层组装技术被广泛的运用于传感器、光学器件、分离膜以及药物控释等领域，已被广泛研究。多层膜形成的推动力是抗衡离子的释放导致的熵变，抗衡离子不仅对组装过程，如吸附量、吸附动力学有重要影响，而且对形成薄膜的性质如机械性能、溶胀行为和表面性能等也至关重要。然而，关于多层膜中抗衡离子的分布及其产生原因尚存在很大的争议。

多层膜的生长过程可以通过改变聚电解质溶液中的盐浓度进行调控，在无盐或低盐浓度下，薄膜厚度及质量随组装层数线性增长，而高盐浓度下则以指数方式增长。我们以典型的强聚电解质聚磺化苯乙烯（PSS）和聚二甲基二烯丙基氯化铵（PDDA）分别在盐浓度为零或接近于零、低盐浓度以及高盐浓度三种不同条件下组装多层膜，应用石英晶体微天平（QCM）检测组装过程中的质量变化，并从中导出过量电荷及抗衡离子的含量。我们发现在多层膜的表面层，抗衡离子的种类取决于最外层的聚电解质种类，但在膜本体中则与盐浓度密切相关。当盐浓度接近于零时，膜本体中不存在过量电荷及抗衡离子；在低盐浓度下组装时，每层沉积的 PDDA 量超过了 PSS，导致多层膜本体中累积了过量正电荷及其抗衡阴离子；在高盐浓度下，组装 PSS 时聚电解质不仅在膜表面沉积，而且能够扩散进入多层膜，导致本体中存在过量的 PSS 及其抗衡阳离子。这些发现表明，抗衡离子的存在实质上反应了两种聚电解质性质的不同以及盐浓度对其产生的影响。我们推测这种现象的产生是由于 PDDA 和 PSS 的水合能力的差异。

这项研究结果澄清了层层组装两种增长模式的形成原因，并对如何调控多层膜中的离子含量及分布具有指导意义。



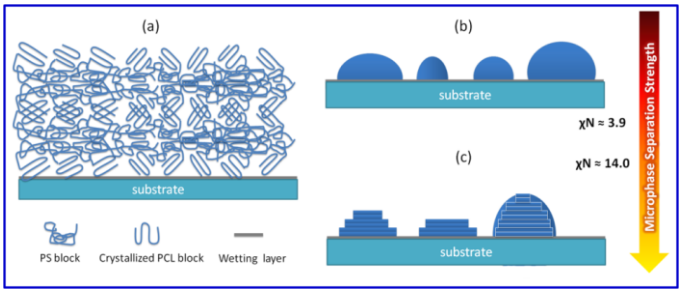
11. Direct observation of the relief structure formation in the nearly symmetric poly(styrene)-block-poly(ε-caprolactone) diblock copolymer thin film

Peng Zhang, Zongbao Wang, Haiying Huang, Tianbai He*

Macromolecules, 45(22), 9139-9146, 2012

在聚合物薄膜中，由于追求自由能最小化而导致的结构重排近来成为研究的热点。针对嵌段共聚物薄膜中普遍存在的亚稳态的多层结构，若想研究该多层结构的形成机理需要把微相分离和去润湿这两个过程结合在一起考虑，然而目前相关报道非常有限，因此尽管人们知道该多层结构的出现与去润湿和微相分离密切相关，但对其形成和演化的机理尚不明晰。

通过对对称的 PS-*b*-PCL 嵌段共聚物薄膜表面多层结构的形成过程和去润湿动力学进行原位 AFM 观察。我们认为这种表面多层结构的形成是在去润湿和微相分离的共同主导下发生的。通过调控温度来调节微相分离的强度，我们观察到了不同相分离强度下的微相分离和去润湿的竞争与耦合，发现嵌段共聚物薄膜表面结构经历了由去润湿主导的液滴结构向去润湿和微相分离耦合形成的叠加片层结构的转变，如示意图所示:



当温度很高时（$\chi N = 3.9$），我们在薄膜表面观察到了去润湿形成的球形液滴。通过对去润湿动力学进行分析，我们证明去润湿过程中分子的运动是粘性流动。当温度降低时（如 $\chi N = 14.0$），叠加片层结构和球形液滴会共存于薄膜表面。去润湿动力学的分析结果证明分子运

动经历了由“强滑移区”到“粘性流动区”的转变。叠加片层的形成是由于去润湿过程中表面张力减小的趋势大于微相分离强度，在诸如杂质等缺陷的帮助下，分子链从微相分离片层结构中解离出来沿着垂直于基板方向运动的结果。

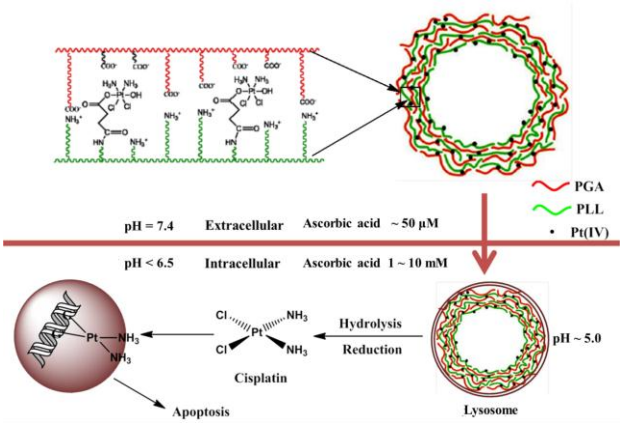
12. Layer-by-layer assembled polypeptide capsules for platinum-based pro-drug delivery

Dongfang Zhou, Haihua Xiao, Fanbo Meng, Shaoyang Zhou, Jinshan Guo, Xiaoyuan Li, Xiabin Jing, Yubin Huang*

Bioconjugate Chem., 23(12), 2335-2343,2012

铂类药物是 20 世纪 60 年代开发的新型无机抗癌药。据最新统计，现临床使用的联合化疗方案中，有 85%的方案是以顺铂或卡铂等二价铂药为主药，或有它们参与配伍。但是二价铂类药物化疗过程中会产生严重的毒副作用如肾毒性及神经毒性，因此设计有效的载体提高其在体内的循环时间，在肿瘤部位的蓄积以及癌细胞内的响应性释放具有很重要的意义。

层层自组装（Layer-by-layer）技术及通过其制备的 LBL 聚合物囊泡在生物医用尤其是载药领域有广泛的应用。由于 LBL 囊泡固有的半渗透性，以及二价铂药自身溶解性差并缺乏官能团，很难将其包裹在 LBL 聚合物囊泡内实现高效担载和可控释放。四价铂类药物，可以在细胞内还原微环境下还原成二价铂药，被称之为铂类前药，其合成及活性最近得到了广泛研究。我们合成了一种带羧基的四价铂类前药，通过键合的方式与可生物相容和生物降解的聚多肽聚赖氨酸（PLL）键合得到 PLL-Pt（IV）键合药，并与聚谷氨酸（PGA）通过层层自组装技术得到超薄多肽聚合物囊泡，将铂药高效担载在多肽囊泡膜上而非囊泡空腔内部，最终达到了可控释放的目的。



Bioconjugate Chemistry DOI.：10.1021/bc300144e

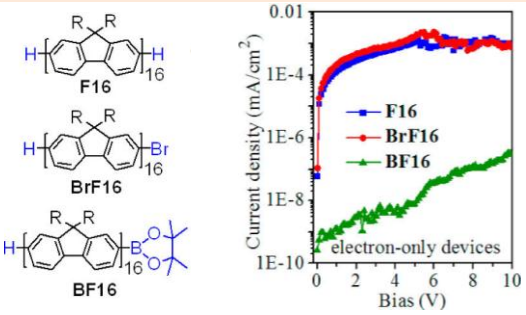
结果表明，担载有四价铂药的 LBL 多肽聚合物囊泡在血液循环条件下无突释而在肿瘤及

细胞酸性和还原微环境下能够响应性快速释放，达到了很好的控释效果。体外细胞实验表明这种多肽聚合物囊泡能够通过内吞的方式进入细胞，实现在细胞内药物的高浓度蓄积。针对结肠癌细胞，相比小分子铂药，载药 LBL 多肽聚合物囊泡表现出更高的抗癌活性。通过这种有效的 LBL 自组装囊泡担载前药的方法，我们也可以实现其他小分子药物的传输。

13. Effect of end groups on optoelectronic properties of poly(9,9-dioctylfluorene): A study with hexadecylfluorenes as model polymers

Qilin Wang, Baohua Zhang, Lihui Liu, Yagang Chen, Yao Qu, Xiaojie Zhang, Junwei Yang, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng*, Lixiang Wang, Fosong Wang

J. Phys. Chem. C, 116(42), 21727-21733, 2012



EL Devices Performance of F16, BrF16 and BF16

sample	V_T (V)	B_{max} (cd·m^{-2})	$\eta_{LE,max}$ (cd·A^{-1})	CIE (x, y)
F16	3.5	1243	0.60	(0.16, 0.07)
BrF16	3.5	1424	0.27	(0.17, 0.08)
BF16	4.0	177	0.024	(0.19, 0.22)

J. Phys. Chem. C., *116*, 21727-21733. (**2012**)

共轭聚合物是有机光电领域研究的主要对象，它主要是通过金属转移催化缩聚反应来进行制备。这类聚合反应是一个多步的反应过程，由于所得大分子的反应活性逐渐降低，因此100%的严格封端很难实现，聚合反应结束后其反应活性端基会有微量残留。以最常用的 Suzuki 反应为例，聚合物中可能会含有来源于聚合单体的溴、硼酸或者硼酸酯等活性端基。尽管这类活性端基在共轭聚合物链中所占的比例非常小，但其对共轭聚合物的光电性能的影响却十分明显。事实上，已有很多文献研究了端基对共轭聚合物性质的影响，但由于聚合物本身结构的不确定性，这类文献中关于端基对于共轭聚合物光电性能的影响都是统计意义上的，难以准确描述不同端基对共轭聚合物光电性质的影响。

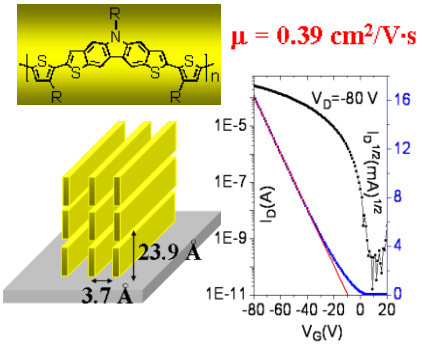
单分散共轭齐聚物具有确定的分子结构（包括端基），且可通过纯化排除纯度对其光电性质的影响，是研究端基对共轭聚合物性能影响的理想模型。因此本论文选取十六聚芴作为模型体系，合成了端基分别为氢（**F16**）、溴（**BrF16**）和硼酸酯（**BF16**）的十六聚芴衍生物作

为模型化合物，详细研究了端基对于齐聚芴光物理性质、电化学性质以及电致发光性能的影响。通过对模型化合物的表征我们发现，端基的改变虽然不会对齐聚物的热稳定性、能级、吸收光谱和荧光光谱产生影响，但却能够显著改变齐聚物的溶液和薄膜荧光量子效率、电致发光性能以及载流子传输性能。例如，硼酸酯端基的存在会导致齐聚物溶液和薄膜的荧光量子效率降低 30-50%；硼酸酯端基作为强的电子陷阱和弱的空穴陷阱导致载流子传输极端不平衡，电致发光效率降低一个数量级，并且载流子复合区域靠近阴极产生绿光发射峰；溴的重原子效应会导致齐聚芴电致发光效率下降以及高电压下的绿光发射。

14. Novel conjugated polymers based on dithieno[3,2-b:6,7-b]carbazole for solution processed thin-film transistors

Yagang Chen, Chengfang Liu, Hongkun Tian, Cheng Bao, Xiaojie Zhang, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Macromol. Rapid Comm., 33(20), 1759-1764, 2012



Macromol. Rapid Comm., 33(20), 1759-1764. (**2012**)

将稠环单元引入共轭聚合物中可以提高主链平面性，增强分子间相互作用力，有利于提高迁移率，但稠环单元的引入同时导致聚合物溶解性下降。针对这一问题，以下两个方面必须考虑，1）引入更多的烷基链，平衡溶解性与强分子间相互作用；2）设计出具有合适形状的稠环单元及烷基链取代模式，调控聚合物链的构型及增强链的自组装能力。因此，我们将 N 原子引入稠环单元骨架中，设计与合成了新型二噻吩并[3,2-*b*:6,7-*b*]咔唑稠环化合物，它的 N 原子上可以引入长烷基链以提高聚合物溶解性和组装性能。将其与 4,4′-二（十六烷基）-2,2′-二联噻吩共聚得到两个聚合物 **P-tCzC12** 和 **P-tCzC16**（如图所示）,即 N 原子上的取代基分别为十二和十六烷基，详细研究了它们的基本化学物理性质和电荷传输性质。聚合物具有较好的热稳定性，分解温度大于 300 °C。它们的数均分子量（M_n）和分散度（PDI）分别在 13 KDa/2.28

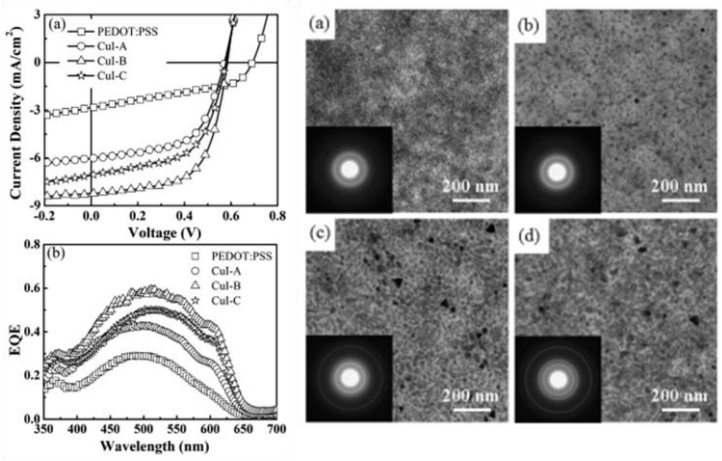
和 12 KDa/1.98。在氯苯溶液中，**P-tCzC12** 和 **P-tCzC16** 的最大吸收波长为 481 nm。相比于溶液态，薄膜态的吸收红移了约 35 nm，并在 554 nm 出现肩峰，表明聚合物在固态下具有刚性并且拓展的链构型。薄膜经过 150 ºC 热退火处理后，**P-tCzC12** 吸收光谱 的峰位没有发生变化，只是肩峰的强度增大；**P-tCzC16** 进一步发生红移，从 554 nm 红移至 562 nm,同时峰的强度增大。上述变化表明烷基链的长度对聚合物链的自组装能力有很大的影响。 这两个聚合物具有较为线性的链构象，尤其是 **P-tCzC16** 薄膜经热退火后，XRD 出现尖锐的三级衍射峰，在电子衍射图中可以清晰地看到对应于 π-π 相互作用距离的衍射环（3.7 Å），说明该系列聚合物能够形成高度有序的薄膜，有利于载流子的传输，其中 **P-tCzC16**OTFT 器件迁移率达到 0.39 $cm^2/V·s$，比基于异构体二噻吩并[2,3-*b*:7,6-*b*]的聚合物的 OTFT 迁移率高一个数量(*Macromolecules*, **2011**, 44, 5178–5185.)。该结果发表后被 Material Views 网站评述。

15. Interface-induced crystalline ordering and favorable morphology for efficient annealing-free poly(3-hexylthiophene): Fullerene derivative solar cells

Shuyan Shao, Jian Liu, Jidong Zhang, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng, Lixiang Wang

ACS Appl. Mater. Inter., 4(10), 5704-5710, 2012

基于体异质结结构的 P3HT:PCBM 光伏电池是其中的一个经典体系。P3HT 是一种具有结晶性质的聚合物，并且 P3HT 分子结晶性的提高有利于改善空穴传输和构建互穿网络结构，目前文献报道的用以改善 P3HT 分子有序聚集的手段通常是热退火或溶剂蒸汽退火，增加了工艺复杂性，且不利于与 roll-to-roll 等大面积连续加工方式相结合。基于此，我们提出了通过调控底层界面性质的方法来诱导 P3HT 有序聚集，促进 P3HT:PCBM 薄膜微相分离，进而提高光伏电池的能量转换效率。



ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 5704 – 5710, ***(2012)***

我们使用与 P3HT 相互作用强的材料 CuI 作为阳极界面材料，制备了“免退火”的 P3HT:PCBM 光

伏电池。通过对薄膜形貌的研究，我们发现使用 CuI 作为界面层的 P3HT:PCBM 薄膜相分离程度增加，并形成了 P3HT 的纤维状结晶，有利于空穴的传输和收集。GIXRD 研究证明，CuI 界面层可诱导 P3HT 接触表面形成 face-on 取向排列，通过 SCLC 方法计算，CuI 界面层诱导的混合薄膜中 P3HT 的空穴迁移率提高了三个数量级，由 1.0×10^{-7} cm^2 V^{-1} s^{-1}（使用 PEDOT:PSS 界面层）提高至 2.2×10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}，空穴与电子的迁移率（$2\text{-}5\times10^{-4}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}）更加平衡，减小了复合损失。同时，我们也研究了不同厚度的 CuI 阳极界面层对 P3HT:PCBM 薄膜的形貌和器件光伏性能的影响，最终，当使用 5.4nm 厚的 CuI 作为阳极界面层时，P3HT:PCBM 光伏器件不需要热退火能量转换效率 PCE 可达 3.1%，与使用 PEDOT:PSS 界面层相比 PCE 提高了近四倍。

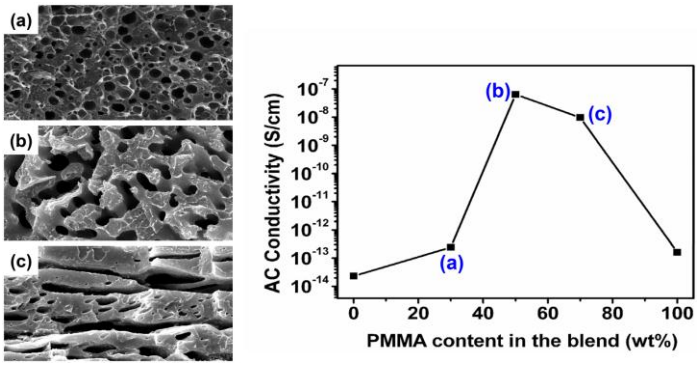
16. Design of electrical conductive composites: Tuning the morphology to improve the electrical properties of graphene filled immiscible polymer blends

Cui Mao, Yutian Zhu*, Wei Jiang*

ACS Appl. Mater. Inter., 4 (10), 5281-5286, 2012

石墨烯作为新型二维纳米材料，具有优异的电学、热学、力学性能和大的比表面积，将其与聚合物复合可赋予材料新的功能和特性。利用石墨烯的高导电性能与聚合物复合制备具有高电导率、低导电逾渗阈值的聚合物复合材料，是石墨烯的一个重要用途。在过去很长一段时间里,人们一直致力于寻找如何通过加工手段大规模制备具有低导电阈值的石墨烯/聚合物导电复合材料。一方面，如果导电阈值过高，往往需要填充较多的导电填料来达到预期的电导率，这样就会大大降低材料的力学性能, 使得无法应用到实际中去。另一方面，石墨烯等导电填料虽然性能优异，但价格昂贵，也需进一步降低其填充量来控制成本。最近，人们把双逾渗概念引入聚合物导电复合材料的设计与研究中，通过调控聚合物内部形态结构来达到降低导电阈值的目的。双逾渗是指将导电填料填加到具有双连续相结构的聚合物共混体系中，而导电填料只是选择性分布在其中一种聚合物中。这样，另一种聚合物就相当于起到了体积排除的作用，使体系导电阈值显著降低。

在本工作中，我们将十八胺修饰的石墨烯(octadecylamine–functionalized graphene, GE-ODA)加入聚苯乙烯（polystyrene, PS）/聚甲基丙烯酸甲酯（poly(methyl methacrylate), PMMA）共混体系，制得了具有低导电阈值的复合材料。我们的研究结果表明当PS和PMMA形成双连续相结构的时候，由于双逾渗效应选择性分布在PS相中的石墨烯纳米片层形成导电通路，其导电阈值从1.5 wt%大幅降低到0.5 wt%，如图所示：



17. Synthesis of isotactic-heterotactic stereoblock (hard-soft) poly(lactide) with tacticity control through immortal coordination polymerization

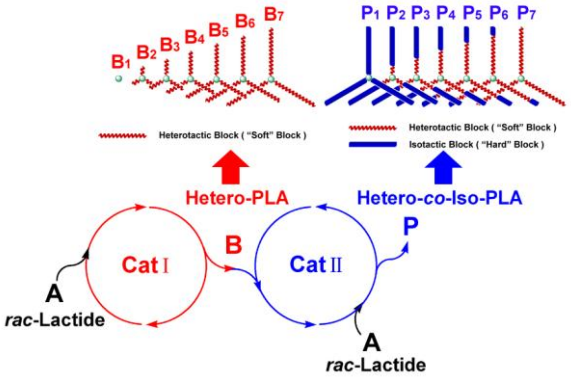
Wei Zhao, Yang Wang, Xinli Liu, Xuesi Chen, Dongmei Cui*

Chem.-asian J., 7(10), 2403-2410, 2012

早期报道的丙交酯聚合催化剂主要是稀土金属无机（氧簇合、酚氧）化合物，茂稀土金属有机配合物，辛酸亚锡和锌、钙等过渡金属配合物。这类催化剂可催化光学纯的 D-LA 和 L-LA 开环聚合反应，得到全同聚乳酸。但对外消旋丙交酯聚合时只得到无规的的产物。后来发现了手性催化剂，可以催化外消旋丙交酯得到全同聚乳酸。最近报道了席夫碱（Salen）铝烷氧基配合物、*β*-二胺锌烷氧配合物可以催化外消旋丙交酯聚合得到全同多嵌段或杂同聚乳酸。非手性稀土胺化物可以催化外消旋丙交酯制备得到杂同结构聚乳酸的，并且在醇的作用下可以将聚合物的杂同含量提高至 0.90。但是到目前为止没有任何一个催化体系可以催化消旋丙交酯聚合得到同时含有两种不同结构（结晶的全同结构和非晶的杂同结构或者无规结构）的立体异构嵌段聚乳酸。因此设计新的催化体系，发展新的聚合技术将结晶的全同聚乳酸和非晶的杂同或者无规聚乳酸有机结合起来，从而有地效调节和改善聚乳酸的物理化学性能和加工性能对于聚乳酸新材料的开发无论在理论上还是在实际中都具有重要的意义。

本论文的创新点在于首次将配位催化剂和“不死聚合”的优势相结合，采用不同立构选择性催化剂串联催化聚合的策略，使用“一锅法”从外消旋丙交酯出发制备出立构双嵌段聚乳酸。通过选择合适的链转移剂，调节不同催化剂加入聚合体系的时间，成功合成出一系列同时拥有高杂同链段序列和高全同链段序列，立构规整度可调（0.03 < Pm < 0.84）的星形窄分布（PDI < 1.08）立体异构双嵌段聚乳酸。首次将结晶的全同聚乳酸链段（硬段）和非晶的杂同聚乳酸链段（软段）有机结合在同一分子链上，并且“硬段”和“软段”的比例可以随意调节。该串联聚合策略具有以下三个特点：1）整个聚合反应以活性聚合方式进行，所得聚合物的实验分子量与理论分

子量非常接近，且分子量分布在 1.04—1.08 之间。2）催化效率高，在“不死聚合”阶段，一个催化剂分子可辅助 81 条聚合物链同时增长，催化效率高达 2700%。3）通过调节催化剂加入聚合体系的时间，可以方便地合成具有特定立构规整度的立构嵌段聚乳酸。4）聚合反应采用“一锅法”，操作简单方便。这种串联聚合策略为合成新结构聚乳酸提供了有效的途径，不仅可用于合成星形立构双嵌段聚乳酸，而且还可以用来合成其它具有新型结构的聚乳酸材料如结晶-非晶-结晶即“硬-软-硬”三嵌段，非晶核-结晶壳（软核硬壳）的树枝状聚乳酸。



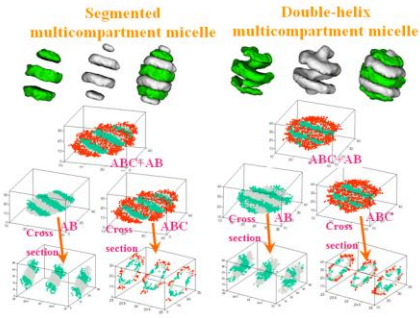
18. Segmented and double-helix multicompartment micelles from self-assembly of blends of ABC and AB block copolymers in C block-selective solvents

Yutian Zhu*, Xiaoping Yang, Weixin Kong, Yuping Sheng, Nan Yan

Soft Matter, 8(43), 11156-11162, 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胶束形态。相对于线性AB和ABA型嵌段共聚物，线性ABC三嵌段共聚物具有更加复杂的拓扑结构，因此其组装行为更加非洲，组装结构也更加丰富。尽管这些自组装胶束形态各异，然而其结构基本为核-壳-冠结构（core–shell–corona structures），具有其它结构胶束形态较为少见。

在本工作中，我们采用Monte Carlo模拟方法研究了线性ABC/AB共混物在C嵌段选择性溶剂中的自组装行为。我们发现在ABC嵌段共聚物中添加完全疏水的AB两嵌段，通过改变两种嵌段共聚物配比、溶剂性质，可以获得新颖的节状多微区胶束、双螺旋微区胶束，如图所示：

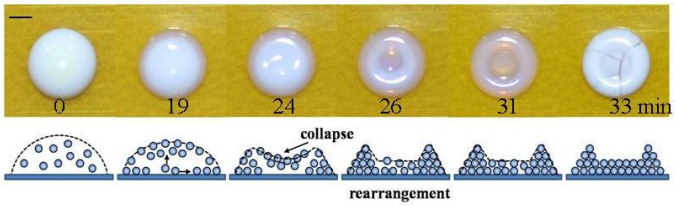


19. Buckling-induced structural transition during the drying of a polymeric latex droplet on a solid surface

Xuelian Chen, Volodymyr Boyko, Jens Rieger, Frank Reinhold, Bernd Reck, Jan Perlich, Rainer Gehrke, Yongfeng Men*

Soft Matter, 8(48), 12093-12098, 2012

高分子乳胶通常是胶体尺寸的高分子小球均匀分散在水中形成的，当水分干燥时，这些高分子胶体小球可以排列成有序的结构，其最终干燥制品的性能依赖于其干燥过程中的结构形成规律。本研究中，我们利用在线同步辐射小角 X 射线散射(SAXS)技术，实时跟踪了一种聚苯乙烯丙烯酸丁酯模型乳胶体系液滴在固体表面干燥过程中的结构演化行为。如下图所示，乳胶液滴在干燥过程中具有固定的三相线（液滴边缘），在干燥过程中，乳胶液滴顶部出现塌陷并最终形成外部厚中心薄的干燥样品。通过 SAXS 结果，我们发现在塌陷形成前，乳胶颗粒已经排成有序的面心立方晶体结构，这种结构的形成意味着样品中水分的蒸发将胶体颗粒拉向顶端表面结晶。在塌陷发生时，我们观察到了一个胶体晶体晶格突然增大的现象，这是因为塌陷使得样品表面受到有效的双向拉力。这之后随着样品的继续干燥，胶体晶体的晶格常数逐渐减至最小。这一结果为我们进一步理解胶体体系的干燥过程提供了直接数据。



20. Fabrication of au@ag core-shell nanoparticles using polyelectrolyte multilayers as nanoreactors

Xin Zhang, Hui Wang, Zhaohui Su*

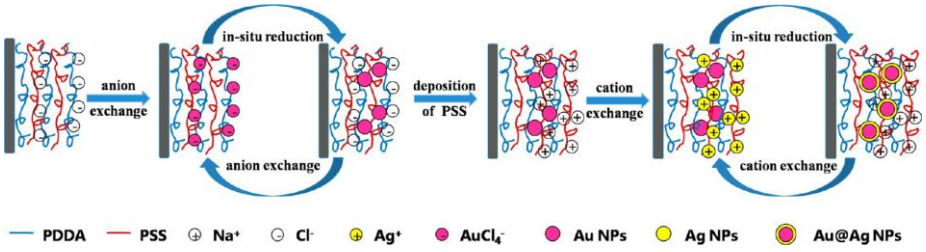
Langmuir, 28(44), 15705-12, 2012

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。除粒子的

尺寸和形貌以外，双金属纳米粒子的性质还受其组成和结构这两个因素的影响，特别是具有核壳结构的双金属纳米粒子，其物理化学性质强烈地依赖于核的尺寸和壳层的厚度。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。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。制备的 Au@Ag 核壳纳米粒子，核的尺寸、壳的厚度及纳米粒子的元素组成均可通过改变交换/还原的次数精确地调控。该方法是在聚合物薄膜中制备核壳纳米粒子的有效的普适方法，可推广到其他双金属纳米粒子体系。



21. Effect of dendron generation on properties of self-host heteroleptic green light-emitting iridium dendrimers

Lingcheng Chen, Zhihua Ma, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

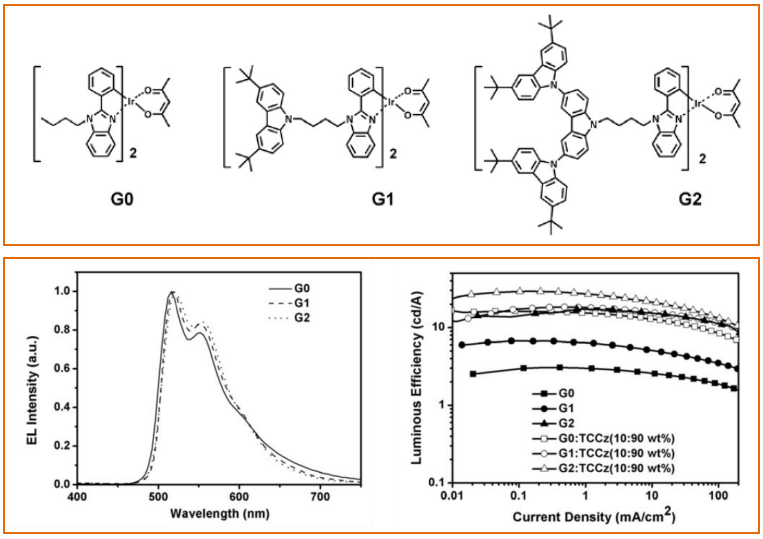
Org. Electron., 13(10), 2160-2166, 2012

磷光金属配合物由于能同时利用单线态和三线态激子,因此其电致发光器件的理论内量子效率可以达到100%。但由于浓度淬灭效应，必须将其掺杂于主体材料才能实现高效率。这种物理共混掺杂往往导致相分离，影响器件的稳定性和使用寿命。为了解决这一问题，王利祥课题组发展了一类具有“Self-host”特性的树枝状分子。该类材料采用高三线态能级且具有载流子传输功能的单元作为树枝，对发光核进行有效的包裹以防止浓度淬灭。该类材料的树枝

就相当于主体材料，起到对发光核进行分散的作用，因此摆脱了磷光材料对主体的依赖性，适合于制备高效率的非掺杂型器件。

在该课题组开发的众多具有“Self-host”特点的树枝状磷光材料中，以具有高三线态能级和优异空穴传输性能的咔唑树枝为树枝，以异配位铱配合物为发光核，通过柔性烷基链连接发光核和树枝的这一类材料具有发光效率高，光谱易于调节，且合成条件温和，产率高的特点。在前期对此类材料的研究基础上，本工作进一步深入研究了此类材料中咔唑树枝的代数对材料性能的影响。

结果表明，树枝代数的增加对发光中心核的电子性质影响很小，但能有效降低发光核的分子间相互作用，减少激子淬灭效应，提高器件效率。最终具有二代树枝的G2表现出最优的器件性能，其非掺杂器件(ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/EML(45 nm)/TPBI (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm))的效率达到了17.2 cd/A，相比于无树枝包裹的G0有6倍提升。将G2掺杂于TCTA中后，其器件效率进一步提高至29.2 cd/A。



22. High performance lead phthalocyanine films and its effecton the field-effect transistors

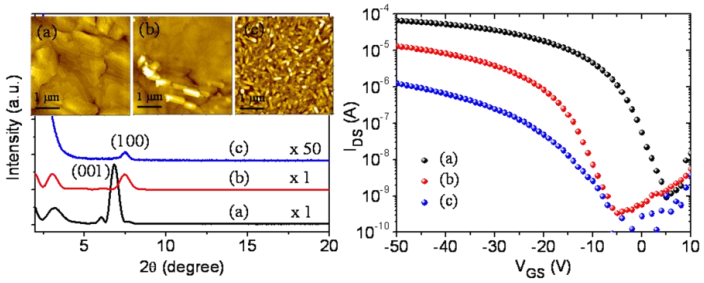
Xiaolan Qiao, Lizhen Huang, Weichao Chen, Hao Chang, Jidong Zhang, Donghang Yan*

Org. Electron., 13(11), 2406-2411,2012

有机电子器件由于具有低成本、可大面积加工和机械柔韧性而成为研究热点，发展迅速。酞菁化合物具有可工业化生产和良好的物理化学性质，是有机电子器件中最常用的活性层材料之一，大量的研究表明，酞菁分子的堆积方式和薄膜形态对器件性能有至关重要的影响。酞菁铅（PbPc）是一种典型的有机半导体材料，它广泛应用于有机场效应晶体管、有机太阳能电池和气体传感器。在 PbPc 的三斜晶相中，分子沿 a 轴方向以 convex 和 concave 方式交

替排列，而沿 b 轴方向分子呈现出鱼骨刺排列状，不同于其它酞菁表现出的完全的鱼骨刺排列（如平面酞菁 CuPc，迁移率较低）和面对面的 π-堆积结构（如非平面的 VOPc 和 TiOPc，迁移率较高 ），因此，PbPc 有可能表现出特殊的生长行为和高迁移率的潜力。

本工作对 PbPc 的薄膜生长行为和器件性能进行了深入研究，外延生长的 PbPc 薄膜形态对诱导层厚度和基底温度有强烈的依赖性，在特定的条件下 PbPc 在薄膜生长初期表现出了层状生长模式，这在非平面酞菁中首次实现。随诱导层厚度的增加和基底温度的降低，外延 PbPc 薄膜都表现为三斜晶相，但薄膜平面外取向逐渐由单一的(001)取向转变为(100)取向（如下图所示，(a)175°C，PbPc(20nm)/monolayer *m*-F2BP3T；(b)150°C, PbPc(20nm)/bilayer *m*-F2BP3T），基于这一系列薄膜的场效应晶体管迁移率为 0.05~0.31 cm^2/Vs，比传统的直接在 SiO_2 基底上生长的薄膜迁移率高 1~2 个数量级（如下图(c)150°C, PbPc(20nm)/SiO_2 对应的形态、结构和转移曲线）。PbPc 薄膜迁移率的变化是薄膜形态与平面外取向共同作用的结果。



工作创新点主要表现在：详细研究了 PbPc 的薄膜生长行为和薄膜形态、结构与器件性能的关系，得到了基于 PbPc 薄膜的最高场效应迁移率（0.3 cm^2/Vs）。

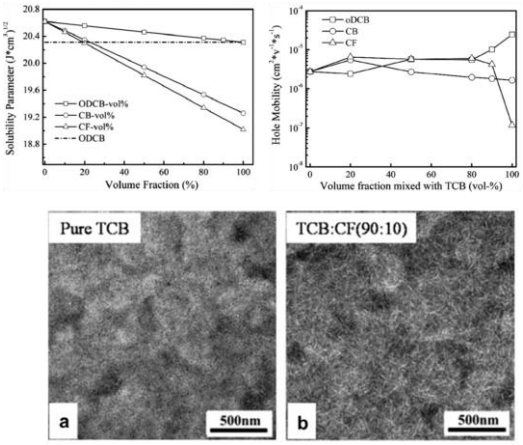
23. Improving the nanoscale morphology and processibility for PCDTBT-based polymer solar cells via solvent mixtures

Gang Fang, Jian Liu, Yingying Fu, Bin Meng, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang

Org. Electron., 13(11), 2733-2740.

近年来，有机太阳能电池由于具备成本低、质量轻、可溶液加工和易于大面积加工等优点引起了学术界的广泛关注。目前，基于体异质结结构的聚合物有机太阳能电池的能量转换效率已经超过 8%。在体异质结型光伏电池中，有机光敏层的薄膜形貌控制尤其重要，只有形成了尺度合适的双连续互穿网络结构，才能实现有效的激子分离和电荷传输两者之间的平衡。由于在体异质结结构中，光敏层薄膜是由给体材料和受体材料的混合溶液制备的，溶剂的溶解特性对成膜形貌起着至关重要的作用。因此，在本文中我们系统地研究了混合溶剂对

PCDTBT:$PC_{70}BM$ 薄膜形态结构的演化过程，建立了 PCDTBT:$PC_{70}BM$ 薄膜微相分离与使用溶剂溶度参数的依赖关系。



Organic Electronics 13, 2733–2740, ***(2012)***

我们分别使用TCB/oDCB，TCB/CB，TCB/CF三种二元混合溶剂体系，通过改变两者配比来调节混合溶剂的溶解度参数，通过透射电镜研究了由不同溶解度参数的溶剂旋涂制备薄膜的形貌。结果表明，当使用溶剂的溶度参数在19.94$(J*cm^3)^{1/2}$至20.48$(J*cm^3)^{1/2}$范围内时，所得的PCDTBT:$PC_{70}BM$薄膜可形成纳米纤维状PCDTBT结构和纳米尺度的PCDTBT:$PC_{70}BM$相分离结构，这种结构利于激子的解离和电荷的提取，能够有效提高光伏电池的能量转换效率。同时研究发现1，2，4-三氯苯/氯仿(TCB/CF, 90/10)混合溶剂体系不但溶度参数合适，而且对PCDTBT:PC70BM 具有良好的溶解能力。我们以TCB/CF作为溶剂可制备出活性层厚度达到250 nm的PCDTBT:$PC_{70}BM$光伏电池，有效提高了光吸收。光伏器件的短路电流JSC达到13.6 mA/cm^2，能量转换效率达到6.45%。

24. Ultra-simple hybrid white organic light-emitting diodes with high efficiency and CRI trade-off: Fabrication and emission-mechanism analysis

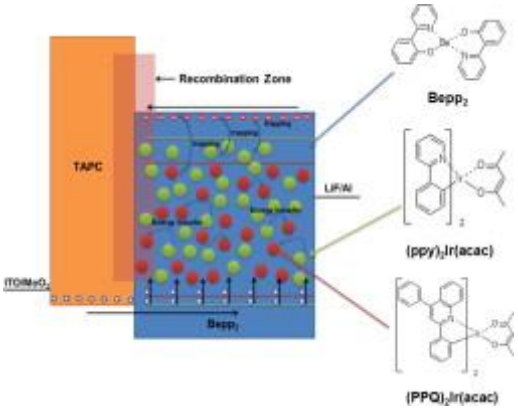
Yonghua Chen, Fangchao Zhao, Yongbiao Zhao, Jiangshan Chen, Dongge Ma*

Org. Electron., 13(12), 2807-2815, 2012

白光有机发光二极管（WOLEDs）以其高性能、低能耗、绿色环保、低成本及可实现大面积柔性照明和显示的潜在应用引起了人们越来越多的研究兴趣，这方面的研究目前已取得一定进展。而如何在简单结构的基础上实现高的器件性能成为了有机发光二极管能否应用到照明领域中的关键性技术问题。

我们设计了一种简单结构的混合型白光有机发光二极管。它仅包含一层空穴传输层和一

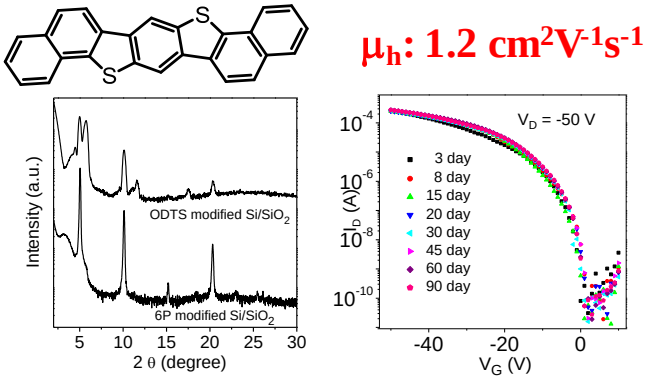
层电子传输层。这种简单结构的器件可以表现出 46.8 lm/W 和 16.5%的最大功率效率和外量子效率，并且器件的 CRI 值可以达到 90。同时我们采用了多种实验手段来研究器件的发光机制，结果表明蓝光的发射来自于 $Bepp_2$，而绿光和红光的发射来自于载流子捕获之后在$(ppy)_2Ir(acac)$和$(PPQ)_2Ir(acac)$分子的上的复合发光,并伴随着从$(ppy)_2Ir(acac)$到$(PPQ)_2Ir(acac)$的部分能量传递。这种采用简单结构来制备有机发光二极管的设计思想将为高性能白光照明有机发光二极管提供新的研究途径。



25. An easily made thienoacene comprising seven fused rings for ambient-stable organic thin film transistors

Yagang Chen, Hao Chang, Hongkun Tian*, Cheng Bao, Weili Li, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Org. Electron., 13(12), 3268-3275, 2012



Org. Electron., 13(12), 3268-3275 (**2012**)

并苯类化合物是目前迁移率最高的有机半导体品种，但由于这类化合物的化学稳定性很差，因此，器件性质衰减很快。在这类化合物中引入含S芳香环，可以降低化合物的最高被

占分子轨道（HOMO）能级，显著提高稳定性。有鉴于此，我们合成了如图所示的含S稠环化合物**Ph5T2**，研究了它的基本化学物理性质和电荷传输性质。**Ph5T2**的合成较为简单，从商业化原料2－溴萘出发，经过几步简单反应即可合成出来。该化合物具有优异的热稳定性，热失重温度高达到427 °C。该化合物的HOMO能级为 -5.8 eV，光学能隙为3.0 eV。采用真空蒸镀的方式制备了底栅–顶接触有机薄膜晶体管（OTFT）器件。我们发现，**Ph5T2**在ODTS、OTS和HMDS修饰的SiO_2/Si基底上的薄膜体现出两相特征，这可能是OTFT 器件迁移率不高（0.36 $cm^2/V{\cdot}s$）的原因。为了解决这一问题，我们采用六联苯单层膜修饰SiO_2/Si基底，制备出只有一种结晶相的**Ph5T2**薄膜，使迁移率得到大幅提高，达到1.2 $cm^2/V{\cdot}s$。更为重要的是，器件具有优异的稳定性，在湿度为30－80％的空气中存放3个月，不仅迁移率变化很小，阈值电压和电流开关比也基本保持不变（如图所示）。这些特征说明**Ph5T2**是一种有潜力的高迁移率有机半导体材料。

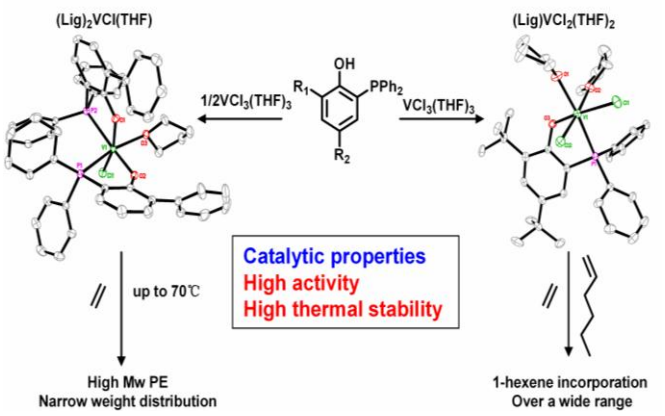
26. Synthesis, structural characterization, and olefin polymerization behavior of vanadium(III) complexes bearing bidentate phenoxy-phosphine ligands

Senwang Zhang, Lingpan Lu, Baixang Li , Yuesheng Li*

J. Polym. Sci. Pol. Chem., 50(2), 4721-4731, 2012

在过去几十年，新型烯烃聚合催化剂的研究取得了巨大进展。钒催化剂作为最早的非均相 Zieglar-Natta 催化剂之一，因其在生产高分子量聚乙烯，乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯/二烯弹性体和间规聚丙烯等方面的广泛应用而受到广泛关注。不过，迄今为止，关于钒催化剂研究的文献仍然不多，这是由于钒催化剂在引发烯烃聚合反应过程中，活性种容易被还原为无活性的低价态物种，这种趋势在高温聚合时尤其明显，使其在应用中受到限制。因此，设计热稳定、长寿命和高活性的新型钒催化剂引起人们的广泛兴趣。

我们课题组曾经合成了一系列单配型和双配型水杨醛亚胺钒，可高效催化烯烃的均聚与共聚反应。但是，当升高聚合温度时，单配型水杨醛亚胺钒催化剂会发生失活，无法保持其单活性中心的性质，导致聚合物分子量分布变宽。为了克服上述问题，根据文献的报道，我们尝试在配体中引入第三周期的磷原子与钒配位，期望其能够有效的调节钒原子的电子密度，稳定活性中心。因此合成一系列单配型和双配型的酚膦钒(III)配合物。



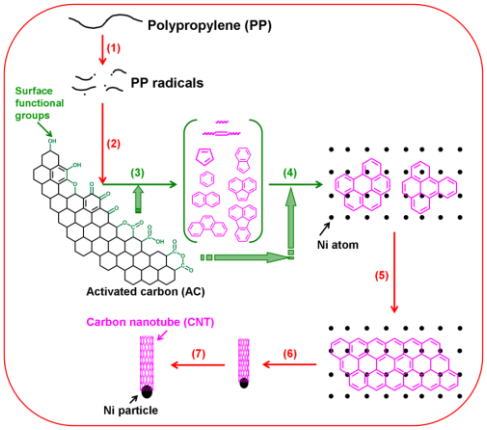
结果表明，在常压下，以 Et_2AlCl 为助催化剂，Cl_3CCO_2Et 为再活化剂，聚合乙烯时，单配型催化剂能很好地保持其单活性中心的性质，即使在高温聚合时依然能得到窄分子量分布的聚乙烯，达到了预期目的。双配型催化剂的活性尽管比单配型催化剂活性略低，但其兼有高活性和高热稳定性的特点。同时，单配型催化剂还能高活性催化乙烯与己烯共聚合，得到了高分子量、单峰分布的乙烯/己烯共聚物。改变反应条件以及配体的取代基能够有效的调控聚合活性，聚合物的分子量以及己烯的插入率。竞聚率表明所有的钒催化剂均表现出对乙烯的高选择性(r_e = 31.4~46.0, r_h = 0.01~0.17)，而且己烯单体在链中无规排列。

27. Catalytic carbonization of polypropylene by the combined catalysis of activated carbon with Ni_2O_3 into carbon nanotubes and its mechanism

Jiang Gong,Jie Liu,Dong Wan,Xuecheng Chen,Xin Wen, Ewa Mijowska, Zhiwei Jiang, Yanhui Wang, Tao Tang*

Appl. Catal. A-Gen., 449, 112-120,2012

随着塑料制品的广泛应用以及传统的石油能源制品的日益枯竭，如何将废旧聚合物转化为高附加值的产品（如：碳管(CNT)）受到了人们越来越多的关注。我们课题组以聚丙烯(PP)为研究对象，利用廉价的活性炭(AC)/Ni_2O_3 组合催化剂，通过裂解的方法一步将 PP 转化为高附加值的 CNT，系统研究了 AC 的添加量对 CNT 的产率、形貌和结构的影响，发现了 AC 的表面官能团（特别是羧基和羟基）是催化 PP 脱氢和芳构化的活性中心。这些官能团不仅能够催化 PP 降解生成更多的小分子烯烃和芳香族化合物，还催化这些降解产物反应生成多环的芳香族化合物，同时在 CNT 生长过程中原位协助 Ni_2O_3 催化碳源脱氢和芳构化，从而有利于 CNT 的生长。最后首次提出了 CNT 的层层组装生长机理。



(Applied Catalysis A: General 449 (2012) 112-120)

上述工作首次利用活性炭/Ni_2O_3 组合催化剂将聚丙烯转化成高附加值的碳管，一方面提供了制备碳管的新方法，另一方面提出了碳管的新的生长机理，为将废旧塑料大规模转化成纳米碳材料奠定了理论基础。

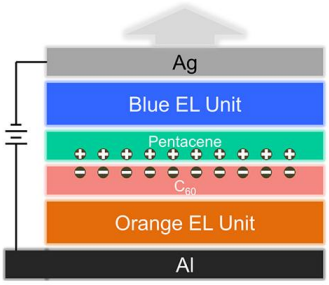
28. White top-emitting organic light-emitting diodes employing tandem structure

Qiang Wang, Yonghua Chen, Jiangshan Chen, Dongge Ma*

Appl. Phys. Lett., 101(13), 133302, 2012

白光有机发光二极管（WOLED）以其高性能、低能耗、绿色环保、低成本及可实现大面积柔性发光等诸多优点引起了人们越来越多的研究兴趣。在全彩显示中，顶发射白光有机电致发光二极管与三基色滤光片相结合的方法是很有潜力的一种技术。它不仅提供了较大的开口率，而且避免了分别制作三基色像素时要使用非常精确的掩膜版的困难。在顶发射器件中，如果顶电极采用半透明金属，则器件中不可避免的存在微腔效应。微腔效应的存在不利于稳定宽光谱白光的产生。因此，如何调节器件的光学结构得到宽光谱的稳定白光发射成为此领域的研究热点。

我们通过引入互补色叠层结构来实现高效的顶发射白光有机发光二极管。并利用微腔效应来最终确定顶发射白光器件的结构。该器件实现了互补色白光发射，其色坐标为（0.39，043），CRI 为 70，并表现出较好的颜色稳定性，最大电流效率和外量子效率分别达到了 41.0 cd/A 和 16.9 %。这种利用叠层结构来设计顶发射结构的方法将为白光有机发光二极管的实际应用提供新的实现途径。

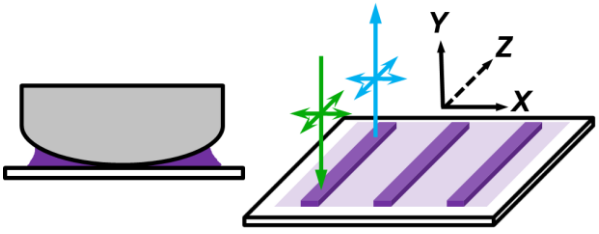


29. Controlled evaporative self-assembly of poly(3-hexylthiophene) monitored with confocal polarized Raman spectroscopy

Guihua Xiao, Yan Guo, Yuan Lin*, Xiaojing Ma, Zhaohui Su*, Qian. Wang

Phys. Chem. Chem. Phys, 14(47), 16286-16293, 2012

作为一种“自下而上”的图案化技术，受限蒸发自组装由于具有简单快速、经济廉价等优点，因而受到了广泛关注。当前的研究大多集中关于各向异性物质受限蒸发自组装的报道还较少，且大多从形貌的角度定性地考察物质的取向。本研究以共轭高分子聚 3-己基噻吩（P3HT）为研究对象，首次从分子水平研究了 P3HT 陈化溶液在受限空间下的取向行为。研究发现，随溶液陈化的进行，P3HT 的单分子链逐渐聚集形成一维的纳米晶须，这种溶质聚集状态的变化会带来相应的组装形貌和分子取向的改变。溶液中溶质聚集体尺寸及溶液粘度的增加，有利于接触线的固定，从而抑制了指状不稳定性的发展，有助于得到规整的条带。为了降低界面能量并增加粒子的界面覆盖率，各向异性的单分子链和纳米晶须均平行于接触线取向，但纳米晶须内部分子链的排列方式导致晶须内部的分子链垂直于接触线取向。溶液中单分子链和纳米晶须的相对含量决定了条带内的分子链取向，当溶液中单分子链占主导时，条带内的分子链平行于接触线排列；当晶须占主导时，分子链垂直于接触线取向。



Physical Chemistry Chemical Physics, 14(47), 16286-16293(**2012**).

我们的工作将目前对各向异性物质受限蒸发自组装的定性表观形貌研究推进到分子水平的定量分析。此外，由于分子链及纳米晶须的取向决定了载流子的传输方向，调控溶液中 P3HT 的聚集状态便可以利用受限蒸发自组装实现薄膜中分子链取向的转变，这为一些器件的

设计提供了一种简便方法。同时，在组装陈化溶液时，借助接触线处的取向以及接触线滑移时所造成的剪切作用，能够制备出交替垂直取向的特殊结构，这在电子器件或生物医学中具有潜在的应用。

30. Effects of long chain branches on the crystallization and foaming behaviors of polypropylene-g-poly(ethylene-co-1-butene) graft copolymers with well-defined molecular structures

Lu Wang, Dong Wan, Qiu Jian, Tao Tang*

Polymer, 53(21), 4737-4757, 2012

热塑性泡沫因其具有冲击强度高、重量小、介电常数低以及热传导率低等优点，被广泛应用于汽车部件、运动器材、建筑、绝缘及包装等领域。等规聚丙烯(iPP)由于具有熔点高、密度小、物理机械性能高、化学稳定性好及价格低等优点，使得其在发泡材料方面具有广阔的应用前景。但无论是通过 Ziegler−Natta 催化剂还是茂金属催化剂制备的商业化 iPP 均为线性结构，导致其熔体强度低且熔体在拉伸情况下无应变硬化现象，这使得其泡沫制品具有大量的开孔结构，极大地限制了其应用范围。研究表明，在 PP 主链上引入长链支化结构是提高 PP 熔体强度最为有效的方法。长链支化聚丙烯（LCBPP）所制成的泡沫相比于线性 PP 泡沫具有更高的发泡倍率，其泡孔主要为闭孔结构，且泡孔尺寸更加均匀。

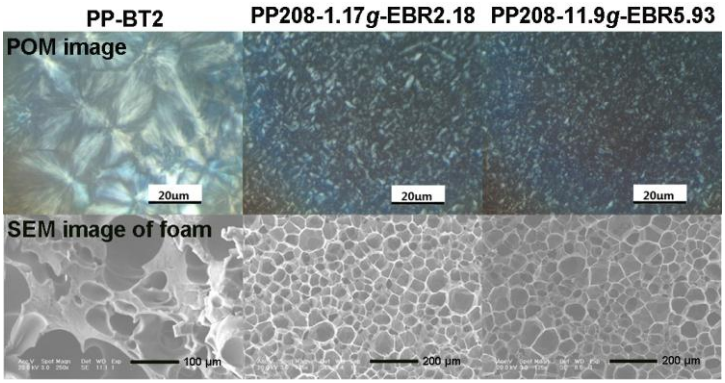


图 1. PP-BT2 及 PP-*g*-EBR 接枝共聚物的结晶形貌及发泡样品泡孔形貌

（*Polymer*, **2012**, *53*, 4737-4757）

本工作中我们课题组之前采用了一种茂金属催化配位聚合与阴离子聚合相结合的方法，制备了一系列结构明确的 LCBPP (PP-*g*-EBR) (*Macromolecules*, **2011,** *44*, 4167-4179)。系统研究了结构明确的 LCBPP (PP-*g*-EBR)中 EBR 长支链对 PP-*g*-EBR 样品结晶及超临界 CO_2 发泡行为的影响。如图 1 所示，线性 PP-BT2 样品的结晶形貌为尺寸较大的球晶，而非晶 EBR 支链的引入，使得 PP 主链的结晶晶体密度增大，晶体尺寸减小，表明长链支化结构可起到异相成核作

用。另外，PP 主链与 EBR 支链不相容，接枝共聚物可发生微相分离，由此而引起的涨落辅助成核过程也可起到异相成核作用。等温以及非等温结晶动力学结果表明，接枝共聚物的结晶速率随着 EBR 支链长度及支链密度的增加先增大而后减小。该现象说明 EBR 支化结构的存在一方面可起到异相成核作用，从而促进 PP 主链的结晶；另一方面，EBR 长支链的存在使得链之间的缠结增加，限制了 PP 主链的活动及迁移能力，从而对 PP 主链的结晶起到限制作用。线性的 PP-BT2 共聚物由于其熔体强度低，其发泡样品中的泡孔主要为开口结构。而 PP-*g*-EBR 接枝共聚物由于具有较高的晶体密度及熔体强度，其发泡样品的泡孔密度增大且主要为闭孔结构。接枝共聚物泡沫的泡孔密度随着 EBR 长链支化程度的增加先增大后减小；泡孔尺寸随着 EBR 长链支化程度的增加而减小，但当支化程度超过某一特定值时，尺寸较大的泡孔开始增多，这是由于较高含量的非晶 EBR 的存在为泡孔提供了更大的生长空间。

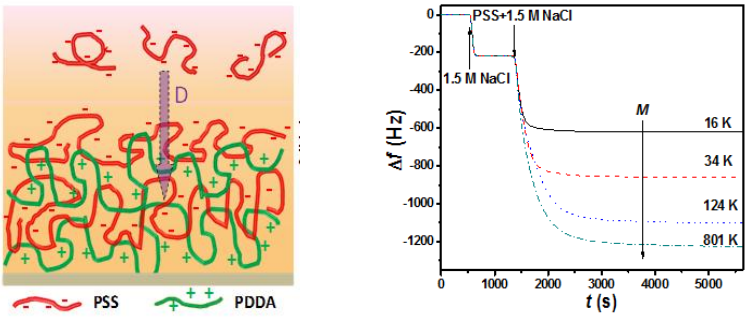
31. Polyelectrolyte uptake by PEMs: Impacts of molecular weight and counterion

Xingjie Zan, Hoagland, David A., Tian Wang, Bo Peng, Zhaohui Su*

Polymer, 53(22) , 5109-5115, 2012

对聚电解质扩散行为的研究已作为核心技术应用于括色谱、造纸、控制释放、食品加工、蛋白纯化等领域。静电层层自组装技术近年来受到广泛关注，静电组装多层膜的增长依赖于每一层聚电解质的吸附、扩散和电荷的重新分布和平衡。研究聚电解质在聚电解质多层膜中的渗透行为不仅有助于理解聚电解质多层膜的增长方式以及多层膜的稳定性，而且为聚电解质多层膜的功能化提供了新的方法。

我们以典型的强聚电解质聚磺化苯乙烯（PSS）和聚二甲基二烯丙基氯化铵（PDDA）组装了以 PSS 为最外层的 PDDA/PSS 多层膜，以带耗散功能的石英晶体微天平（QCM-D）研究 PSS 在多层膜中的扩散行为。实验发现，当 PSS 溶液中盐的浓度高于组装溶液中的盐浓度时，PSS 才能够扩散进入多层膜，导致多层膜的质量增长，增长程度随着离子强度而增加。这个过程受 PSS 的分子量及盐溶液中的阴离子的影响。多层膜的质量增长随着 PSS 分子量逐步增加，最终趋于稳定值，而且这种对分子量的依赖性取决于溶液中的离子强度。多层膜的质量增长与 PSS 浓度无关，说明扩散过程是热力学控制的。

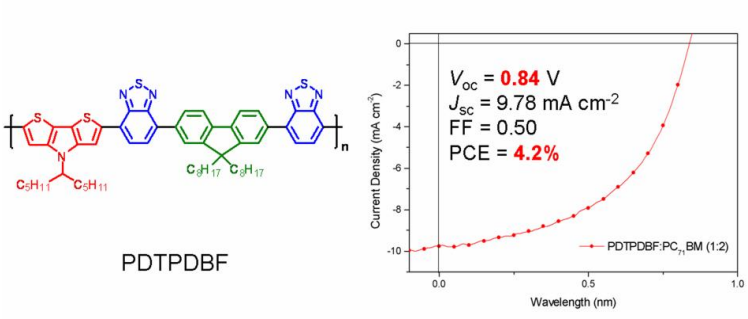


32. Synthesis and photovoltaic properties of a donor-acceptor polymer containing both dithieno 3,2-b:2 ',3 '-d pyrrole and fluorene as donor units

Haiyang Song, Hui Tong*, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang*, Fosong Wang,

Polymer, 53(22), 5103-5108, 2012

近年，由于具备易于加工制备、成本低廉、可制备柔性器件等特点，高分子太阳能电池已经成为了绿色能源的研究热点。为了得到最大的光电流，窄带隙共轭高分子一直是过去几年的研究热点。然而也存在一个问题，窄带隙共轭高分子制备的电池虽然通常具有较高的光电流，但是其较低的开路电压限制了其器件性能。因此，近两年如何提高电池的开路电压，成为了高分子太阳能电池研究的重点。提高电池的开路电压，关键在于降低窄带隙共轭高分子的 HOMO 能级。一般的解决方法是调节给体单元的化学结构，从而降低共轭高分子的 HOMO 能级。然而单纯地调节化学结构，必然增加分子的设计及合成难度。



为了更方便的降低高分子的 HOMO 能级，我们提出了新的共轭高分子设计方法：在窄带隙高分子主链结构中，引入具有低 HOMO 能级的给体单元作为第二个给体单元来降低高分子的 HOMO 能级。这种设计方法的优点在于可以通过组合不同的给体单元来调节高分子的 HOMO 能级。以环戊并双噻吩类的窄带隙共轭高分子（开路电压 0.54V,能量转化效率 2.8%）为基础，在其主链结构中引入了具有低 HOMO 能级的芴单元作为第二给体单元，合成了 **PDTPDB**。实验结果表明，相对于大多数环戊并双噻吩类的窄带隙共轭高分子，**PDTPDB** 具有明显更低的 HOMO 能级。在光伏器件测试中，基于 **PDTPDB** 的器件表现出较高的开路电压。最终，经过器件优化

后，**PDTPDB** 制备的器件，其开路电压可达到 0.84V，能量转化效率可达到 4.2%。

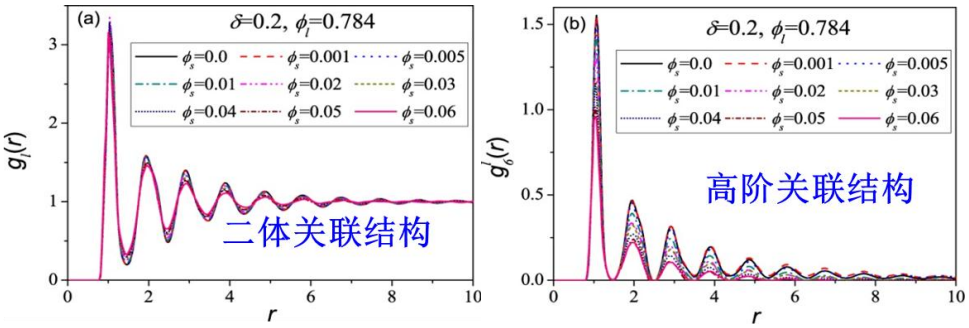
33. Structure, compressibility factor, and dynamics of highly size-asymmetric binary hard-disk liquids

Wensheng Xu, Zhaoyan Sun*, Lijia An

J. Chem. Phys., 137(10), 104509, 2012

液体在一定条件下，既可以经历结晶成核过程转变为规整排列的晶体，也可以经历玻璃化过程转变为无序固体，即通常所说的玻璃。作为凝聚态物理学中的重要基本问题，玻璃化转变是过去几十年研究中的热点话题。尽管玻璃在自然界中普遍存在，然而人们对玻璃化转变的物理本质却没有清晰的认识，因此，通过各种手段明晰玻璃化转变的物理本质就显得尤为重要。由于原子和小分子体系在时间和空间尺度上的限制，因此很难从微观角度理解玻璃化转变。胶体的出现完全打破了这些限制。由于单组分体系在降温或者压缩过程中非常容易结晶，在玻璃化转变研究中，二组分粒子体系作为一种最为常用的玻璃模型，在理解玻璃化转变的微观机制上发挥着非常重要的作用。最近的研究结果显示二组分体系不仅仅可以作为抑制结晶的一种手段，而且其本身的物理行为也非常复杂并且呈现出非常丰富的动力学行为。

因此，我们发展了二组分硬球体系的计算机模拟模型，系统分析了引入一个尺寸非常小的组分对硬球胶体过冷液体的结构、压缩因子和动力学行为的影响。研究结果表明，尽管小尺寸粒子对大尺寸粒子的静态对关联结构的影响微乎其微，但是对高阶静态关联却有显著的影响。随小尺寸粒子的浓度增加，体系的压缩因子先减小后增加。通过计算压缩因子的不同部分可以解释这种非单调行为。而在动力学方面，小尺寸粒子不仅可以定量地而且可以定性地影响体系的动力学行为，其中包括大尺寸粒子的折回玻璃化转变现象以及小尺寸粒子结构松弛的对数衰减规律和扩散的长时指数规律。这些结果可以更好地帮助我们理解大尺寸差别下二组分胶体硬球体系的结构和动力学，同时也可以帮助我们更好地理解硬球体系的玻璃化现象。



二组分体系的二体关联结构与高阶关联结构

二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **PSLAB157-PS2012-35**



报告题目：Novel polyolefin-based materials: Structure-properties correlation

报 告 人：Prof. Paola STAGNARO

单　　位：Istituto per lo Studio delle Macromolecole, Italy

报告时间：2012 年 10 月 23 日（星期二 ）上午 9:00

➲ **PSLAB158-PS2012-36**



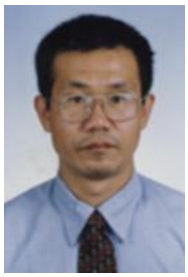
报告题目: 聚合物基微纳复合材料基础研究及应用

报 告 人: 付绍云　研究员

单　　位: 中科院理化技术研究所

报告时间: 2012 年 11 月 13 日（星期二）上午 9:00

➲ **PSLAB159-PS2012-37**



报告题目: 后过渡金属催化乙烯聚合与齐聚

报 告 人: 孙文华　研究员

单　　位: 中国科学院化学研究所

报告时间: 2012 年 11 月 16 日（星期五）上午 9:00

➲ **PSLAB161-PS2012-39**



报告题目: 多孔配位聚合物复合材料的研究与应用

报 告 人: 霍峰蔚 教授

单　　位: 新加坡南洋理工大学材料学院

报告时间: 2012 年 12 月 24 日（星期一）上午 9:30

➲ **PSLAB162-PS2012-40**



报告题目: Biomimetic Self-assembly of Polymer-inorganic Hybrid Nanocompartments with Biomedical Applications

报 告 人: Dr. Zhihong Nie

单　　位: University of Maryland College Park, USA

报告时间: 2012 年 12 月 25 日（星期二）上午 9:00

高分子科学前沿系列讲座

➲ **第 22 讲**



报告题目：高分子材料结构形成与演化

报 告 人：门永锋　研究员

报告时间：2012 年 12 月 31 日（星期一）上午 9:00

报告内容：理解高分子体系宏观性能的基础是对其微观结构的准确认识，表征高分子体系微观结构常见的手段包括以 TEM, SEM, AFM 等为代表的显微学实空间方法和以 X 射线及中子散射与衍射为代表的倒空间方法。两类试验手段互相补充、印证，缺一不可。实空间手段因其结果直观而受到欢迎致使人们往往忽略了其统计平均性差的缺点，倒空间的手段尽管无法提供直接的微观形貌，但其结果包含大量样本的平均信息而受到重视。另外，近年来发展起来的同步辐射技术使得 X 射线散射实验可以达到甚至远远小于高分子体系结构形成与演化的时间尺度，这就使得实时在线的研究工作成为可能。通过几个关于聚烯烃及高分子乳胶体系的结构演化过程研究的例子，本报告重点讲解小角散射的主要特点及其在表征高分子结构演化方面的优势，进而为我们理解高分子体系宏观行为提供依据。