第二、三季度工作报告

（2014.04-2014.09）

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.....10

二、学术交流..... 30

高分子科学系列讲座.....85

交流活动.....90

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2014年10月20日

一、研究工作进展

实验室 2014 年二、三季度在 *ACS APPL MATER INTER, ACS MACRO LETT, ACS NANO, ADV COLLOID INTERFAC, ADV ENERGY MATER, ADV FUNCT MATER, ADV MATER, APPL CATAL B-ENVIRON, APPL PHYS LETT, CARBON, CHEM COMMUN, CHEM ENG J, COLLOID SURFACE B, COMPOS SCI TECHNOL, CRYSTENGCOMM, DALTON T, INT J PHARM, J CHEM PHYS, J COLLOID INTERF SCI, J CONTROL RELEASE, J PHYS CHEM B, J PHYS CHEM C, J POLYM SCI POL CHEM, LANGMUIR, MACROMOL RAPID COMM, MACROMOLECULES, MATER TODAY, NANOSCALE, ORG ELECTRON, PHYS CHEM CHEM PHYS, PLOS ONE, POLYM CHEM-UK, POLYMER, RSC ADV, SOFT MATTER* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 188 篇，其中影响因子大于 3 的 87 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. High-performance hybrid white organic light-emitting devices without interlayer between fluorescent and phosphorescent emissive regions
   Ning Sun, Qi Wang, Yongbiao Zhao, Yonghua Chen, Dezhi Yang, Fangchao Zhao, Jiangshan Chen*, Dongge Ma*
   ADV MATER, 26(10), 1617-1621, 2014
2. Bulk interpenetration network of thermoelectric polymer in insulating supporting matrix
   Guanghao Lu*, Laju Bu, Sijun Li, Xiaoniu Yang*
   ADV MATER, 26(15), 2359-2364, 2014
3. An organic quantum well based on high-quality crystalline heteroepitaxy films
   Zi Wang, Tong Wang, Haibo Wang, Donghang Yan*
   ADV MATER, 26(26), 4582-+, 2014
4. N-annulated perylene as a coplanar pi-linker alternative to benzene as a low energy-gap, metal-free dye in sensitized solar cells
   Zhaoyang Yao, Cancan Yan, Min Zhang, Renzhi Li, Yanchun Cai, Peng Wang*
   ADV ENERGY MATER, 4(12), 1400244, 2014
5. Rationally designed surfactants for few-layered graphene exfoliation: Ionic groups attached to electron-deficient pi-conjugated unit through alkyl spacers
   Lu Zhang, Zijian Zhang, Chaozheng He, Liming Dai, Jun Liu*, Lixiang Wang
   ACS NANO, 8(7), 6663-6670, 2014
6. Hybrid white OLEDs with fluorophors and phosphors
   Jiangshan Chen, Fangchao Zhao, Dongge Ma*
   MATER TODAY, 17(4), 175-183, 2014

7. Solution-processible 2,2-dimethyl-biphenyl cored carbazole dendrimers as universal hosts for efficient blue, green, and red phosphorescent OLEDs
   Xingdong Wang, Shumeng Wang, Zhihua Ma, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
   ADV FUNCT MATER, 24(22), 3413-3421, 2014
8. Aligned polythiophene and its blend film by direct-writing for anisotropic charge transport
   Guanghao Lu* , Jiayue Chen, Wentao Xu, Sijun Li, Xiaoniu Yang*
   ADV FUNCT MATER, 24(31), 4959-4968, 2014
9. Ultrathin organic semiconductor films-soft matter effect
   Tong Wang, Donghang Yan*
   ADV COLLOID INTERFAC, 207, 332-346, 2014
10. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications
    Xiuli Hu, Shi Liu, Guangyuan Zhou, Yubin Huang*, Zhigang Xie*, Xiabin Jing
    J CONTROL RELEASE, 185, 12-21, 2014
11. Unadulterated BODIPY-dimer nanoparticles with high stability and good biocompatibility for cellular imaging
    Zhensheng Li, Min Zheng, Xingang Guan, Zhigang Xie*, Yubin Huang, Xiabin Jing
    NANOSCALE, 6(11), 5662-5665, 2014
12. Hybrid polymer micelles capable of cRGD targeting and pH-triggered surface charge conversion for tumor selective accumulation and promoted uptake
    Xiuli Hu, Xingang Guan, Jing Li, Qing Pei, Ming Liu, Zhigang Xie*, Xiabin Jing
    CHEM COMMUN, 50(65), 543-548, 2014
13. Fabrication of both the photoactive layer and the electrode by electrochemical assembly: Towards a fully solution-processable device
    Yixing Gao, Ji Qi, Jian Zhang, Shusen Kang, Wenqiang Qiao, Mao Li*, Haizhu Sun, Jingping Zhang*, Katsuhiko Ariga*
    CHEM COMMUN, 50(72), 10448-10451, 2014
14. Isoselective ring-opening polymerization of rac-lactide initiated by achiral heteroscorpionate zwitterionic zinc complexes
    Zehuai Mou, Bo Liu, Meiyan Wang, Hongyan Xie, Ping Li, Lei Li, Shihui Li, Dongmei Cui*
    CHEM COMMUN, 50(77), 11411-11414, 2014
15. Dynamically controlled one-pot synthesis of heterogeneous core-shell MOF single crystals using guest molecules
    Lei Wang, Weiting Yang, Yangxue Li, Zhigang Xie*, Wei Zhu, Zhong-Ming Sun*
    CHEM COMMUN, 50(79), 11653-11656, 2014
16. Charge-transfer interactions for the fabrication of multifunctional viral nanoparticles
    Jun Hu, Peiyi Wang, Xia Zhao, Lin Lv, Song Yang, Baoan Song*, Qian Wang*
    CHEM COMMUN, 50(91), 14125-14128, 2014

17. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds
Jinrui Huang, Cui Mao, Yutian Zhu*, Wei Jiang, Xiaodong Yang
CARBON, 73, 267-274, 2014
18. Converting mixed plastics into mesoporous hollow carbon spheres with controllable diameter
Jiang Gong, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Xuecheng Chen, Xin Wen, Ewa Mijowska, Tao Tang*
APPL CATAL B-ENVIRON, 152-153, 289-299, 2014
19. Efficient and heteroselective heteroscorpionate rare-earth-metal zwitterionic initiators for ROP of rac-lactide: Role of sigma-ligand
Zehuai Mou, Bo Liu, Xinli Liu, Hongyan Xie, Weifeng Rong, Lei Li, Shihui Li, Dongmei Cui*
MACROMOLECULES, 47(7), 2233-2241, 2014
20. Confinement of polymer-tethered gold nanowires in polymeric colloids
Jiangping Xu, Wei Jiang*
MACROMOLECULES, 47(7), 2396-2403, 2014
21. Poly(spirobifluorene)s containing nonconjugated diphenylsulfone moiety: Toward blue emission through a weak charge transfer effect
Xuchao Wang, Lei Zhao, Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
MACROMOLECULES, 47(9), 2907-2914, 2014
22. Chain folding in poly(3-hexylthiophene) crystals
Yuanyuan Han, Yan Guo, Yingfei Chang, Yanhou Geng, Zhaohui Su*
MACROMOLECULES, 47(11), 3708-3712, 2014
23. 3,4-polymerization of isoprene by using nsn- and NPN-ligated rare earth metal precursors: Switching of stereo selectivity and mechanism
Bo Liu, Lei Li, Guangping Sun, Jingyao Liu, Meiyan Wang*, Shihui Li*, Dongmei Cui*
MACROMOLECULES, 47(15), 4971-4978, 2014
24. Coupled effect of orientation, stretching and retraction on the dimension of entangled polymer chains during startup shear
Yuyuan Lu, Lijia An*, Shi-Qing Wang*, Zhen-Gang Wang*
MACROMOLECULES, 47(15), 5432-5435, 2014
25. A new strategy to access polymers with aggregation-induced emission characteristics
Wei Zhao, Chuanyang Li, Bo Liu, Xue Wang, Ping Li, Yang Wang, Chunji Wu, Changguang Yao, Tao Tang, Xinli Liu*, Dongmei Cui*
MACROMOLECULES, 47(16), 5586-5594, 2014
26. Phosphonate-functionalized donor polymer as an underlying interlayer to improve active layer morphology in polymer solar cells
Bin Meng, Yingying Fu, Zhiyuan Xie, Jun Liu*, Lixiang Wang*
MACROMOLECULES, 47(18), 6246-6251, 2014

27. Molecular weight dependency of crystallization line, recrystallization line, and melting line of polybutene-1
Yaotao Wang, Ying Lu, Zhiyong Jiang, Yongfeng Men*
MACROMOLECULES, 47(18), 6401-6407, 2014

28. Benzothienobenzothiophene-based conjugated oligomers as semiconductors for stable organic thin-film transistors
Han Yu, Weili Li, Hongkun Tian*, Haibo Wang, Donghang Yan, Jingping Zhang*, Yanhou Geng*, Fosong Wang
ACS APPL MATER INTER, 6(7), 5255-5262, 2014

29. Printable highly conductive conjugated polymer sensitized ZnO NCs as cathode interfacial layer for efficient polymer solar cells
Jian Liu, Jiang Wu, Shuyan Shao, Yunfeng Deng, Bin Meng, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng, Lixiang Wang, Fengling Zhang
ACS APPL MATER INTER, 6(11), 8237-8245, 2014

30. Evaluation of hydrophobic polyvinyl-alcohol formaldehyde sponges as absorbents for oil spill
Yanxiong Pan, Kai Shi, Chao Peng, Weicai Wang, Zhi Liu, Xiangling Ji*
ACS APPL MATER INTER, 6(11), 8651-8659, 2014

31. Controlled lecithin release from a hierarchical architecture on blood-contacting surface to reduce hemolysis of stored red blood cells
Qiang Shi*, Qunfu Fan, Wei Ye, Jianwen Hou, Shing-Chung Wong, Xiaodong Xu, Jinghua Yin*
ACS APPL MATER INTER, 6(12), 9808-9814, 2014

32. Stimuli-responsive polypropylene for the sustained delivery of TPGS and interaction with erythrocytes
Chunming Li, Jing Jin*, Jingchuan Liu, Xiaodong Xu, Jinghua Yin*
ACS APPL MATER INTER, 6(16), 13956-13967, 2014

33. Effect of synthetic pathways on the phase transition and side-chain crystallization behavior of alkyl-substituted cellulose ethers
Xi Chen, Nan Zheng, Qiao Wang, Lingzhi Liu*, Yongfeng Men*
POLYM CHEM-UK, 5(13), 4105-4114, 2014

34. Novel hydroxyl-containing reduction-responsive pseudo-poly(aminoacid) via click polymerization as an efficient drug carrier
Yanjuan Wu, Huihui Kuang, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*
POLYM CHEM-UK, 5(15), 4488-4498, 2014

35. Solution-dispersed porous hyperbranched conjugated polymer nanoparticles for fluorescent sensing of TNT with enhanced sensitivity
Xiaofu Wu, Haibo Li, Bowei Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*
POLYM CHEM-UK, 5(15), 4521-4525, 2014

36. Immortal ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone by a neat magnesium catalyst system: an approach to obtain block and amphiphilic star polymers in situ
Yang Wang, Bo Liu, Xue Wang, Wei Zhao, Dongtao Liu, Xinli Liu*, Dongmei Cui*
POLYM CHEM-UK, 5(15), 4580-4588, 2014
37. Rayleigh instability induced cylinder-to-sphere transition in block copolymer micelles: Direct visualization of the kinetic pathway
Lulu Wang, Haiying Huang*, Tianbai He
ACS MACRO LETT, 3(5), 433-438, 2014
38. Origin of stress overshoot during startup shear of entangled polymer melts
Yuyuan Lu, Lijia An*, Shi-Qing Wang*, Zhen-Gang Wang*
ACS MACRO LETT, 3(6), 569-573, 2014
39. Thermodynamics of salt-doped block copolymers
Issei Nakamura, Zhen-Gang Wang*
ACS MACRO LETT, 3(8), 708-711, 2014
40. Correlating multichannel charge transfer dynamics with tilt angles of organic donor-acceptor dyes anchored on titania
Yinglin Wang, Lin Yang, Mingfei Xu, Min Zhang, Yanchun Cai, Renzhi Li, Peng Wang *
J PHYS CHEM C, 118(30), 16441-16446, 2014
41. Surface coordination polymerization of ethylene by hydrozirconation-immobilized metallocene
Jun Zheng, Yanhui Wang, Lin Ye, Yichao Lin, Tao Tang*, Jidong Zhang
MACROMOL RAPID COMM, 35(13), 1198-1203, 2014
42. ABC triblock terpolymer self-assembled core-shell-corona nanotubes with high aspect ratios
Lulu Wang, Haiying Huang*, Tianbai He*
MACROMOL RAPID COMM, 35(16), 1387-1396, 2014
43. Asymmetric vesicle constructed by AB/CB diblock copolymer mixture and its behavior: A Monte Carlo study
Jie Cui , Yuanyuan Han*, Wei Jiang*
LANGMUIR, 30(30), 9219-9227, 2014
44. Synthesis of mesoporous silica nanoparticle-oxaliplatin conjugates for improved anticancer drug delivery
Hongyan He, Haihua Xiao, Huihui Kuang, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*
COLLOID SURFACE B, 117, 75-81, 2014
45. Ordered fibrillar morphology of donor-acceptor conjugated copolymers at multiple scales via blending with flexible polymers and solvent vapor annealing: insight into photophysics and mechanism
Haiyang Wang, Jiangang Liu, Yaozhuo Xu, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han*
PHYS CHEM CHEM PHYS, 16(4), 1441-1450, 2014

46. Multiple-state interfacial electron injection competes with excited state relaxation and de-excitation to determine external quantum efficiencies of organic dye-sensitized solar cells
Min Zhang, Lin Yang, Cancan Yan, Wentao Ma, Peng Wang*
PHYS CHEM CHEM PHYS, 16(38), 20578-20585, 2014

47. Soft Janus particles: ideal building blocks for template-free fabrication of two-dimensional exotic nanostructures
Zhanwei Li, Zhongyuan Lu, Zhaoyan Sun*
SOFT MATTER, 10(30), 5472-5477, 2014

48. Ultralong cylindrical micelles precisely located with semiconductor nanorods by solvent evaporation-driven self-assembly.
Xiaobo Nie, Jie Cui, Wei Jiang*
SOFT MATTER, 10(40), 8051-9, 2014

49. [ONN]-type amine pyridine(s) phenolate-based oxovanadium(v) catalysts for ethylene homo- and copolymerization
Jiabao Wang, Lingpan Lu, Jingyu Liu, Yuesheng Li*
DALTON T, 43(34), 12926-12934, 2014

50. Catalytic carbonization of polypropylene into cup-stacked carbon cross mark nanotubes with high performances in adsorption of heavy metallic ions and organic dyes
Jiang Gong, Jingdong Feng, Jie Liu*, Zhiwei Jiang, Xuecheng Chen, Ewa Mijowska, Xin Wen, Tao Tang*
CHEM ENG J, 248, 27-40, 2014

51. The crystallographic observation of mesitylene-mesitylene and mesitylene-CH2Cl2-mesitylene adducts trapped in an irregular cavity
Yu Chen, Li Ma, Zheng Bian*, Rizhe Jin, Chuanqing Kang, Zongjun Li, Xiang Gao, Fushe Han, Xuepeng Qiu, Lianxun Gao
CRYSTENGCOMM, 16(37), 8652-8655 2014

52. Insight into the fabrication of polymeric particle based oxygen carriers
Bin Li, Shasha He, Yanxin Qi, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*
INT J PHARM, 468(1-2), 75-82, 2014

53. Combination of fumed silica with carbon black for simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene
Jiang Gong, Ran Niu, Nana Tian, Xuecheng Chen, Xin Wen, Jie Liu, Zhaoyan Sun, Ewa Mijowska, Tao Tang*
POLYMER, 55(13), 2998-3007, 2014

54. Effect of chain composition on the mechanical response of structural gel: A molecular dynamics simulation
Cuiliu Fu, Xuezhi Jia, Zhaoyan Sun*, Lijia An
POLYMER, 55(17), 4538-4545, 2014

55. Synthesis and characterization of a novel organophosphorus oligomer and its application in improving flame retardancy of epoxy resin
Nana Tian, Jiang Gong, Xin Wen, Kun Yao, Tao Tang*
RSC ADV, 4(34), 17607-17614, 2014

56. Highly active half-sandwich chromium(III) catalysts bearing bis(imino)pyrrole ligands for ethylene (co) polymerization
Jingyu Liu, Ping Tao, Yongxia Wang, Yuesheng Li*
RSC ADV, 4(37), 19433-19439, 2014

57. Luminous block copolymer-quantum dots hybrids formed by cooperative assembly in a selective solvent
Xiaobo Nie, Wei Jiang*
RSC ADV, 4(38), 19613-19621, 2014

58. Surface modification of cycloolefin polymer via surface-initiated photoiniferter-mediated polymerization for suppressing bioadhesion
Jiao Ma, Shifang Luan*, Jing Jin, Lingjie Song, Shuaishuai Yuan, Wanling Zheng, Jinghua Yin*
RSC ADV, 4(45), 23528-23534, 2014

59. Emulsion click microspheres: morphology/shape control by surface cross-linking and a porogen
Jinshan Guo, Dongfang Zhou, Jianqing Hu, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*
RSC ADV, 4(45), 23685-23689, 2014

60. Improving hemocompatibility of polypropylene via surface-initiated atom transfer radical polymerization for covalently coupling BSA
Chunming Li, Jing Jin*, Jingchuan Liu, Xiaodong Xu, Jinghua Yin*
RSC ADV, 4(47), 24842-24851, 2014

61. Synthesis of cross-linked polymers via multi-component Passerini reaction and their application as efficient photocatalysts
Wenhai Lin, Tingting Sun, Min Zheng, Zhigang Xie*, Yubin Huang, Xiabin Jing
RSC ADV, 4(48), 25114-25117, 2014

62. Upcycle waste plastics to magnetic carbon materials for dye adsorption from polluted water
Jingdong Feng, Jiang Gong, Xin Wen, Nana Tian, Xuecheng Chen*, Ewa Mijowskab, Tao Tang*
RSC ADV, 4(51), 26817-26823, 2014

63. Anion exchange membranes by bromination of benzylmethyl-containing poly(fluorene ether sulfone)s
Wenhai Mei, Changli Lü, Jingling Yan*, Zhen Wang*
RSC ADV, 4(52), 27502-27509, 2014

64. Enhanced biocompatibility of biostable poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) elastomer via poly(dopamine)-assisted chitosan/hyaluronic acid immobilization
Shuaishuai Yuan, Zhihong Li, Jie Zhao, Shifang Luan*, Jiao Ma, Lingjie Song, Hengchong Shi, Jing Jin, Jinghua Yin*
RSC ADV, 4(59), 31481-31488, 2014

65. Simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene by the combination of graphene with carbon black
Jiang Gong, Ran Niu, Jie Liu, Xuecheng Chen, Xin Wen, Ewa Mijowska, Zhaoyan Sun, Tao Tang*
RSC ADV, 4(64), 33776-33784, 2014

66. Striking influence of NiO catalyst diameter on the carbonization of polypropylene into carbon nanomaterials and their high performance in the adsorption of oils
Jiang Gong, Jie Liu*, Xuecheng Chen, Zhiwei Jiang, Xin Wen, Ewa Mijowska, Tao Tang*
RSC ADV, 4(64), 33806-33814, 2014

67. Preparation and absorption behavior to organic pollutants of macroporous hydrophobic polyvinyl alcohol-formaldehyde sponges
Yanxiong Pan, Chao Peng, Weicai Wang, Kai Shi, Zhi Liu, Xiangling Ji*
RSC ADV, 4(67), 35620-35628, 2014

68. Paclitaxel prodrug nanoparticles combining chemical conjugation and physical entrapment for enhanced antitumor efficacy
Xiuli Hu, Jing Li, Wenhai Lin, Yubin Huang, Xiabin Jing, Zhigang Xie*
RSC ADV, 4(72), 38405-38411, 2014

69. Shaped block copolymer (methoxypoly(ethylene glycol))(2)-b-poly(L-glutamic acid): Preparation, self-assembly, and use as drug carriers
Lixin Yang, Xiuli Hu, Weiqi Wang, Shi Liu, Tingting Sun, Yubin Huang, Xiabin Jing, Zhigang Xie*
RSC ADV, 4(78), 41588-41596, 2014

70. Emulsions stabilized by mini cyclic proteins for bioactive compound delivery
Wenyan Xu, Bo Wang, Yuan Lin*, Yuhua Li, Zhaohui Su, Wenjun He, Ninghua Tan*, Qian Wang
RSC ADV, 4(89), 48000-48003, 2014

71. Synthesis, characterization and semiconducting properties of oligo(2,6-naphthalene)s
Hongkun Tian*, Yagang Chen, Weili Li, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
ORG ELECTRON, 15(6), 1088-1095, 2014

72. Efficient solution-processed blue phosphorescent organic light-emitting diodes with halogen-free solvent to optimize the emissive layer morphology
Lihui Liu, Xuejing Liu, Keqi Wu, Junqiao Ding, Baohua Zhang*, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang
ORG ELECTRON, 15(7), 1401-1406, 2014

73. Rigid cross-linked PVC foams with high shear properties: The relationship between mechanical properties and chemical structure of the matrix
Zhiwei Jiang, Kun Yao, Zhonghui Du, Jian Xue, Tao Tang*, Wenbin Liu
COMPOS SCI TECHNOL, 97, 74-80, 2014

74. Supramolecular metallogels with complex of phosphonate substituted carbazole derivative and aluminum(III) ion as gelator
Zicheng Ding, Bo Chen, Junqiao Ding, Lixiang Wang, Yanchun Han*
J COLLOID INTERF SCI, 425, 102-109, 2014

75. A facile method of synthesizing uniform resin colloidal and microporous carbon spheres with high nitrogen content
Jingchuan Song, Zhongyuan Lu, Zhaoyan Sun*
J COLLOID INTERF SCI, 431, 132-138, 2014

76. Lamellar thickness and stretching temperature dependency of cavitation in semicrystalline polymers
Yaotao Wang, Zhiyong Jiang, Lianlian Fu, Ying Lu, Yongfeng Men*
PLOS ONE, 9(5), e97234, 2014

77. Using interlayer step-wise triplet transfer to achieve an efficient white organic light-emitting diode with high color-stability
Qi Wang, Dongge Ma*, Karl Leo, Junqiao Ding, Lixiang Wang, Qiquan Qiao, Huiping Jia, Bruce E. Gnade
APPL PHYS LETT, 104(19), 193303, 2014

78. A white organic light-emitting diode with ultra-high color rendering index, high efficiency, and extremely low efficiency roll-off
Ning Sun, Yongbiao Zhao, Fangchao Zhao, Yonghua Chen, Dezhi Yang, Jiangshan Chen, Dongge Ma*
APPL PHYS LETT, 105(1), 013303, 2014

79. Alternate heteroepitaxial growth of highly oriented organic multi layer films
Zi Wang, Hao Chang, Tong Wang, Haibo Wang, Donghang Yan*
J PHYS CHEM B, 118(15), 4212-4219, 2014

80. Dependence of melt behavior of star polystyrene/POSS composites on the molecular weight of arm chains
Haiying Tan Jun Zheng, Donghua Xu, Dong Wan, Jian Qiu, Tao Tang*
J PHYS CHEM B, 118(19), 5229-5239, 2014

81. Ion solvation in polymer blends and block copolymer melts: Effects of chain length and connectivity on the reorganization of dipoles
Issei Nakamura*
J PHYS CHEM B, 118(21), 5787-5796, 2014

82. Altering the self-organization of dyes on titania with dyeing solvents to tune the charge-transfer dynamics of sensitized solar cells
Yinglin Wang, Lin Yang, Jing Zhang, Renzhi Li*, Min Zhang*, Peng Wang*
CHEMPHYSCHEM, 15(6), 1037, 2014.

83. Synthesis of Poly(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-alt-9,9-dioctylfluorene) via Direct Arylation Polycondensation
Xiaojie Zhang*, Yao Gao, Sida Li, Xincui Shi, Yanhou Geng, Fosong Wang
J POLYM SCI POL CHEM, 52(16), 2367-2374, 2014

84. Synthesis, structural characterization, and ethylene polymerization behavior of (arylimido)vanadium(V) complexes bearing tridentate schiff base ligands
Lingpan Lu, Jiabao Wang, Jingyu Liu,1 Yuesheng Li*
J POLYM SCI POL CHEM, 52(18), 2633-2642, 2014

85. Synthesis of cyclic olefin polymers with high glass transition temperature by ring-opening metathesis copolymerization and subsequent hydrogenation
Jixing Yang, Jing Cui, Yingyun Long, Yanguo Li, Yuesheng Li*
J POLYM SCI POL CHEM, 52(18), 2654-2661, 2014

86. Growing point-to-set length scales in Lennard-Jones glass-forming liquids
Yanwei Li, Wensheng Xu, Zhaoyan Sun*
J CHEM PHYS, 140(12), 124502, 2014

87. Shear thinning behavior of linear polymer melts under shear flow via nonequilibrium molecular dynamics
Xiaolei Xu, Jizhong Chen*, Lijia An*
J CHEM PHYS, 140(17), 174902, 2014

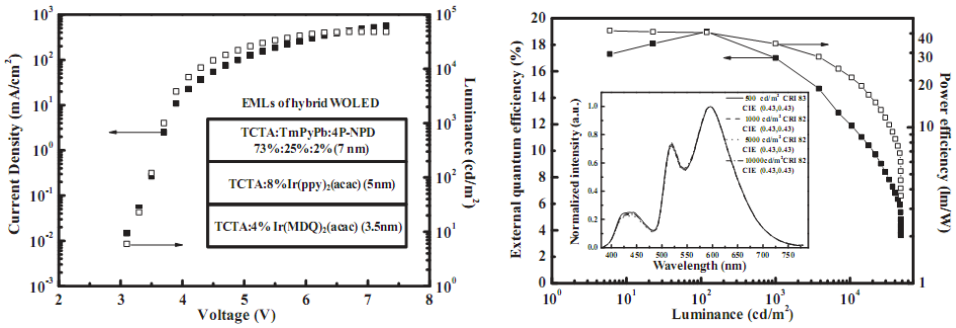
主要进展

1. High-performance hybrid white organic light-emitting devices without interlayer between fluorescent and phosphorescent emissive regions
Ning Sun, Qi Wang, Yongbiao Zhao, Yonghua Chen, Dezhi Yang, Fangchao Zhao, Jiangshan Chen*, Dongge Ma*
ADV MATER, 26(10), 1617-1621, 2014

目前，由于蓝色磷光材料的稳定性一直没有得到很好的解决，导致全磷光白光 OLED 的光谱稳定性和器件寿命很难兼顾。而磷光/荧光混合型白光 OLED 采用蓝色荧光材料与长波长光色（如橙光或红绿光）的磷光材料，由于结合了荧光材料的高稳定性和磷光材料的高效稳定的优点，被认为是最具应用前景的白光 OLED 器件结构。

在混合型白光 OLED 中，人们通常采用间隔层将磷光发光层和荧光发光层分离，避免三

线态激子从磷光材料向荧光材料传递造成的能量损失。这种在磷光与荧光发光层之间加间隔层的混合型白光 OLED 虽然发光效率得到了提高，但是器件结构较复杂，而且光谱稳定性较差。本文设计了一种不含间隔层的混合型白光 OLED 器件结构（如下图所示），将 4P-NPD 掺杂在具有双极特性的共混主体 TCTA:TmPyPB 中作为蓝色荧光发光层，而 $Ir(ppy)_2(acac)$和 $Ir(MDQ)_2(acac)$ 掺杂在 TCTA 中分别作为绿色和红色磷光发光层。研究发现，4P-NPD（三线态 2.3 eV）与 $Ir(ppy)_2(acac)$（三线态 2.4 eV）之间具有吸热能量回传效应，可以降低三线态能量损失，从而不采用中间层就可以获得较高的发光效率。制备的白光器件最大效率达到 45.2 cd/A（41.7 lm/W），最大外量子效率达到 19.0%，即使在亮度 1000 cd/m^2 时效率仍然达到 40.5 cd/A（34.3 lm/W），外量子效率为 17.0%。特别是，这种白光器件的光谱十分稳定，几乎不随亮度变化，色坐标 CIE 为（0.43,0.43），显色指数 CRI 大于 82。这种兼顾高效率和光谱稳定性的混合型白光 OLED 在实际应用中具有很好的价值。



ADV MATER, 26(10), 1617-1621, 2014

2. An organic quantum well based on high-quality crystalline heteroepitaxy films

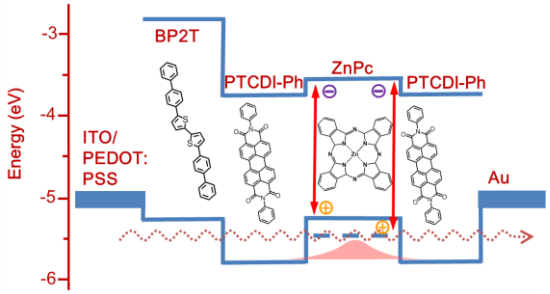
Zi Wang, Tong Wang, Haibo Wang, Donghang Yan*

ADV MATER, 26(26), 4582-+, 2014

量子阱是通过半导体禁带宽度不同构建的具有量子效应的人工势阱结构，不仅对于基础物理研究具有重要意义，并且也是构建高迁移率晶体管、半导体激光器以及高速开关等器件的结构基础。有机半导体量子阱的发展较早，但尚未出现能够在光电性质上全面展现出量子效应的器件，主要原因是量子阱需要 1）半导体内部具有高度离域态，从而实现隧穿输运；2）材料能级搭配具有势阱结构；3）界面足够平滑，保证势阱的几何构型并且减少对载流子的散射；4）薄膜必须大面积有序，否则不同有序区相互干涉而无法宏观观测到量子效应。而目前有机半导体难以实现满足这些条件的体系。

为了实现有机量子阱，闫东航研究组选用了 n 型有机半导体 PTCDI-Ph 和 p 型半导体 ZnPc 利用弱外延生长的方法进行构建。两种半导体的能级相对位置可以在 PTCDI-Ph 作为势垒，

ZnPc 作为势阱的情况下形成空穴型量子阱；这两种材料可以形成累积型异质结，增加势阱的有效深度；利用弱外延可以实现大面积有序、界面平滑的交替异质薄膜，并且在累积型异质结的作用下具有可比拟单晶的电学性质，有利于量子效应的发生。这种有机量子阱在光学上表现出势阱材料激子吸收峰和发射峰的蓝移，在电学上表现出基于量子共振隧穿的负电阻效应，其物理机制示意图如下：



Advanced Materials, *26*, 4582**(2014)**

上述有机量子阱的 ZnPc 激子特征峰在吸收光谱和荧光光谱上相比于异质结器件均发生蓝移，并且随着阱宽变窄蓝移增强，最大蓝移均在 25 nm 以上，这证明了在有机量子阱中量子限域效应和量子化能级的存在；在室温和毫米级别的条件下，有机量子阱表现出强的负电阻效应，单阱的峰谷电流比最大在 5 以上，并且随着阱宽变窄负电阻峰值电压变大，这证明负电阻来自于量子共振隧穿；通过对峰值电压与阱宽关系的拟合，得出有机量子阱的能量特征接近无限深方势阱模型。

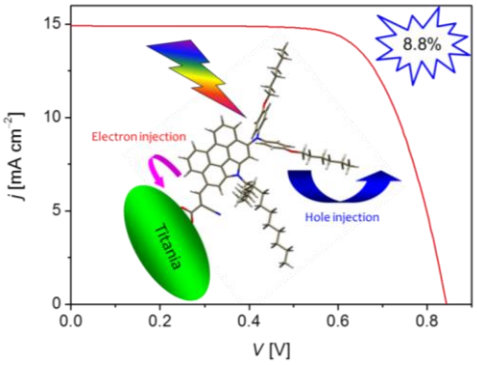
3. N-annulated perylene as a coplanar pi-linker alternative to benzene as a low energy-gap, metal-free dye in sensitized solar cells

Zhaoyang Yao, Cancan Yan, Min Zhang, Renzhi Li, Yanchun Cai, Peng Wang*

ADV ENERGY MATER, 4(12), 1400244, 2014

通过对富电子和缺电子共轭π单元的精心剪裁及非光活性片段的理性使用，有机染料敏化太阳电池获得了显著的进展。为了进一步拓宽有机染料对太阳光子的捕获效率，一个常用的策略就是通过连接多个富电子芳香环来降低染料能隙。由于空间位阻效应，芳香环之间不可避免存在一定程度的扭转，对减小能隙不利，环与环之间相对松散的结构也很容易引发非辐射激子失活。在本工作中，我们使用平面的富电子芘衍生物—菲并咔唑作为共轭连接单元，合成出一种宽光谱有机芘染料，在标准 AM1.5G 模拟太阳光辐照条件下的功率转换效率达 8.8%（之前芘染料的最高效率为 6.8%）。相比于以苯为共轭连接单元的模型染料，该芘基染料具有较高的 HOMO 能级与较低的 LUMO 能级，具有更好的太阳光子捕获能力。飞秒瞬态

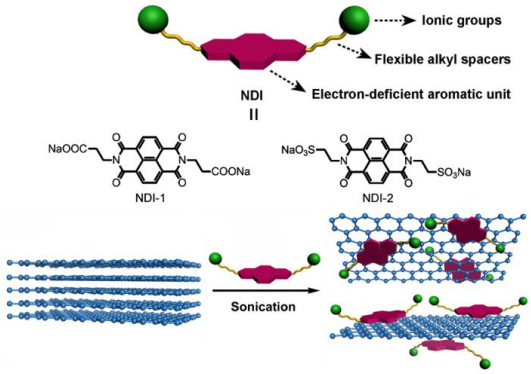
吸收光谱测量表明：低 LUMO 能级的窄能隙有机染料会引发电子注入速率的变慢。通过纳秒瞬态吸收光谱测量，我们还发现 HOMO 能级的上升会导致空穴注入速率变慢。本工作结合材料设计和物理分析，阐明了设计窄能隙有机染料时需特别关注的两个关键科学问题：延长染料激子寿命；控制半导体纳晶的电子与氧化态染料的空穴之间的复合。



4. Rationally designed surfactants for few-layered graphene exfoliation: Ionic groups attached to electron-deficient pi-conjugated unit through alkyl spacers

Lu Zhang, Zijian Zhang, Chaozheng He, Liming Dai, Jun Liu*, Lixiang Wang

ACS NANO, 8(7), 6663-6670, 2014



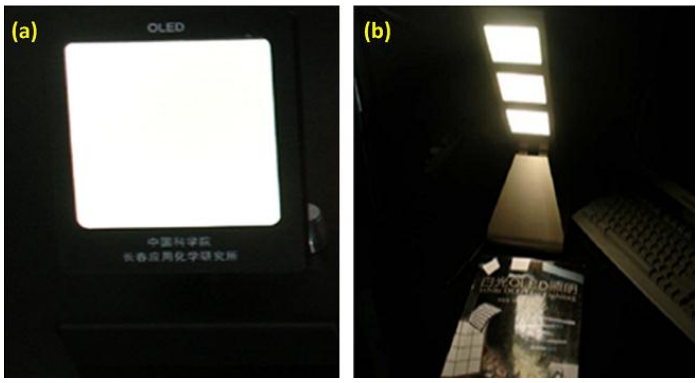
石墨烯具有优异的光学、电学、力学等性质，在电子、能源等领域有着光明的应用前景。在制备石墨烯的诸多方法中，石墨溶液剥离法具有成本低、石墨烯缺陷少、可大量制备等优点，是低成本大批量制备高质量石墨烯最有希望的途径。由于石墨的层与层之间存在较强的 π-π 相互作用以及石墨烯疏水的本质，石墨的剥离需要在表面活性剂的水溶液中进行，表面活性剂对于石墨烯在水溶液中的分散性质起至关重要的作用。目前已报道的表面活性剂大多借用自碳纳米管的溶液分散领域，它们适用于具有一维曲面结构的碳纳米管的分散，却不适用于具有二维平面结构的石墨烯的分散。实验结果也证实这些表面活性剂对石墨烯的分散能力非常有限，石墨烯水溶液浓度通常低于 0.1 mg/mL，无法满足石墨烯材料制备的需要。因此，石墨烯水溶液分散剂的开发，对于发展溶液剥离法制备石墨烯，降低高质量石墨烯的成

本至关重要。

在本文中，针对石墨烯的平面结构和疏水性质，我们设计并制备了用于石墨烯在水溶液中分散的表面活性剂分子。如图所示，该分子由缺电子的π共轭单元、烷基链、离子基团组成，其中，缺电子的π共轭单元与富电子的石墨烯表面具有很强的相互作用力，可以使表面活性剂分子粘附在石墨烯表面，离子基团能够提高表面活性剂分子及石墨烯在水溶液中的分散能力，柔性烷基链将两种功能单元连接起来，能够减小离子基团的空间位阻效应，有助于π共轭单元与石墨烯的吸附，使两功能单元同时独立发挥作用。实验结果表明，在 NDI-1（如图）的水溶液中超声剥离石墨制备石墨烯，低缺陷少层石墨烯的浓度可以达到 1.3 mg/mL，比相同条件下文献已报道最高值高出十倍以上。而且，NDI-1 的合成步骤少、可大量制备，有望用于低成本高质量石墨烯的大量制备。

5. Hybrid white OLEDs with fluorophors and phosphors
Jiangshan Chen, Fangchao Zhao, Dongge Ma*
MATER TODAY, 17(4), 175-183, 2014

混合型白光 OLED 结合了荧光和磷光两种发光材料，可以同时实现高效率、长寿命和良好光谱稳定性，因此在显示和照明领域具有很好的应用前景。虽然在 2006 年混合型白光 OLED 的功率效率就突破了 30 lm/W，但是近年来这方面的研究进展却十分有限，要实现高效照明商业应用还需要有进一步的重大突破。目前，混合型白光 OLED 在提升效率、扩大尺寸和降低成本等方面还有很大的空间，这些方面的研究需要引起更多的重视。在这篇综述文章中，我们首先概括了混合型白光 OLED 的历史和研究现状，列举了一些开发混合型白光器件的成功策略，并着重介绍了我们课题组在这方面的研究成果。最后，对混合型白光 OLED 照明产业化的挑战和前景进行了讨论。



MATER TODAY, 17(4), 175-183, 2014

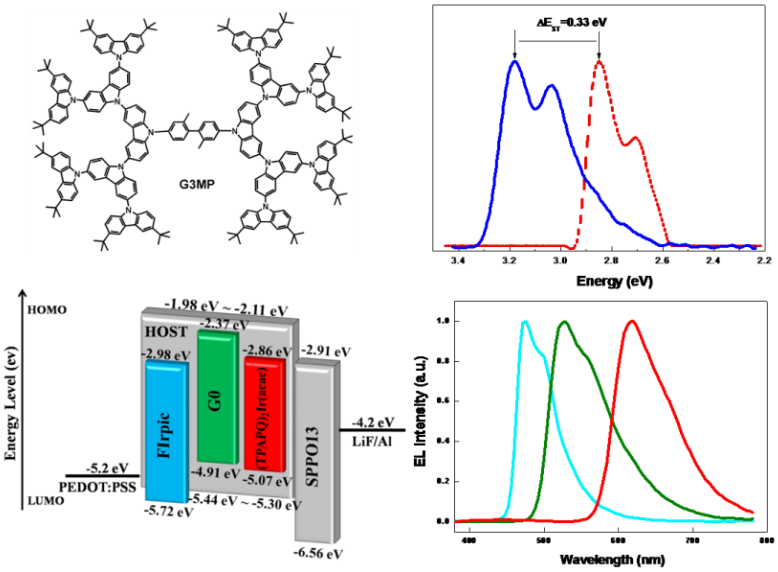
6. Solution-processible 2,2-dimethyl-biphenyl cored carbazole dendrimers as universal hosts for efficient blue, green, and red phosphorescent OLEDs

Xingdong Wang, Shumeng Wang, Zhihua Ma, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

ADV FUNCT MATER, 24(22), 3413-3421, 2014

磷光材料可以同时利用单重态和三重态激子，使得内量子效率达到 100%，已经成为有机电致发光的重要发展方向。为了降低浓度淬灭效应，高效有机电致磷光器件的制备通常采用“主/客体”共混体系，即将一定含量的磷光金属配合物掺杂到合适的主体材料中。但是，能够同时适用于红光、绿光和蓝光磷光染料的普适性主体材料较少。一方面，作为蓝光染料的主体材料，要求具有高三线态能级，以避免反向能量转移带来的三线态激子损失；另一方面，高的三线态能级往往意味着高的单线态能级，对绿/红光器件而言注入势垒过大，器件效率降低。

鉴于上述问题，王利祥课题组以 2,2’-二甲基联苯作为中心核，以齐聚咔唑作为外围树枝，发展了一系列可溶液加工的树枝状主体材料。研究发现，随着树枝代数的增加，在保证材料高三线态能级的同时，单线态能级逐渐降低，载流子的注入和传输性能得到改善。因此，第三代的树枝状分子 G3MP 是一种优异的普适性主体材料，其深蓝、蓝、绿 和红光磷光器件的最大电流效率分别为 18.2, 28.2, 54.0 和 12.7 cd/A，色坐标分别为(0.15, 0.23), (0.15, 0.35), (0.38, 0.59) 和 (0.64, 0.34)。



7. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications

Xiuli Hu, Shi Liu, Guangyuan Zhou, Yubin Huang*, Zhigang Xie*, Xiabin Jing

J CONTROL RELEASE, 185, 12-21, 2014

静电纺丝是一种利用聚合物溶液或熔体在强电场作用下形成喷射流进行纺丝加工的工

艺。目前为止各种材料包括 DNA、胶原、丝蛋白等天然高分子，聚氧乙烯、聚丙烯腈、聚乳酸、聚酰亚胺、尼龙、聚乙烯醇、聚己内酯、聚氨酯等合成高分子被用来静电纺丝制备纳米纤维。近年来，随着电纺丝技术的发展，电纺丝纤维，特别是可生物降解聚合物的电纺丝纤维，作为一种全新的药物载体，显示了在药物（尤其是抗癌药物）的担载和控制释放领域的广泛的应用前景。

谢志刚研究员课题组结合电纺丝纤维在药物控释方面的研究，综述了根据待担载药物性质选择不同的载体聚合物和电纺丝方法，并对不同电纺丝纤维的释药机理进行了探讨。针对水溶性药物的担载问题，提出了一种独特的电纺丝方法，即“乳液电纺丝”，成功地实现了水溶性药物在脂溶性聚合物中的完全担载和可控释放，并用此方法实现了脂溶性药物和水溶性药物在同一种载体纤维中的同时担载和可控释放；近年来，详细研究了担载有抗癌药的电纺丝纤维在局部化疗中的应用，显示出了较好的疗效。

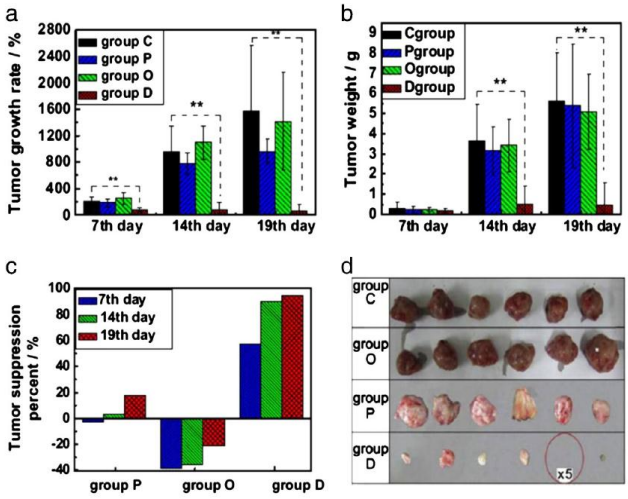


图 1. 肿瘤的抑制效果

如图 1 给出了不同给药剂型的肿瘤抑制情况，其中 C，O，P，D 分别为对照组，空白聚丙交酯纤维组，口服给药组，和电纺丝纤维组，从图 d 可以看出，在给药 19 天后纤维组肿瘤明显变小，甚至消失，相反，其他几组肿瘤都明显增大。聚合物纤维在局部给药方面有潜在的临床应用前景。

8. Unadulterated BODIPY-dimer nanoparticles with high stability and good biocompatibility for cellular imaging

Zhensheng Li, Min Zheng, Xingang Guan, Zhigang Xie*, Yubin Huang, Xiabin Jing

NANOSCALE, 6(11), 5662-5665, 2014

荧光纳米材料，主要包括无机半导体量子点和共轭聚合物纳米粒两大类。但是现有的量

子点大多含有重金属（如 Pb 和 Cd），进入体内会产生较大的毒性，这就限制了在生物体系的应用。碳点的发射波长较短，难以穿过器官组织，避免生物背景荧光。共轭聚合物纳米粒子也存在不易进行基团修饰，而且发射峰半峰宽较大，导致检测灵敏度不高。因此，发展长波发射、光稳定性强、生物相容性好、结构多样性的小分子荧光纳米探针成为生物医学领域研究的热点。

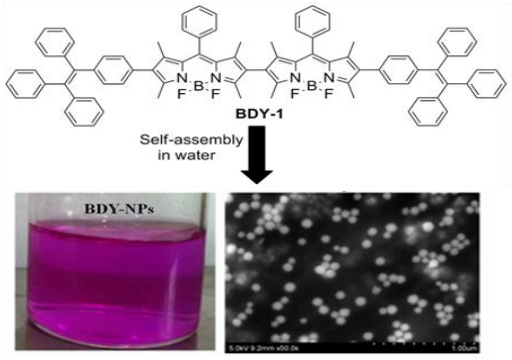


图 2. BODIPY 二聚体及其荧光纳米粒子

谢志刚课题组首次制备了一种基于 BODIPY 的纯有机荧光纳米粒子，将 BODIPY 单体偶联制备成二聚体，然后引入位阻基团进行修饰，产生固体荧光，最后利用再沉淀法制备出水分散性的荧光纳米粒子。电子扫描和透射电镜结果表明，染料形成了直径 100 nm 左右的球形粒子。通过动态光散射、荧光光谱和 MTT 实验对纳米粒的粒径分布、光稳定性和细胞毒性进行了研究，并初步将其应用于细胞成像实验。此外，对有机纳米粒子的形成机制进行了探讨，二聚体结构有利于纳米粒子的形成，位阻基团的引入能够阻止粒子的聚集，提高了纳米粒的分散性和稳定性。本研究的创新点在于：1）将有机染料通过再沉淀法直接制备成荧光纳米粒子。整个过程无需两亲性分子包裹，也不需要助溶剂来增加纳米粒子在水中的分散性，避免有机溶剂对生物体系造成的损伤；2）由于纳米粒子通常是由大量荧光分子组成的聚集体，因此，探针的稳定性得到了大大提高。此外，有机染料不含重金属原子，在生理环境中也不易泄漏，细胞毒性显著降低。

9. Hybrid polymer micelles capable of cRGD targeting and pH-triggered surface charge conversion for tumor selective accumulation and promoted uptake

Xiuli Hu, Xingang Guan, Jing Li, Qing Pei, Ming Liu, Zhigang Xie*, Xiabin Jing

CHEM COMMUN, 50(65), 543-548, 2014

近年来聚合物纳米载体因其在肿瘤治疗药物传递领域的巨大潜力引起了广泛关注。利用聚合物制备的纳米药物与小分子药相比在多方面显示其优越性：显著降低药物毒性、血液循

环时间延长、在肿瘤部位有效积累等等。利用此策略制备的多种抗肿瘤药物已经被批准用于肿瘤临床治疗，高分子纳米药物正成为抗肿瘤药物研发的热点。

随着对肿瘤认识的深入，利用肿瘤微环境的特异性来设计纳米抗癌药物可以进一步提高药物在肿瘤部位的蓄积，减少系统毒性。在肿瘤与正常组织的多种差异中，肿瘤血管的通透性和新生血管表面特异受体、肿瘤部位的低 pH（胞外：pH7.0~pH6.0，胞内：pH6.0~pH5.0）、肿瘤细胞表面的特异性受体或抗原，肿瘤细胞内部较高浓度的还原物质等，受到研究者的越来越多的关注并已开始应用到药物设计中。

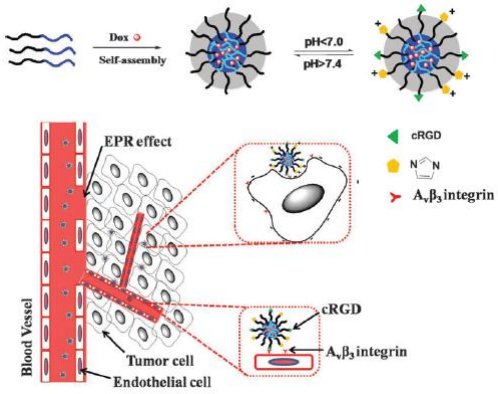


图 胶束的组装示意图及在肿瘤部位的 RGD 靶向和 pH 敏感性

本论文选用 RGD 短肽/整合素系统设计的纳米载体。表面修饰有精氨酰-甘氨酰-天冬氨酸（arginine-glycine-aspartic acid，RGD) 短肽的纳米载体能够识别肿瘤新生血管内皮细胞及肿瘤细胞（恶性胶质瘤、黑色素瘤、前列腺癌、乳腺癌等）膜上表达的 αvβ3 整合素蛋白并与之特异性结合，启动受体介导的内吞作用进入血管内皮细胞和肿瘤细胞内，在抑制肿瘤新生血管生成的同时促进了药物在肿瘤细胞内的累积，从这种意义上说，RGD 介导的既是“肿瘤靶向”，又是“细胞靶向”。前者有利于药物颗粒进入肿瘤毛细血管内皮细胞从而抑制新生血管生成，后者有利于药物颗粒进入癌细胞杀死癌细胞。同时，利用咪唑基团的酸敏感特性，将其修饰的纳米胶束的亲水段，进入肿瘤部位后，在肿瘤的酸性环境下，质子化转变为正电荷，更有利于肿瘤细胞的摄取（如图所示）。

10. Fabrication of both the photoactive layer and the electrode by electrochemical assembly: Towards a fully solution-processable device

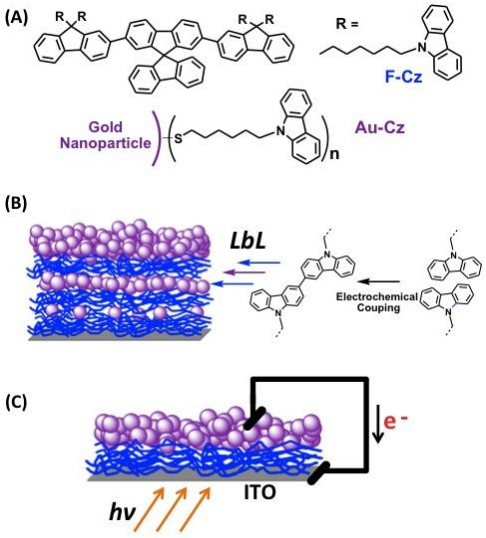
Yixing Gao, Ji Qi, Jian Zhang, Shusen Kang, Wenqiang Qiao, Mao Li*, Haizhu Sun, Jingping Zhang*, Katsuhiko Ariga*

CHEM COMMUN, 50(72), 10448-10451, 2014

溶液加工技术是实现低成本光电器件的有效途径。典型的光电器件包括底层电极、有机

活性层和顶层电极。底层的电极通常是透明的 ITO 玻璃电极，活性层通常为旋涂或是蒸镀所得，之后在此之上真空蒸镀上金属顶层电极，最终形成一个“三明治”结构的光电器件。目前制约有机光电器件的瓶颈之一就是成本问题，因此迫切地需要一种全溶液的器件加工技术。

我们采用了电化学方法，先后通过溶液中的电化学沉积在 ITO 电极上先后活性层和顶层的金属电极。器件光电性能的初步研究表明，这种方法是可行的，并有望通过对有机活性层材料和电极纳米粒子材料进行优化，进而得到更优异的器件性能。



Chem. Commun. **2014**, *50*, 10448-10451.

这种器件结构所用的有机材料(图 A)和无机纳米金粒子（图 B），它们分别先后被电化学沉积到 ITO 上，最终得到一个简单的器件结构（图 C）。

11. Isoselective ring-opening polymerization of rac-lactide initiated by achiral heteroscorpionate zwitterionic zinc complexes

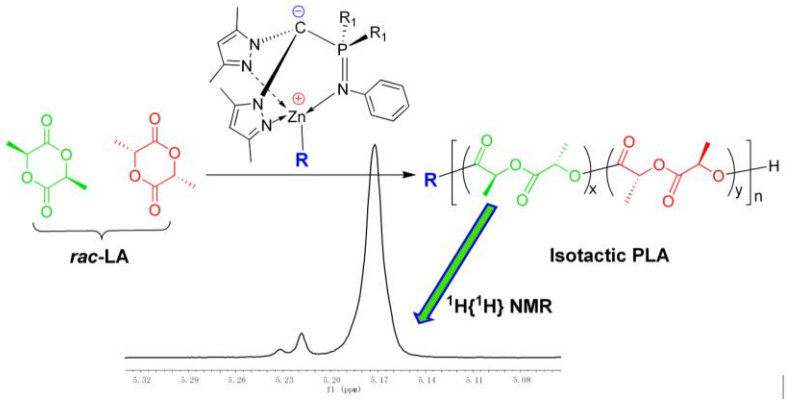
Zehuai Mou, Bo Liu, Meiyan Wang, Hongyan Xie, Ping Li, Lei Li, Shihui Li, Dongmei Cui*

CHEM COMMUN, 50(77), 11411-11414, 2014

聚乳酸具有良好的生物可降解性，同时其单体来源于天然再生资源，是一种理想的环境友好材料，在日常生活中可用于一次性餐具、垃圾袋、包装材料以及农用薄膜，可以替代石油基塑料制品，从而缓解石油资源的压力以及“白色污染”问题。目前合成聚乳酸的有效途径主要是丙交酯开环聚合，在各种微观结构的聚乳酸中，全同结构的聚乳酸由于有较高的熔点（T_g），对温度有较好的耐受性而受到人们的青睐。全同聚乳酸可由光学纯的左旋或者右旋丙交酯开环聚合制备，其 T_g 在 165 ºC 左右。而由 PLLA 和 PDLA 混合获得的全同立构混合物耐热性能更好，其 T_g 可达 230 ºC，但是这种方法需要单独合成 PLLA 和 PDLA，且增加了混合工序。如何通过廉价的外消旋丙交酯开环聚合直接制备含有 PLLA 和 PDLA 链段的全同立

构嵌段聚乳酸一直是人们关注的焦点。长期以来，对外消旋丙交酯全同选择性聚合的研究主要集中于铝系催化剂，但是铝配合物催化活性比较低，一般需要较高温度才能引发聚合。锌作为一种廉价的、生物相容的金属，且活性较高，最近人们通过设计手性配体，实现了外消旋丙交酯中等程度的全同选择性聚合，但非手性的全同选择性锌配合物还未见报道。

我们设计合成了一系列非手性杂蝎型锌配合物，并将其应用于催化外消旋丙交酯开环聚合研究，发现烷基化合物和氯化物在室温下没有活性，在 70 ºC 条件下烷基配合物可以引发聚合但没有立体选择性，只能获得无规聚乳酸。而胺基和苄氧基锌配合物在室温下就能有效地催化聚合，其中苄氧基配合物活性最高，3 小时就能转化 200 倍单体，分子量分布较窄，且具有中等程度的全同立构选择性。相比与四氢呋喃，甲苯作聚合反应溶剂时催化剂的活性和选择性都有一定程度的提高，P_m 值最高可达 0.85。通过聚合动力学和不同阶段聚合物旋光性分析证明该非手性催化体系为链末端控制机理，所得聚乳酸为全同多嵌段聚合物。



12. Dynamically controlled one-pot synthesis of heterogeneous core-shell MOF single crystals using guest molecules

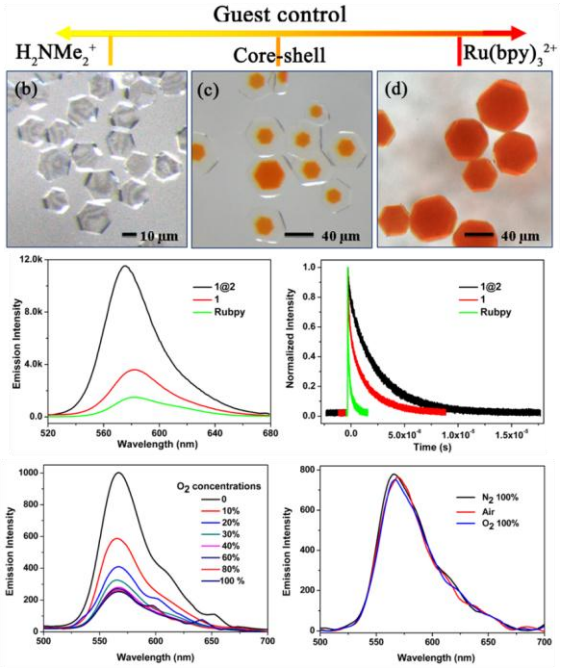
Lei Wang, Weiting Yang, Yangxue Li, Zhigang Xie*, Wei Zhu, Zhong-Ming Sun*

CHEM COMMUN, 50(79), 11653-11656, 2014

利用化学修饰的方法在传统地金属-有机框架（MOFs）中引入新的功能位点从而开拓其应用范围，以实现新的功能是近年来该领域的研究热点之一。作为一种成功修饰 MOFs 内表面的化学方法，“后合成方法”（post-synthetic approach），它最早出现于二十世纪九十年代，并于近年来发展完善。与内表面化学修饰相比，MOFs 材料的外表面修饰仍是一项具有挑战性的研究课题，较为流行的方法是利用“外延生长法”，首先合成 MOFs 晶种，之后在其外表面上生长第二种 MOFs 晶体材料，成功地制备出诸如：核壳结构“Core-shell MOF”、“MOF-on-MOF”等异核结构类型。异核化的最大优势在于它不仅同时保留了各自晶体材料组分的内在属性，还赋予了新的功能，实现了新的应用。当前制备异核结构的方法主要有混合

金属和混合配体两种，存在适用的晶态材料种类和结构单一、性能开发远远不足的现状。

谢志刚课题组以阴离子骨架 MOFs 为研究对象，引入具有优异光化学性能的钌吡啶配合物为客体分子，通过控制引入的功能客体分子的浓度，开发出一种“一步法”合成异核结构的新方法，实现了动力学层面上的核壳异核结构的调控，通过大量细致实验得出其可能的晶化机理，发光光谱研究表明在氧敏感的核晶表面均匀地生长出非氧敏感的壳材料，在很大程度上可以避免引入的钌吡啶功能客体分子的淬灭，其相应地发光强度和发光寿命分别提高三倍和八倍（如图）。



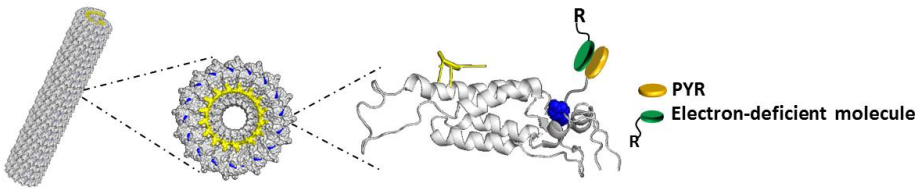
与已报道的方法相比，这种基于客体分子调控的动力学方法具有以下优点：1）合成和新功能位点的引入更加便捷，无需预先合成单一组分晶种，只需控制引入的客体分子的投料浓度即可实现一步法的核壳化，同时引入功能位点；2）拓宽了外表面修饰 MOFs 晶体材料的种类，可选材料的种类从电中性骨架，发展到具有阴离子（阳离子）骨架的晶体材料；3）性能开发，通过功能客体分子的引入，使异核结构的研究主要从气体的分离与存储等传统领域，拓展到对光电磁等新领域。该工作所实现的动力学调控的核壳异核晶体材料的合成为新型 MOFs 晶体材料的开发提供了新的选择途径，具有重要的指导意义。

13. Charge-transfer interactions for the fabrication of multifunctional viral nanoparticles
Jun Hu, Peiyi Wang, Xia Zhao, Lin Lv, Song Yang, Baoan Song*, Qian Wang*
CHEM COMMUN, 50(91), 14125-14128, 2014

过去几十年中多功能纳米颗粒在生物医学领域取得了巨大的发展和进步，尤其是病毒纳米粒子（VNPs）。为了更好地利用 VNPs 的固有特性，人们通过生物正交缀合的方法得到了

一系列多功能化的 VNPs。然而，生物正交缀合的共价键合方式通常需要较长的反应时间和冗长的纯化步骤来引入各种官能团，并且方法不可逆。与此不同，利用非共价键作用力之间的超分子协同作用，人们能快捷地获得具有可逆刺激响应功能基团的 VNPs。这些非共价键通常作用包括氢键，π-π 堆积，电荷转移（CT），静电及主-客体相互作用等。其中，富电和缺电基团诱导的 CT 作用力由于其可逆性、模块性及对电子的刺激响应性，已经被广泛应用于智能材料，自组装，药物和基因传送等领域。

本文中，我们将具有棒状形貌的烟草花叶病毒（TMV，长度 300nm，直径 18nm）与具有高荧光量子产率、长激发态寿命的芘（PYR）通过 PEG 连接在一起，成功地得到了具有强富电性的生物纳米粒子 TMV-PYR。与此同时，我们也分别合成含有二硝苯基和吡啶正离子的小分子和聚合物来作为客体分子。研究发现，TMV-PYR 可以和缺电小分子及聚合物通过 CT 作用力形成基于 TMV-PYR 的 CT 复合物，这些复合物的形成和解离通过荧光光谱中 PYR 的荧光“开-关”来进行调控和检测。在此基础上，我们成功地获得了含 TMV-PYR 和吡啶正离子的超分子水凝胶。该方法的建立为人们提供了一种获得可逆多功能生物纳米粒子的有效途径。



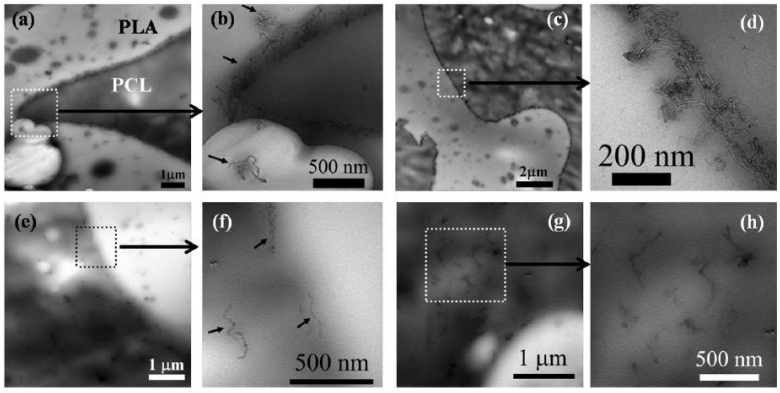
Chem. Commun., **2014**, *50*, 14125-14128

14. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds
Jinrui Huang, Cui Mao, Yutian Zhu*, Wei Jiang, Xiaodong Yang
CARBON, 73, 267-274, 2014

如何通过加工手段大规模制备具有低导电阈值的聚合物导电复合材料一直是研究人员致力追求的目标。众所周知，导电阈值不仅取决于导电填料自身的导电性能，还取决于加工过程中导电填料在聚合物中的分散状态及形态结构。

我们将导电碳纳米管(MWCNTs)添加到具有双连续相结构的聚乳酸(PLA)/聚己内酯(PCL)共混体系（50w/50w），首先将 MWCNTs 与其亲和性较差的 PLA 相预混，然后加入与其亲和性较好的 PCL 相，通过调控第二次共混时间，即 MWCNTs 从亲和性较差的 PLA 相迁移至亲和性较好的 PCL 相的迁移时间，可以精确控制 MWCNTs 分布在具有双连续相结构的 PLA/PCL 共混物的两相界面处，如图所示。由于 MWCNTs 只需在共混物两相界面处构建导

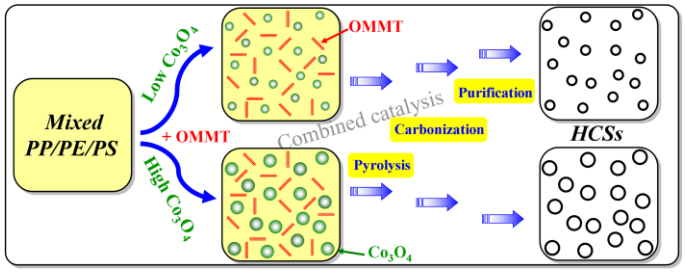
电通道，因此非常微量的 MWCNT 填充量即可使材料导电，获得了具有超低导电阈值的碳纳米管/聚合物导电复合材料。



Carbon, 73, 267-274, 2014

15. Converting mixed plastics into mesoporous hollow carbon spheres with controllable diameter
Jiang Gong, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Xuecheng Chen, Xin Wen, Ewa Mijowska, Tao Tang*
APPL CATAL B-ENVIRON, 152-153, 289-299, 2014

随着塑料制品的广泛应用以及传统的石油能源的日益枯竭，如何将废旧塑料转化为高附加值材料一直是聚合物回收领域的关键问题。传统的焚烧和填埋废旧塑料的方法不仅浪费资源，而且污染环境。将废旧塑料转化为高附加值碳材料是一种废旧塑料转化的新方法。我们课题组以聚丙烯（PP）、聚乙烯 （PE）和聚苯乙烯（PS）三元混合塑料为研究对象，利用 Co_3O_4/有机改性蒙脱土（OMMT）组合催化剂，系统研究了 Co_3O_4 和 OMMT 对形成中空碳球（HCSs）的产率和形貌的影响。发现 OMMT 一方面促使 Co_3O_4 的分散，从而控制 HCSs 的大小，另一方面促使 PP/PE/PS 混合塑料脱氢和芳构化生成芳烃化合物和小分子碳氢化合物，从而促进 HCSs 的生长。



(APPL CATAL B-ENVIRON, 152-153, 289-299, 2014)

这部分工作探索了混合塑料作为碳源材料制备尺寸可控的中空碳球，不仅为废旧聚合物的碳化奠定了基础，另一方面也为中空碳球的制备提供了新的途径。中空碳球在催化、吸附和能源存储等领域有着潜在的应用价值。

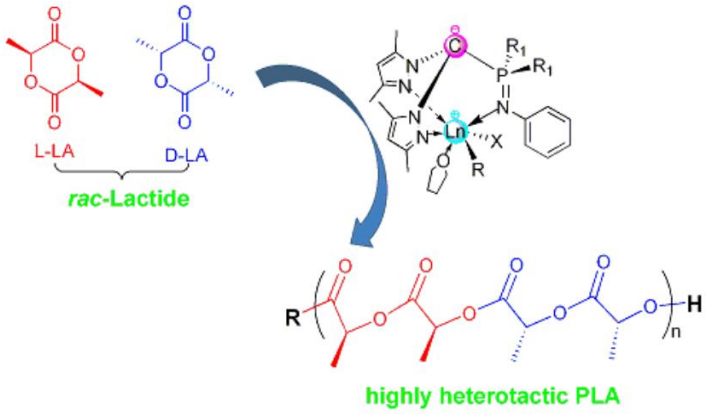
16. Efficient and heteroselective heteroscorpionate rare-earth-metal zwitterionic initiators for ROP of rac-lactide: Role of sigma-ligand

Zehuai Mou, Bo Liu, Xinli Liu, Hongyan Xie, Weifeng Rong, Lei Li, Shihui Li, Dongmei Cui*

MACROMOLECULES, 47(7), 2233-2241, 2014

聚乳酸由于其具有良好的生物相容性和生物可降解性，可应用于生物医学领域，如手术缝合线、组织工程支架、骨骼补丁以及药物缓释载体。目前，聚乳酸主要由丙交酯单体开环聚合制备，由于丙交酯单体的多样性导致了聚乳酸结构的多样性。想要实现外消旋丙交酯单体的立体选择性聚合，获得结构规整、性能优异的聚乳酸，最有效的方式就是设计合成恰当的催化剂。稀土元素由于种类丰富、化合价稳定、原子半径较大、与单体的配位能力较强以及配合物活性高等优点，很早就被应用于丙交酯开环聚合领域。但目前具有高立体选择性的催化体系还比较少，主要集中于双酚型稀土配合物。进一步开发新型催化剂对于研究外消旋丙交酯的立体可控聚合具有重要意义。

我们合成了一些列双烷基、单烷基以及单胺基稀土金属两性离子配合物并对其进行了结构表征。在室温下，双烷基配合物对外消旋丙交酯开环聚合表现出很高的活性，在 15 分钟内就能催化 200 倍的单体聚合，分子量分布在 1.1~1.9 之间，所得聚合具有中等程度的杂同立构规整性。研究显示，中心金属为钇时，活性较高，即使在较低温度下（5 ºC）也能保持高活性。聚合动力学研究表明，聚合速率对单体浓度呈一级反应关系。值得注意的是，在金属中心引入惰性的 -卤素-金属键时，所得单烷基和单胺基配合物表现出很高的杂同立构选择性，室温下 P_r 值可达 0.98，所得聚合物分子量与单点引发的理论值相吻合，分子量分布较窄，PDI 介于 1.10~1.39 之间。在此，我们首次在极性单体聚合中发现，除了常见的改变配体取代基和中心金属种类之外，还可以通过与中心金属相连的 -键来调控催化剂的立体选择性，这为开发高选择性催化剂提供了新的思路。

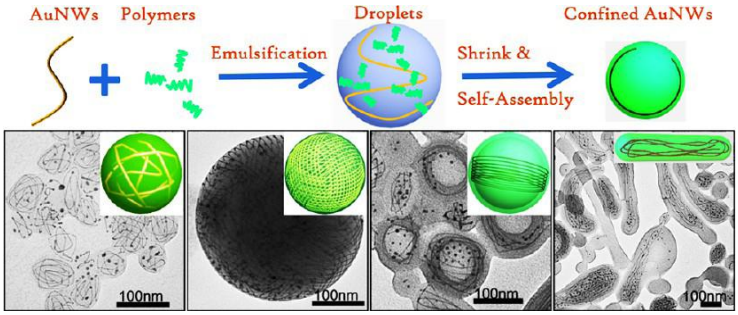


17. Confinement of polymer-tethered gold nanowires in polymeric colloids

Jiangping Xu, Wei Jiang*

MACROMOLECULES, 47(7), 2396-2403, 2014

在生物体如细胞、细胞核、线粒体中，纤维在有限空间内由于受限而形成高级结构的现象很普遍。通过纳米纤维在聚合物胶体中的受限自组装使纳米纤维组装到球状、囊泡和棒状聚合物体中对制备仿生纳米器件具有重要意义。



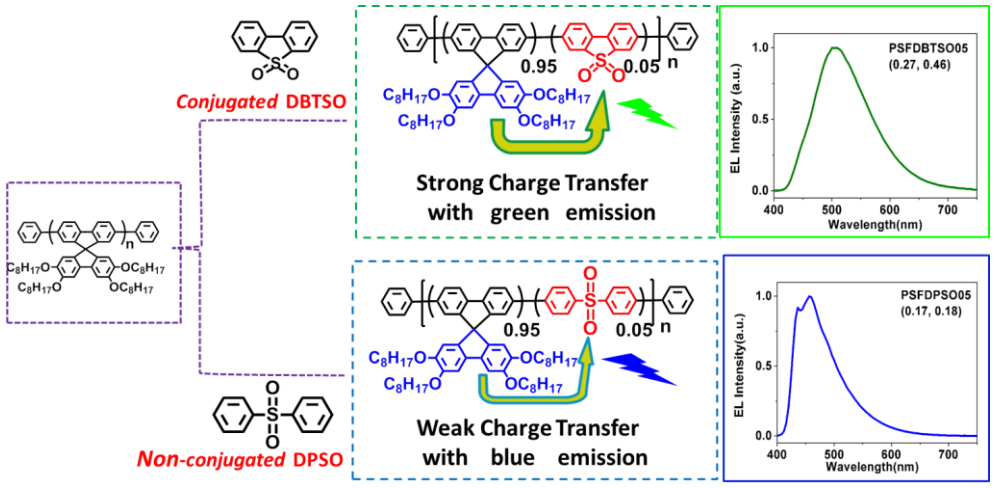
本研究通过乳液自组装方法研究了聚合物修饰的金纳米线在聚合物纳米胶体中（球、棒、囊泡）的受限自组装。由于使用的纳米线长度约为 2μm，远远超过纳米胶体的直径，所以纳米线在胶体内采取蜷曲的构象。通过控制受限体积的大小，可以实现金纳米线的弹性形变和非弹性形变。在弹性形变情况下，利用溶剂处理杂化胶体可以使弯曲的纳米线重新伸展，由此实现弹性势能的释放，而在非弹性形变下，纳米线不能重新伸展。因此，制备的杂化纳米胶体可以视为一种可以储存和释放弹性势能的纳米功能器件，在纳米工程和纳米力学领域存在潜在应用。

18. Poly(spirobifluorene)s containing nonconjugated diphenylsulfone moiety: Toward blue emission through a weak charge transfer effect

Xuchao Wang, Lei Zhao, Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

MACROMOLECULES, 47(9), 2907-2914, 2014

相比于传统的聚芴蓝光高分子，聚螺芴具有非常优异的光谱稳定性。这是因为聚螺芴高分子的侧链单元和主链之间存在垂直构象，有效避免了高分子的分子间聚集。此外，位于芴 9-位的螺环连接还可以抑制芴酮的形成，进一步增强高分子的化学稳定性。为改善聚螺芴的溶解性，在其侧链引入烷氧基链是一个非常有效的手段。其中，含有四个烷氧基链修饰的聚螺芴（4RO-PSF）在分子量达到十万时仍具有很好的溶解性，是一类非常有应用潜力的蓝光高分子。但是，4RO-PSF 的最高占有轨道（HOMO）除一部分分布在高分子主链外，还有一部分通过螺共轭效应分布在侧链，这使得它的发射光谱除了来自于本征态（LE）外，还有一部分来源于从侧链到主链的电荷转移（CT）。



近年来，强吸电子性质的 *S,S*-二氧-二苯并噻吩（DBTSO）单元被广泛引入到聚芴高分子体系并获得一系列高效率的蓝光聚芴高分子。不同于聚芴高分子体系，烷氧基聚螺芴高分子 4RO-PSF 存在侧链向主链的电荷转移过程。当引入低含量（5mol%）的 DBTSO 单元时，加剧了高分子侧链向主链的电荷转移过程，最终导致高分子发射光谱红移到绿光区，相应器件的 CIE 为（0.27, 0.46）。

为实现蓝光烷氧基聚螺芴开发，我们选择将结构类似的二苯基硫砜（DPSO）代替 DBTSO 引入到烷氧基螺芴高分子中。由于 DPSO 单元具有相对较弱的吸电子性质，弱化了原来 DBTSO 共聚高分子中的侧链向主链的电荷转移过程，最终实现了高分子的蓝光发射，在同样 5mol%共聚含量时高分子的器件 CIE 为（0.17,0.18）。

基于 DPSO 单元，我们通过调节其共聚含量（0mol%，1mol%，3mol%，5mol%，7mol%和 10mol%），提高了烷氧基聚螺芴高分子的电子注入性质，相应的 LUMO 能级降低 0.1 eV 到 0.4 eV。以其作为发光层的单层器件结构中，此类高分子都保持了蓝光发射，其中含量 3mol%的高分子 PSFDPSO03 表现出高达 2.90cd/A 的器件效率，相应的 CIE 坐标为（0.17，0.18），且不随电流密度的变化而改变，有很好的光谱稳定性。由于此类蓝光聚螺芴高分子具有较好的光谱稳定和较高的器件效率，在彩色显示领域有重要的应用价值。

19. Chain folding in poly(3-hexylthiophene) crystals

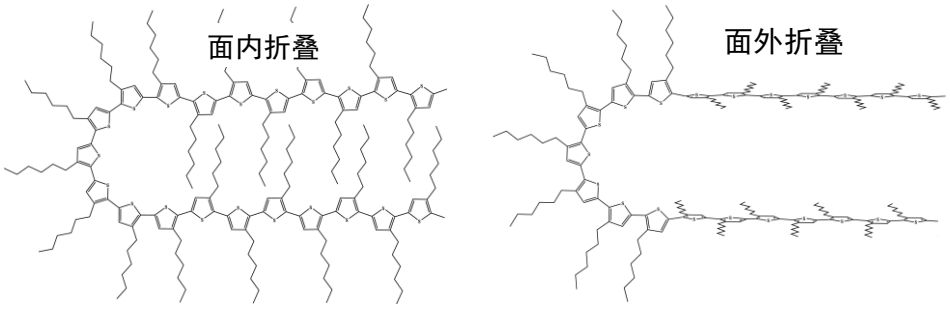
Yuanyuan Han, Yan Guo, Yingfei Chang, Yanhou Geng, Zhaohui Su*

MACROMOLECULES, 47(11), 3708-3712, 2014

由于其稳定性、溶液加工性及高载流子迁移率，聚（3-己基噻吩）（P3HT）被认为是构筑有机场效应晶体管及有机太阳能电池的最有前途的高分子半导体材料之一。控制条件使 P3HT 分子形成高有序度的结构能有效提高 P3HT 薄膜的载流子迁移率及器件性能，同时，

作为一种典型的共轭高分子，P3HT 具有刚性的共轭主链及柔性的烷基侧链，而由于共轭主链的刚性及主链与烷基侧链之间的不相容性，P3HT 倾向于以 π-π 堆积形成片层状晶体结构，因此其结晶行为引起了科学界极大的兴趣。P3HT 结晶研究中的一个重要问题是其链的折叠行为。已有充分的实验证据表明，分子量高于约 10K 的 P3HT 在结晶中能够发生链折叠，然而由于缺乏合适的手段，关于其链折叠方式的研究很少。在 2000 年利用扫描隧道显微镜研究热裂解石墨表面组装的聚噻吩单分子层，发现聚噻吩链能够在共轭平面内以连续 7～10 个顺式噻吩单元形成 U 形折叠，这种面内折叠成为迄今为止聚噻吩唯一的已知折叠结构。

最近我们发现 P3HT 在温和条件下能够在溶液中形成了单分子层纳米晶须。为了探索其中可能的链折叠，我们研究不同分子量 P3HT 的形成的单分子层纳米晶须，发现当分子量高于约 10K 后其宽度不再随分子量而增大，且显著小于相应分子量的伸直链长度，表明在这些单分子层纳米晶须中发生了链折叠。由于晶须仅为一个分子层厚度，链折叠只可能发生在该分子层内，即聚噻吩链必须沿垂直于其共轭平面的方向折叠。理论计算发现，这种面外折叠结构的能量低于已知的面内折叠结构，进一步支持了我们的折叠模型。计算结果还表明，除了这两种折叠方式，P3HT 还可能沿介于二者之间的其他方向进行折叠。



20. 3,4-polymerization of isoprene by using nsn- and NPN-ligated rare earth metal precursors: Switching of stereo selectivity and mechanism

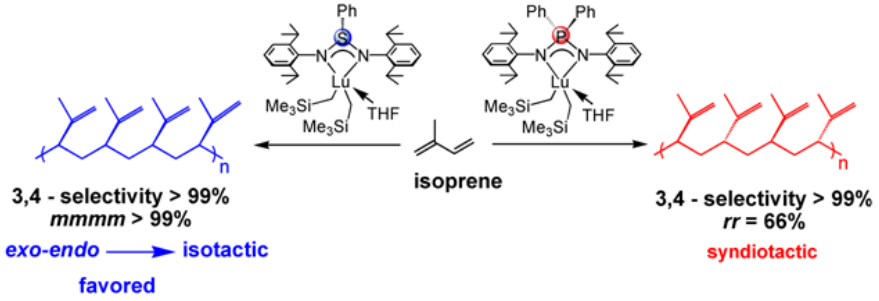
Bo Liu, Lei Li, Guangping Sun, Jingyao Liu, Meiyan Wang*, Shihui Li*, Dongmei Cui*

MACROMOLECULES, 47(15), 4971-4978, 2014

精确控制聚合物的结构一直是高分子科学的目标，因为可以赋予高分子材料不同的性能。比如：高全同或者高间规的聚丙烯和聚苯乙烯材料与具有高熔点和高强度。而对于共轭 1,3-二烯来说，存在着更为复杂的区域或者立体选择性。其中，顺-1，4 聚丁二烯研究的最为广泛，它可以成为天然橡胶的替代品。同时，反-1,4 聚异戊二烯和聚丁二烯是一种塑料制品。而 3,4 聚异戊二烯和 1,2 聚丁二烯由于特殊的单体配位/插入模式相比前两种更难得到。1,2 聚丁二烯仅限于 Z-N 催化体系（Co，Cr，Fe），3,4 聚异戊二烯主要是稀土和过渡金属催化剂。因此，

控制聚合物的立体选择性是学术和工业上都亟待解决的课题。

为此，我们合成了一系列 NSN 型和 NPN 型稀土双烷基配合物，发现在等摩尔量硼盐和少量三异丁基铝的作用下，能够催化异戊二烯 3,4 选择性高活性聚合。此外，第一次通过调控配体的结构，实现了全同选择性和间同选择性的相互转变。其聚合机理通过 DFT 计算得到进一步证实。



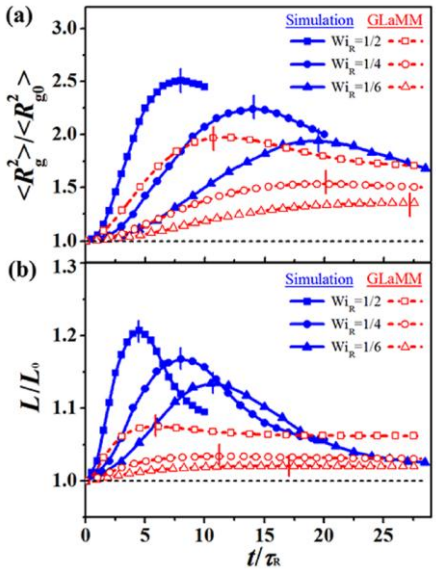
21. Coupled effect of orientation, stretching and retraction on the dimension of entangled polymer chains during startup shear

Yuyuan Lu, Lijia An*, Shi-Qing Wang*, Zhen-Gang Wang*

MACROMOLECULES, 47(15), 5432-5435, 2014

理论上理解和描述缠结高分子流体在快速大形变条件下如何发生形变是高分子动力学的核心内容。在过去近四十年内，人们一直把“管子模型”作为描述高分子流动和变形的理论基础。该模型自洽地引入了描述高分子链运动的二个特征时间：控制链取向的松弛时间（τ_d）和控制链拉伸与回缩的 Rouse 松弛时间（τ_R），从而克服了传统 Maxwell 模型和瞬态网络模型人为引入松弛时间的局限。在“管子模型”理论处理中，分子链的取向与拉伸是解耦合。这样，在剪切速率高于 $1/\tau_d$ 且低于 $1/\tau_R$ 的启动剪切下，高分子链不被拉伸（或轻微被拉伸），即：经历 τ_R 后分子链轮廓长度基本不随时间变化；高分子链的回转半径随形变幅度的增加而单调增加。为了明晰这些非线性流变学现象的物理本质和分子机制，我们发展了布朗动力学模拟和分析方法，针对缠结高分子流体在启动剪切下的非线性流变学行为开展了深入的研究。

我们的工作指出，在剪切速率高于 $1/\tau_d$ 且低于 $1/\tau_R$ 的启动剪切下，（1）在几个 Rouse 松弛时间内，高分子链显著地被拉伸了，且拉伸对回转半径的增量具有重要贡献；（2）在几个 Rouse 松弛时间后，高分子链发生回缩，从而导致其轮廓长度和回转半径出现最大值；（3）回转半径峰值的出现晚于轮廓长度峰值，其根源在于取向、拉伸与回缩的耦合作用，而非简单的过度取向。我们的研究工作为建立新的超越单链平均场的缠结高分子流体非线性流变学分子理论奠定了基础。



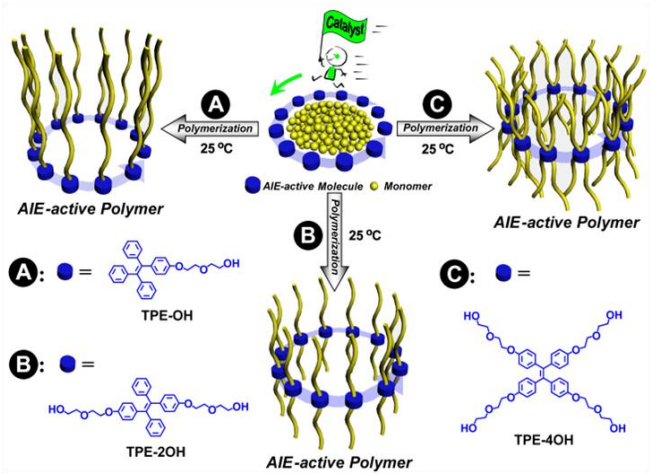
图：启动剪切下缠结高分子链的（a）回转半径和（b）轮廓长度随时间的变化关系

22. A new strategy to access polymers with aggregation-induced emission characteristics

Wei Zhao, Chuanyang Li, Bo Liu, Xue Wang, Ping Li, Yang Wang, Chunji Wu, Changguang Yao, Tao Tang, Xinli Liu*, Dongmei Cui*

MACROMOLECULES, 47(16), 5586-5594, 2014

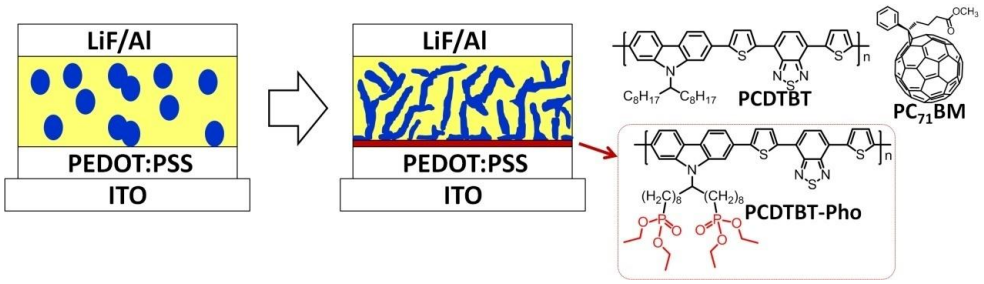
长久以来，聚合物的功能化都是高分子化学领域的研究重点，探究合成功能化聚合物的简便方法具有重要的学术意义和实用价值。本文首次报道了一种基于非荧光脂类单体的“immortal”开环聚合，高效合成具有 AIE（Aggregation-Induced Emission）效应和生物相容性的功能化脂类聚合物的方法。在此过程中，大量带有羟基的 AIE 活性化合物充当着链转移剂的作用，通过与稀土催化剂间快速而可逆的交换反应引发聚合。因此，一个金属催化剂活性中心可以引发数条链的聚合，并将具有 AIE 效应的分子片段原位引入聚合物链特定位置。通过改变 AIE 化合物中羟基的数量和分布，一系列的线性、嵌段和星型得以合成。聚合反应溶液可以直接制备成大面积的薄膜。此法制备的聚丙交酯，由于在溶液中的聚集作用，其在四氢呋喃/水的混合溶液中的发光强度是在等浓度四氢呋喃溶液中的 2850 倍。这一合成路线直接而高效，避免了复杂的 AIE 单体制备和聚合后偶联反应中毒性金属催化剂的使用，使得从一些难以改性单体合成功能化聚合物成为可能，丰富了功能化聚酯的合成方法，具有重要的意义和潜在的使用价值。



23. Phosphonate-functionalized donor polymer as an underlying interlayer to improve active layer morphology in polymer solar cells

Bin Meng, Yingying Fu, Zhiyuan Xie, Jun Liu*, Lixiang Wang*

MACROMOLECULES, 47(18), 6246-6251, 2014



在高分子太阳能电池器件中，给体材料/受体材料共混的活性层形貌是决定器件效率的重要因素之一。为了优化活性层形貌，从材料角度，可以调节材料的化学结构，从器件角度，可以采取热淬火和溶剂淬火，应用溶剂添加剂等等。在本文章，我们提出“形貌诱导层”的概念，即通过在器件的活性层下方，引入形貌诱导层，优化活性层形貌，进而提升器件性能。

高分子共混物成膜过程中，基底的性质可以影响共混的形貌。本文中的“形貌诱导层”具有两个作用：一是诱导活性层中的给体材料结晶，使其更利于空穴传输；二是改变基底的表面能，使给体材料更倾向在其表面富集。因此，该层材料的设计要求包括：1）化学结构必须与给体材料类似，以提供类似的表面能和能级结构，可以诱导给体材料在界面的富集和结晶，同时避免带来额外的传输势垒。2）必须具有与给体材料不同的溶解性能，以保证旋涂型多层器件工艺的实施。

基于以上设想，在具体实施中，我们基于经典给体材料 PCDTBT，在侧基末端引入膦酯官能团，合成了形貌诱导层材料 PCDTBT-Pho。PCDTBT-Pho 具有与 PCDTBT 相同的主链和

不同的侧链，因此，具有类似的能级结构，表面能和不同的溶解性。实验发现，在 PCDTBT/$PC_{71}BM$ 的器件中引入 PCDTBT-Pho 形貌诱导层，给体材料 PCDTBT 更富集于阳极表面，而且结晶更好，空穴迁移率更高，这些原因使器件短路电流提升了 12%，能量转换效率提升了 8%。该研究证明了“形貌诱导层”可以有效改善活性层形貌，提高高分子太阳能电池器件性能。

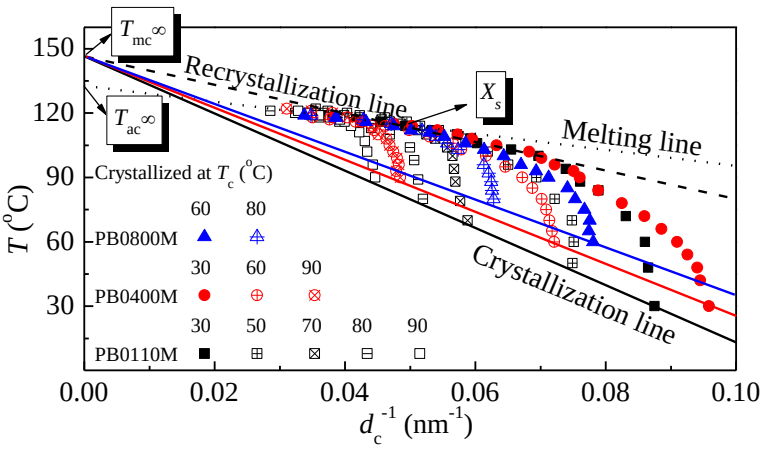
24. Molecular weight dependency of crystallization line, recrystallization line, and melting line of polybutene-1

Yaotao Wang, Ying Lu, Zhiyong Jiang, Yongfeng Men*

MACROMOLECULES, 47(18), 6401-6407, 2014

结晶高分子通常可以被看成是由相互关联的片晶构成的硬骨架网络和缠结的非晶软网络的互穿网络，其结晶和熔融过程是高分子物理领域的重要内容，更好地的了解其结晶过程，可以更有效的控制结晶高分子材料的物理机械性能。近年来，Strobl 教授研究多个高分子体系的聚合物的等温结晶和后续的加热过程，发现高分子体系在加热过程中经历两种不同的过程：较薄的片晶，经历熔融重结晶过程，厚度不断增加，到达临界厚度时熔化；在临界厚度以上的片晶，则直接熔化。同时，构建出片晶倒数和温度的相图，得到三条线性关系：结晶线、重结晶线和熔融线。另外，结晶线和重结晶线具有相同的平衡温度，且高于熔融线对应的平衡温度。基于此，他提出了高分子结晶过程是从熔体到中间相，由中间相形成小晶块，小晶块融和形成片晶的多阶段模型。

我们选三种不同分子量的聚 1-丁烯作为研究对象，通过温度依赖的小角 X 射线散射，研究分子量对其结晶和熔融过程的影响。有趣的是，对于这三个不同分子量的样品，存在三条斜率不同而平衡温度相同的结晶线，但是只有一条共同的重结晶线和熔融线。这是因为，由小晶块构成的原生晶的表面自由能，随着分子量的增加而增加，进而导致结晶线的斜率的改变。在原生晶稳定化的过程中，其表面能逐渐降低，最终形成的稳定晶的表面自由能的差异逐渐消失，而导致一条重结晶线和熔融线。该研究工作进一步验证了高分子结晶的中介相模型。



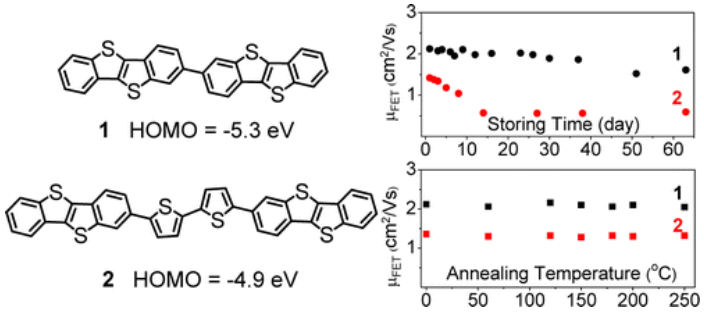
Macromolecules, 47 (18), 6401-6407, **2014**

25. Benzothienobenzothiophene-based conjugated oligomers as semiconductors for stable organic thin-film transistors

Han Yu, Weili Li, Hongkun Tian*, Haibo Wang, Donghang Yan, Jingping Zhang*, Yanhou Geng*, Fosong Wang

ACS APPL MATER INTER, 6(7), 5255-5262, 2014

从有机薄膜晶体管（OTFTs）的实用化角度讲，开发高迁移率同时兼具优异的空气和热稳定性的有机半导体仍然具有挑战性。 [1]苯并噻吩并[3,2-*b*][1]苯并噻吩（BTBT）是结构简单的含噻吩的并苯类稠环化合物（thienoacenes），其衍生物表现出高的迁移率和好的空气稳定性。它们通常具有较低的 HOMO 能级，使得基于它们的 OTFTs 表现出好的空气稳定性，但是同时导致有机半导体与源电极间（通常为金）存在较大的接触电阻，影响器件的性能。此外，基于 BTBT 的 OTFTs 在 150 ºC 下表现出差的耐受性，限制其在高温环境下的应用。一般来讲，增加 thienoacenes 类化合物的环数，可以增大分子的共轭程度，提高 HOMO 能级，并且提高热稳定性，进而解决上述问题。但是，在这些化合物的制备过程中会面临更多的反应步骤和更为复杂的反应。将分子尺寸小的并苯类化合物或者 thienoacenes 齐聚物化是另外一种实现上述目的的合成策略。因此。我们设计并合成了如图所示的含 BTBT 的齐聚物 **1** 和 **2**，研究了它们的热性能、光物理性质和电荷传输性质。



齐聚物 **1** 和 **2** 表现出好的热稳定性，对应于 5%重量损失的温度分别为 371 和 450 ºC，并且在样品分解前，二者均未观察到相转变。将齐聚物 **1** 和 **2** 真空沉积到石英片上进行紫外-可见光吸收光谱测试，其中 **1** 的最大吸收（λ_{max}）出现在 349 nm，起始吸收峰位（λ_{onset}）为 425 nm，相比于双烷基取代的 BTBT（C12-BTBT）红移了大约 60 nm，这表明 **1** 的共轭程度明显增大。齐聚物 **2** 的吸收光谱进一步红移（λ_{max} = 380 nm，λ_{onset} = 510 nm）。 它们的光学带隙分别为 3.0 和 2.4 eV。利用紫外光电子能谱（UPS）测定了 1 和 2 的 HOMO 能级，分别为-5.3 和-4.9 eV，明显高于 C12-BTBT 的-6.0 eV，接近金的功函（~5.1 eV），有利于空穴的注入。利用薄膜 X 射线衍射和原子力显微镜对它们的蒸镀薄膜的微结构进行了研究，发现它们在十八烷基硅烷修饰的 Si/SiO2 基片上均能形成高度结晶的薄膜，同时具有大的晶畴。制备了以 **1** 和 **2** 为有机半导体层的顶接触、底栅极型的 OTFTs，优化了基底温度，它们的最高迁移率分别达到 2.12 和 1.39 cm^2/V s。其中 **1** 的 OTFTs 器件表现出好的空气和热稳定性，在空气中放置 2 个月以及在 250 ºC 下进行热退火，表现出较小的性能衰减。

26. Printable highly conductive conjugated polymer sensitized ZnO NCs as cathode interfacial layer for efficient polymer solar cells

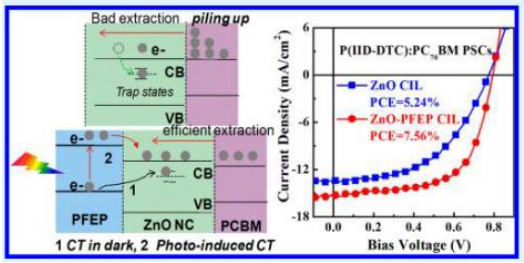
Jian Liu, Jiang Wu, Shuyan Shao, Yunfeng Deng, Bin Meng, Zhiyuan Xie*, Yanhou Geng, Lixiang Wang, Fengling Zhang

ACS APPL MATER INTER, 6(11), 8237-8245, 2014

体异质结聚合物太阳能电池具有柔性、低成本和可大面积制备等优点而具有潜在的应用前景。通过合成先进的光伏材料及界面层材料，单层聚合物体异质结太阳能电池的能量转化效率已经提高到 9.2%。然而，要实现聚合物太阳能电池的商业化生产，就要采用像卷对卷印刷技术这样的大面积加工技术来实现高效的聚合物太阳能电池。目前，对于采用类似刮涂或狭缝涂布的方法制备界面层薄膜的可行性还少有研究，发展高效可印刷的界面材料对制备全印刷有机光伏电池至关重要。

在本文中，我们通过一种简单的方法制备出了一种可用于高效聚合物太阳能电池的可印刷的高导电阴极界面层材料。该界面层为蓝光共轭聚合物 PFEP 和 ZnO 纳米晶的复合物。其中，PFEP 在复合物中的作用体现在两个方面:首先，PFEP 有效抑制了 ZnO 纳米晶的聚集，这主要是由于 PFEP 中磷酸酯基团可以自组装在 ZnO 纳米晶表面，从而使得在溶液加工过程中形成均匀且光滑的薄膜表面；另外，通过电荷转移掺杂，PFEP 有效增加了 ZnO 纳米晶的电导率，与纯的 ZnO 纳米晶界面层相比，复合界面层中电导率的增加使得电子的传输和收集

都更为有效。



ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 8237-8245

ZnO-PFEP 复合界面层被成功应用到了聚合物太阳能电池中，并且取得了非常好的器件效果。我们选取了三种不同的光敏层体系，与纯的 ZnO 纳米晶界面层相比，采用 ZnO-PFEP 复合界面层制备的聚合物太阳能电池能量转换效率均有大幅度提高（44-70%）。其中，采用 P(IID-DTC):PC70BM 为光敏层的聚合物太阳能电池效率最高，达到 7.56%。另外，由于该复合界面层具有较高的电导率，即使 ZnO-PFEP 薄膜交厚也不会明显光伏器件的性能。我们利用该界面层采用刮涂方法制备出了高效率聚合物太阳能电池，从而证实了该复合界面层高的电导率及好的成膜性更有利于应用于大面积可印刷的聚合物太阳能电池中。综上，本文提供了一种可应用于高效聚合物太阳能电池的高效的可印刷的阴极界面层材料。

27. Evaluation of hydrophobic polyvinyl-alcohol formaldehyde sponges as absorbents for oil spill
Yanxiong Pan, Kai Shi, Chao Peng, Weicai Wang, Zhi Liu, Xiangling Ji*
ACS APPL MATER INTER, 6(11), 8651-8659, 2014

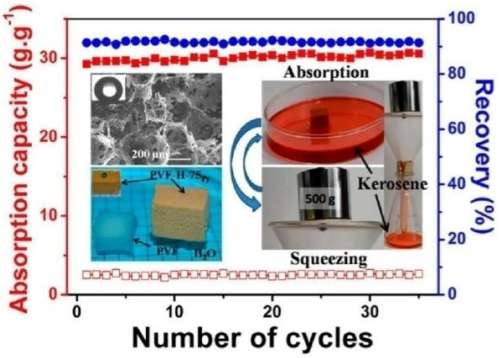
随着经济的快速发展，漏油事件频发，大量的有机碳氢化合物流入水体，给海洋的生态环境和人类的生存环境造成了严重危害，因此，如何及时处理这些污染物成为紧迫的问题。其中吸油材料由于能将泄漏的油品从水中分离出来，并在一定程度上能够实现油品的回收而引起了人们的广泛关注。

传统的丙烯酸酯类吸油树脂普遍存在吸油速率慢的问题；而含有孔洞结构的商品化 PP 无纺吸油材料虽然具有较高的吸油速率，但其低的吸收量限制了其进一步的应用；目前大量报道的新型吸油材料则存在反应条件苛刻、步骤复杂、制备成本高、难以规模化生产等问题。

本课题组在高开孔率的聚乙烯醇缩醛基多孔材料（PVF）的基础上，通过简易的酰化反应得到了带长烷基链的疏水型 PVF 多孔材料。结果表明，疏水取代样品保持了原始 PVF 所得有的相互连通的多孔结构，并且其表面疏水性随着反应温度的升高而增大。

这样的结构特点使得新型 PVF 基多孔材料可以作为油品吸收材料来实现水体中油品的吸收和分离。本体吸收实验结果表明，所得样品对低粘度的油品如甲苯、正己烷和煤油均可

在 1 min 之内达到吸收饱和，而对粘度较高的油品如大豆油、液压油以及原油的吸收则可在 10 min 之内达到吸收饱和，显示出极为快速的吸收动力学，并且样品对上述油品的最大吸收量最高可达自身重量的 50 多倍，远高于商品化的 PP 无纺吸油材料（吸收量为自身重量的 10 倍左右）。同时，PVF 的疏水亲脂的表面特性和特有的孔结构使其可以作为选择性油品吸收材料实现油水混合物中油品的选择性吸收，且在油水混合体系中其对上述油品的吸收量依然最高可达自身重量的 50 多倍，显示出良好的吸收选择性。此外，疏水 PVF 特有的开孔结构和良好的力学性能使其仅通过简单的挤压就实现油品的回收，且回收率高达 90%。这种疏水型 PVF 多孔材料有可能成为一种理想的吸油材料。

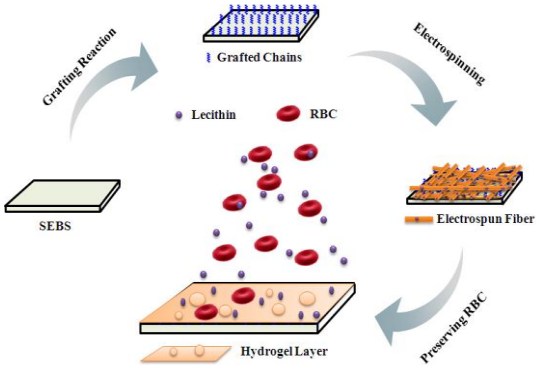


28. Controlled lecithin release from a hierarchical architecture on blood-contacting surface to reduce hemolysis of stored red blood cells

Qiang Shi*, Qunfu Fan, Wei Ye, Jianwen Hou, Shing-Chung Wong, Xiaodong Xu, Jinghua Yin*

ACS APPL MATER INTER, 6(12), 9808-9814, 2014

溶血是红细胞内血红蛋白的释放和溶解过程。溶血降低了红细胞与氧的结合能力，导致了人类各种疾病的产生。到目前为止，红细胞的溶血机理，以及建立降低红细胞与生物医学设备长期接触引起溶血的方法仍然是一个挑战。一方面，植入医疗器械常常导致严重的血管内溶血。另一方面，由于目前血液存储材料聚氯乙烯含有大量的增塑剂，增塑剂严重危害人类健康，因而开发新型非聚氯乙烯血液存储材料成为全世界迫切解决的难题。然而，红细胞在非聚氯乙烯血袋中的溶血问题成为替代聚氯乙烯材料的巨大障碍。因而设计和制备新型抗溶血材料表面，揭示红细胞溶血的机理，建立抑制红细胞溶血的方法，对解决红细胞体外和体内与医疗器械长期接触所造成的溶血问题十分关键。



ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 9808-9814, 2014.

红细胞与医疗器械长期接触，红细胞的氧化和老化问题成为溶血的主要因素。为了解决红细胞的长期氧化和老化问题，我们以氢化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯为基体材料，首先在基体材料表面接枝聚乙二醇单体，随后利用电纺丝方法，在其表面构建了由聚（氧化乙烯）（PEO）和卵磷脂分子纳米纤维组成的三维立体结构。然后将改性后的基体材料制成血液存储袋，用于血液保存实验。

实验结果表明，纳米纤维与血液接触后，会在血液中释放卵磷脂；释放速率主要通过 PEO/卵磷脂凝胶溶解来控制。释放的卵磷脂与红细胞膜发生相互作用，进而保持红细胞的正常功能和形状。因此，我们构建的与血液接触表面，同时降低了对红细胞的机械和氧化损伤，从根本上解决了存储红细胞的溶血问题。这不仅为制备高抗凝血生物材料体外红细胞存储提供了新方法，而且为体内抗溶血材料的设计提供了理论指导和实验支持。

29. Stimuli-responsive polypropylene for the sustained delivery of TPGS and interaction with erythrocytes

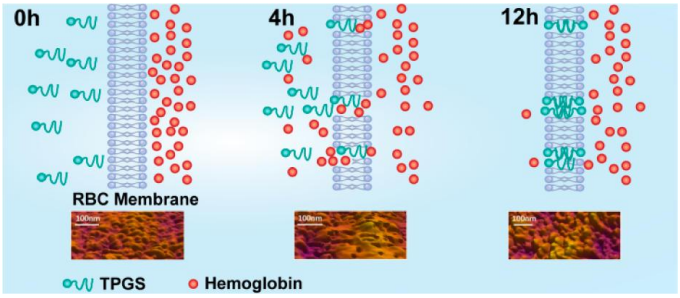
Chunming Li, Jing Jin*, Jingchuan Liu, Xiaodong Xu, Jinghua Yin*

ACS APPL MATER INTER, 6(16), 13956-13967, 2014

血液相容性是血液相接触医疗器械需要解决的问题之一。目前，许多研究通过不同接枝方法，在聚丙烯表面改性接枝，来提高其血液相容性。另外一个与血液接触材料急需解决的问题是氧化应激，特别是对于透析材料和血液存储材料而言。对于血液存储材料，红细胞溶血是存储过程中必须解决的问题之一，如何解决溶血问题目前得到了广泛的关注。红细胞在存储过程中，会发生脂质体过氧化，脂质体不断从红细胞膜中流失，则胆固醇与脂质体的比例会发生变化，导致细胞膜变形，破裂。维生素 E 及其衍生物目前已经被证明具有抗红细胞膜氧化的效果及良好的血液相容性。

为了解决聚丙烯血液相容性差和氧化应激问题，殷敬华课题组在聚丙烯表面共接枝温度

敏感性单体 N-异丙基丙烯酰胺（NIPAAm）和阳离子单体 *N*-（3- 氨丙基）甲基丙烯酰胺盐酸盐(APMA)，从而在聚丙烯表面上负载维生素 E 衍生物(TPGS)。通过改变温度，达到其在血液中的缓慢释放，实现对红细胞的形态及功能的维持，为制备具有良好抗溶血性的聚烯烃材料提供参考。通过 AFM 和激光共聚焦显微镜，研究红细胞的溶血机理，如图所示：



ACS Appl. Mater. Interfaces, 6,13956-13967, 2014

结合血小板粘附，红细胞粘附以及溶血率测试，证明改性后膜具有良好的血液相容性。进一步通过溶血率测试，SEM, AFM 以及激光共聚焦显微镜，研究了 TPGS 与红细胞的相互作用。结果表明，前期的释放过程中，TPGS 通过产生小的纳米孔洞，增强了红细胞膜的通透性，此后，插入到细胞膜中的 TPGS 降低了红细胞膜脂质体氧化，从而降低了红细胞溶血。

30. Novel hydroxyl-containing reduction-responsive pseudo-poly(aminoacid) via click polymerization as an efficient drug carrier

Yanjuan Wu, Huihui Kuang, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*

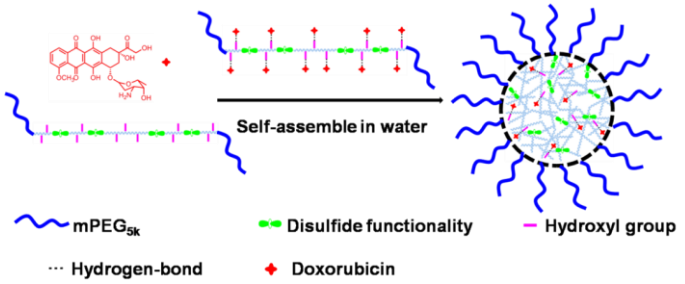
POLYM CHEM-UK, 5(15), 4488-4498, 2014

研究进展：化疗是肿瘤治疗的重要手段，但是目前绝大多数化疗药物缺乏药理作用专一性，存在严重的毒副作用。纳米药物传输体系相对于传统的化疗药物，具有很多优势：（1）可以一定程度提高难容药物的溶解性；（2）实现药物的可控释放，延长药物的循环时间；（3）降低药物的毒副作用；（4）纳米颗粒通过 EPR 效应实现在肿瘤部位的蓄积等等。由于肿瘤组织独特的微环境，具有 pH，氧化还原，温度等响应性的纳米载药体系受到了广泛的关注，特别是多重响应性的材料。但是，合成多重响应性的材料一般需要多步反应，涉及基团的保护脱保护，需要精细的合成。同时，现有的很多响应性材料存在不可降解，生物相容性差等问题。因此急需开发更加简单的合成路线，合成多重刺激响应性的具有良好生物相容性的可降解高分子材料。

主要内容：本工作选用天然氨基酸-胱氨酸，双叠氮新戊二醇为原料，通过高效专一的 CuAAC click 聚合合成了一种新型含有大量羟基的 pH，还原双敏感的材料。合成过程简单，没有反复的保护脱保护。合成的材料含有胱氨酸，具有还原响应性，也含有大量的羟基，三唑环，可以形成氢键，因此材料具有一定的 pH 响应性，同时便于后续的修饰。该 pH，还原

双敏感的材料可以实现 DOX 在 pH，还原性环境下的可控释放，激光共聚焦的结果显示，该材料更易于还原性条件下的细胞内吞。细胞实验结果显示，该材料具有良好的细胞相容性。由于含有胱氨酸，该材料可以在体内降解。

主要科技创新与学术贡献：本工作应用 click 点击化学聚合，click 反应具有高效，快速，反应条件温和，与大部分官能团互不影响等优点，CuAAC click 聚合可以把几种响应性以及官能团同时引入一个体系中，合成简单，无保护和脱保护的合成步骤。以含有二硫键的胱氨酸，双叠氮新戊二醇为原料，通过 CuAAC click 聚合合成了主链二硫键，羟基交替排列的规整结构，官能团的引入便于后续修饰，同时羟基以及形成的三唑环可以形成氢键作用，该体系具有一定的 pH 敏感性。该材料具有良好的生物相容性及生物可降解性，且能实现抗癌药 DOX 的可控释放。



国内外影响：本工作选用高效专一的 CuAAC click 聚合的方法合成了一种新型的主链二硫键和羟基交替排列且具有良好生物相容性的生物可降解两亲性聚合物并用于抗癌药的包裹。通过 click 聚合把 pH，还原双敏感性及羟基同时引入一个体系中，既可实现 DOX 的可控释放，同时引入的官能团便于后续的修饰或药物键合。

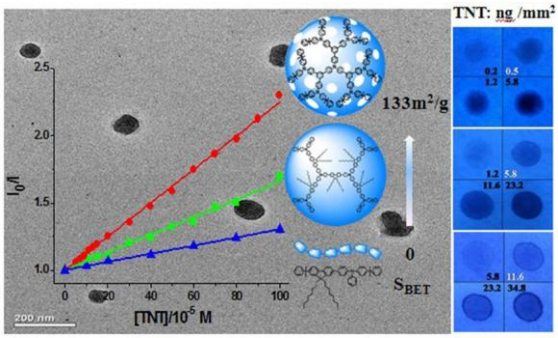
31. Solution-dispersed porous hyperbranched conjugated polymer nanoparticles for fluorescent sensing of TNT with enhanced sensitivity

Xiaofu Wu, Haibo Li, Bowei Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*

POLYM CHEM-UK, 5(15), 4521-4525, 2014

共轭聚合物荧光传感器具有信号放大作用，能够提高检测灵敏度。但由于其固态下聚合物链紧密的 π-π 堆积，抑制了分析物扩散进入材料内部，极大降低了检测灵敏度。基于共轭聚合物的多孔材料体现出潜在的传感应用价值，这主要是由于其多孔结构有利于分析物分子扩散进入材料内部，使有效增强荧光信号输出，提高检测灵敏度。尤其在爆炸物检测中，发光的共轭聚合物多孔材料被认为是很好的候选材料。但是，大多数多孔共轭有机材料是具有三维僵硬骨架的不溶固体粉末，基于共轭聚合物的稳定的可溶液加工的荧光多孔材料的报道很少。

鉴于上述问题，王利祥课题组利用 suzuki 细乳液聚合方法，成功制备了溶液可分散的，具有交联的无烷基链刚性骨架的多孔超支化共轭聚合物纳米粒子。纳米粒子平均粒径为 40~120 nm，能分散在有机溶剂中发出蓝色荧光，比表面积为 133 m^2/g。与之相比，含辛基侧链的纳米粒子比表面积仅为 13 m^2/g，类似结构线性聚合物为非孔结构，比表面积为 0。高比表面积和孔性能与三维共轭网络有效的激子迁移相结合，纳米粒子能在 THF 中和固态下高灵敏度检测 TNT。尤其是，利用该纳米粒子制备的试纸能可逆的视觉检测痕量 TNT 颗粒，检测限达到 0.5 ng/ mm^2, 比用线性聚合物所得检测限高 20 倍。



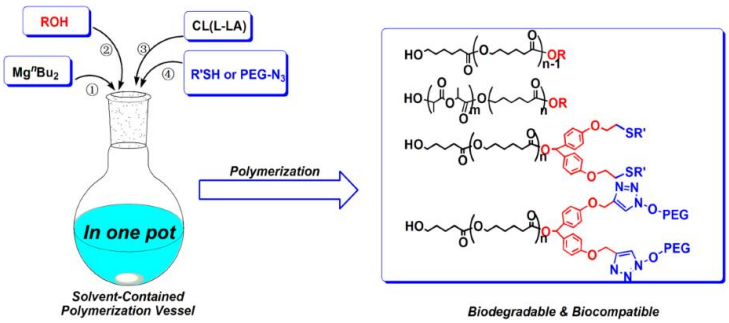
32. Immortal ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone by a neat magnesium catalyst system: an approach to obtain block and amphiphilic star polymers in situ
Yang Wang, Bo Liu, Xue Wang, Wei Zhao, Dongtao Liu, Xinli Liu*, Dongmei Cui*
POLYM CHEM-UK, 5(15), 4580-4588, 2014

聚酯由于具有非常优异的力学性能，可生物降解性以及和其它聚合物良好的相容性，是非常重要的一类生物材料。此类聚合物可以作为用于组织工程里的支架材料，药物远程运输的载体，以及粘性及包装材料。目前比较通用而又有效的可控聚合方法是通过有机化合物、金属有化合物或酶作为催化剂的开环聚合方法。由于金属有机催化剂的高活性和聚合物立构可控性，大量的有机金属化合物（包括锂，钠，钾，镁，钙，锶，铝，锡以及部分过渡金属和稀土化合物）被广泛应用到聚酯的合成上面。然而，通常条件下，“一个催化中心产生一个聚合物链”的限制导致了大量的催化剂残余在聚合物中。因此，设计更加有效的催化体系成为人们探索的目标。

在 1985 年，Inoue 等人提出了“不死”聚合的概念。解释为在聚合过程中存在着链转移试剂和活性中心的快速而又可逆的链转移反应，因此一个金属活性中心可以同时产生数个聚合物链段；同时聚合物链末端的链转移试剂可以是官能化的，因而可以产生具有官能化末端（如羟基，乙烯基，胺基等）的聚合物。这一概念拓宽了聚合物官能化的

方式，为进一步的聚合物功能化提供了优良的底物。

在我们前期对二苯甲醇镁体系开环聚合丙交酯的研究中，我们发现此二苯甲醇镁催化体系具有优良的聚合性能。我们将此体系进一步拓展到己内酯的开环聚合中来。此体系显示出优异的高活性及活性聚合性能，并且具有较低的催化剂使用量并且在聚合物中只有较低残留。并且第一次的，将乙烯基和乙炔基功能化的链转移试剂应用到此“不死”聚合体系，得到具有拓扑结构化及双亲的乙烯基和乙炔基功能化聚合物。

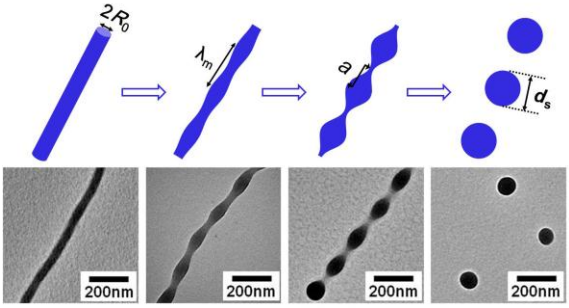


33. Rayleigh instability induced cylinder-to-sphere transition in block copolymer micelles: Direct visualization of the kinetic pathway

Lulu Wang, Haiying Huang*, Tianbai He

ACS MACRO LETT, 3(5), 433-438, 2014

鉴于嵌段共聚物胶束化行为的复杂性和及其形貌的路径依赖性，研究嵌段共聚物胶束从一种形貌到另一种形貌之间的转变动力学路径及其机理具有极为重要的意义。然而，实时地观测嵌段共聚物胶束形貌转变过程仍然是一项充满挑战的工作，迄今为止，只有极少数的研究工作在实验中观察到了形貌转变过程中的细节。



ACS Macro Letters, 3(5), 433−438, **2014**

本工作利用乳液-溶剂挥发法，在聚（2-乙烯基吡啶）-*b*-聚环氧乙烷（P2VP-*b*-PEO）嵌段共聚物水溶液体系中，成功的实时观测到了自组装形成的非平衡态柱状胶束自发演化成为平衡态球形胶束的形貌转变动力学路径。研究表明，依赖于柱状胶束的不稳定性和胶束核缓慢的运动能力，初始的柱状胶束首先倾向于表面出现波状起伏，随后形成了具有完美正弦波

动的串珠状结构，并最终自发断裂为球形胶束。通过对形貌转变过程中过渡态结构的特征尺寸进行测量，发现这一过程与瑞利不稳定性诱导的柱→球转变非常吻合。此外，以此嵌段共聚物胶束体系作为模型，我们成功的将一种疏水染料包覆于其胶束核内部，并观察了其缓释及突释过程。本研究工作所涉及的形貌转变动力学路径不仅有助于人们进一步理解嵌段共聚物自组装行为及胶束形貌转变机理，而且在客体运输和控制释放领域展现了其价值

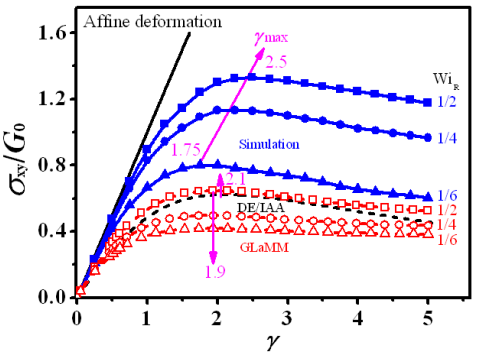
34. Origin of stress overshoot during startup shear of entangled polymer melts

Yuyuan Lu, Lijia An*, Shi-Qing Wang*, Zhen-Gang Wang*

ACS MACRO LETT, 3(6), 569-573, 2014

高分子非线性流变学是发展高效、节能高分子材料及其加工技术的学科基础。针对缠结高分子流体，de Gennes、Doi 和 Edwards 把由于分子链不可相互穿越而导致的复杂多链相互作用简化为光滑、无势垒的管子对一条 Rouse 链的限制作用，建立了系统描述缠结高分子流体粘弹性质的“管子模型”。该模型认为：经历 τ_R 后分子链轮廓长度基本不随时间变化；剪切应力随形变幅度的增加，分子链发生过度取向，导致应力过冲，且应力极大值对应的应变值恒定。然而，近期的实验研究发现，缠结高分子流体的应力过冲、弹性恢复、壁滑滞后和剪切分层等非线性流变学现象，都不能够用“管子模型”理论解释。为了明晰这些非线性流变学现象的物理本质和分子机制，我们发展和建立了一整套布朗动力学模拟和分析方法，针对缠结高分子流体在启动剪切下的应力过冲行为开展了深入的研究。

我们的工作指出，在剪切速率高于 $1/\tau_d$ 且低于 $1/\tau_R$ 的启动剪切下，（1）高分子链不仅发生了取向，而且显著地被拉伸了，这说明高分子链的运动不服从 Rouse 动力学；（2）缠结的高分子链确实发生了解缠结，且在启动剪切初期，被拉伸的“缠结网络”能够抑制高分子链解缠结，这说明即使“管子”存在，也不是一条光滑、无势垒的管道；（3）应力过冲与取向贡献的应力无关，且应力极大值对应的应变与轮廓长度极大值对应的应变基本一致，这说明应力过冲的分子机制是被拉伸的高分子链发生了回缩，而不是“管子模型”预言的分子链的过度取向。我们的研究工作直接质疑了“管子模型”的基本假定和物理图像，为建立超越“管子模型”的缠结高分子非线性流变学分子理论奠定了基础。



图：启动剪切下缠结高分子熔体的应力-应变关系

35. Thermodynamics of salt-doped block copolymers

Issei Nakamura, Zhen-Gang Wang*

ACS MACRO LETT, 3(8), 708-711, 2014

Salt-doped block copolymers are considered to be promising materials for recently developed types of electrochemical devised such as Li^+-polymer rechargeable battery and photovoltaics. Over the past decades, a vast amount of literature has emerged on these subjects, but interest in the effects of electrostatic interactions on ion-containing polymers has developed relatively recently.

In this Letter, we have discussed current status about the study of salt-doped block copolymers, introducing recent progress in our self-consistent filed theory for block copolymer electrolytes. Our perspective includes several key features for ion-containing polymer mixtures that should affect the thermodynamic properties of block copolymer electrolytes (e.g. Li^+-containing PEO-b-PS melts). Specifically, we highlighted the importance of the solvation energy of ions in dielectric inhomogeneity as it reasonably accounts for the order-disorder phase transition observed in experiments.

We have also provided our perspectives for future researches in this field. Key challenges are, but not limited to ion pairing in liquid mixtures having dielectric inhomogeneity, a more precise formulation for the solvation energy of ions that accounts for the nature of polymer chains and architectures, the effects of ion-polymer cross links on the phase behavior, and ion transport in spatially inhomogeneous medium.

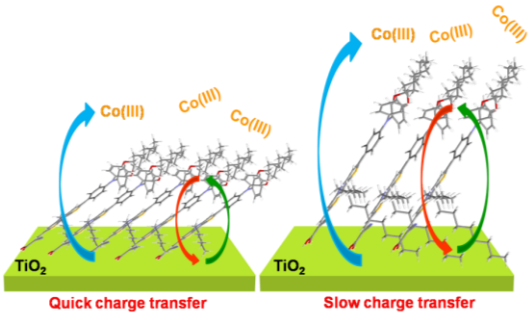
36. Correlating multichannel charge transfer dynamics with tilt angles of organic donor-acceptor dyes anchored on titania

Yinglin Wang, Lin Yang, Mingfei Xu, Min Zhang, Yanchun Cai, Renzhi Li, Peng Wang *

J PHYS CHEM C, 118(30), 16441-16446, 2014

染料敏化太阳电池中二氧化钛/染料/电解质三相异质结界面的多通道电荷转移反应之间的动力学竞争对器件功率转化效率具有重要的影响。通过对这些界面微结构依赖的动力学过程在飞秒到毫秒宽时域范围内进行详细的分析，能够为进一步以提高电池光伏性能为目标的分子工程和界面优化提高科学指导。在本工作中，我们通过改变染料分子中噻吩并吡咯共轭单元侧链取代基的体积调整染料吸附在二氧化钛薄膜表面的组装行为，借助 X-射线反射率、宽时域时间分辨光谱及高速高灵敏时间分辨光电技术系统研究了侧链体积的变化对染料在二氧化钛表面自组装形态及界面多通道电荷转移动力学的影响规律。研究表明，体积较大的侧向取代基能够降低染料担载量，减弱染料分子间的相互作用，延长染料激发态寿命。此外，大体积的侧向取代基使染料分子以更加直立的姿态吸附在二氧化钛表面。这种吸附姿态减慢了电子注入速率，但增加了二氧化钛中的注入电子与 Co(III)之间的距离。因此与致密的、厚度较小的染料分子层相比，分子排列较为疏松但厚度较厚的染料分子层更能有效的减慢界面

电荷复合。

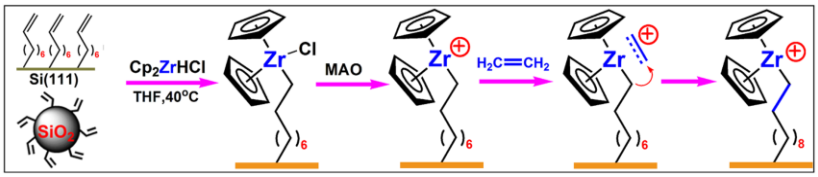


37. Surface coordination polymerization of ethylene by hydrozirconation-immobilized metallocene

Jun Zheng, Yanhui Wang, Lin Ye, Yichao Lin, Tao Tang*, Jidong Zhang

MACROMOL RAPID COMM, 35(13), 1198-1203, 2014

表面引发(接枝)聚合方法是一种利用高分子链改善材料表面性能的重要手段。然而在各类单体中，烯烃类单体由于聚合反应机理的限制，很难实现表面接枝聚合。为了实现烯烃类单体的表面接枝聚合反应，我们课题组利用锆氢加成反应巧妙地将典型的茂金属催化剂以金属-碳键的方式引入到无机材料（单晶硅和二氧化硅微球）表面（如图所示），实现了烯烃单体的表面配位引发聚合。利用材料表面预先修饰的双键与双环戊二烯氢氯化锆的加成反应，二茂锆化合物通过碳-锆金属键以“引发剂”的方式引入到了材料表面。在烷基铝的作用下，乙烯单体将与茂金属的实现配位插入，从而完成乙烯接枝聚合反应。利用该方法可以在无机材料表面引入共价接枝的聚乙烯分子链，为聚烯烃/无机材料复合材料制备提供了新方法，也为研究茂金属催化烯烃反应提供了一个很好的模型。



Macromol. Rapid Commun., 35(13), 1198-1203, 2014

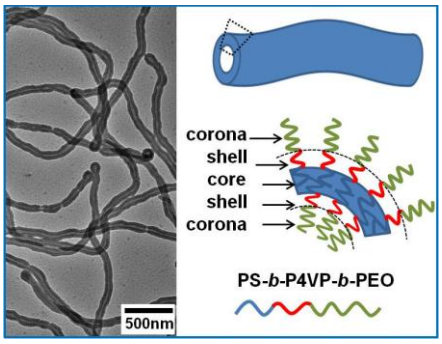
至此，我们课题组系统地拓展了经典有机化学反应（锆氢加成）在高分子合成化学中的应用：利用锆氢加成反应实现侧链含双键高分子的高效功能性改性（Macromolecules 2012,45,1190）、利用锆氢加成反应实现主链含双键高分子的断链反应（Chem. Eur. J. 2013, 19,541），以及含双键材料表面的烯烃单体接枝聚合（Macromol. Rapid. Commun. 2014, 35, 1198）。

38. ABC triblock terpolymer self-assembled core-shell-corona nanotubes with high aspect ratios

Lulu Wang, Haiying Huang*, Tianbai He*

MACROMOL RAPID COMM, 35(16), 1387-1396, 2014

嵌段共聚物纳米管状胶束具有独特的一维空心结构，这决定了其兼具一维结构的高长径比和空心结构的高负载率两大特点，从而在药物缓释、微纳反应器、微电子、催化剂及分离等领域具备潜在的应用价值。然而，目前只有非常有限的几个体系曾被报道能够自组装形成纳米管状胶束，尤其是柔性-柔性嵌段共聚物自组装形成的纳米管状胶束常常与囊泡、支化管等结构共存。因此，要通过嵌段共聚物直接自组装的方法制备结构单一的管状胶束，特别是高长径比的纳米管状结构仍然充满挑战性。



Macromolecular Rapid Communications, 35(3), 1387−1396, 2014

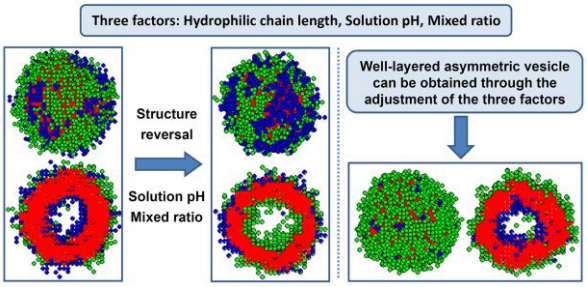
本研究工作中，我们采用胶束溶液热退火的方法，通过精确调节混合溶剂的性质和退火时间，制备了具有均匀半径、高长径比、径向多室化结构的聚苯乙烯-聚（4-乙烯基吡啶）-聚环氧乙烷（PS-*b*-P4VP-*b*-PEO）三嵌段共聚物纳米管状胶束。通过对降温过程中过渡态的捕捉，我们认为这种纳米管状胶束的形成经历了从球状聚集体→大的实心柱状聚集体→纳米管的转变。在这一过程中，伴随着轴向生长，还存在着新颖的实心向空心的转变，这有别于传统的纳米管形成路径。此外，得利于纳米管状胶束特有的径向多室化核-壳-冠结构，我们成功将金纳米颗粒选择性包覆于不同的胶束微区，构筑了有机高分子-无机纳米颗粒复合一维空心材料。

39. Asymmetric vesicle constructed by AB/CB diblock copolymer mixture and its behavior: A Monte Carlo study

Jie Cui , Yuanyuan Han*, Wei Jiang*

LANGMUIR, 30(30), 9219-9227, 2014

非对称层结构的聚合物囊泡在药物输运与靶向定位、生物医学等领域具有其独特的应用价值。如何通过简单有效的方法构建非对称层结构的聚合物囊泡具有重要的理论与实际意义。



Langmuir **2014**, *30*, 9219−9227

本研究采用 Monte Carlo 模拟方法研究了 AB/BC 两亲性两嵌段共聚物自组装所形成的非对称囊泡，系统地考察了两嵌段组分比例、亲水嵌段链长以及溶液的 pH 值对亲水嵌段在非对称囊泡膜中分布的影响。模拟结果表明，带有相同电荷、或链长较长、或在混合物中为少组分的亲水嵌段倾向于分布在非对称囊泡的外表面。此外，当一种亲水性嵌段带电时，改变共混物的混合比例体系将会发生由 ABC 向 CBA 非对称膜结构的转变。另一方面，通过对囊泡内外界面能的统计与分析发现当亲水嵌段链长相同时，囊泡内外表面能的差值是影响囊泡膜结构的主要驱动力，不同亲水嵌段在内外表面的分布总是倾向于增大外内表面能的差距；然而，当亲水嵌段链长不同时，亲水嵌段的构象熵则是决定囊泡膜结构的主要驱动力。

该论文通过 Monte Carlo 模拟研究了目前实验文献报道中所针对的三种影响非对称囊泡膜结构的主要因素，阐明了不同因素对囊泡膜结构的影响规律以及囊泡膜结构形成的主要驱动力。这为有关非对称囊泡的实验研究提供了必要的理论基础，使人们能够更方便地对非对称囊泡的膜结构进行有效调控。

40. Synthesis of mesoporous silica nanoparticle-oxaliplatin conjugates for improved anticancer drug delivery

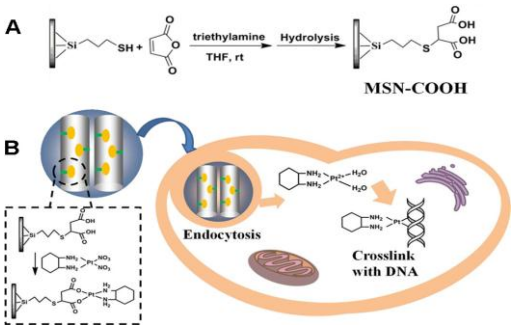
Hongyan He, Haihua Xiao, Huihui Kuang, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*

COLLOID SURFACE B, 117, 75-81, 2014

研究进展：小分子二价铂药是目前最主要的癌症化疗药物，但其严重的肾毒性等毒副作用以及耐药性等问题限制了其进一步临床应用。多种载体如高分子胶束、高分子胶囊、无机粒子等用于铂药的担载与输送以期降低毒性并提高抗癌活性。由于 MSN 具有规整的二维空间结构，较大的比表面积，适合的孔径，在过去的几年里，介孔二氧化硅（MSN）作为药物载体受到广泛关注。设计合理的介孔二氧化硅体系担载二价铂药以降低其毒副作用并提高抗癌活性具有重要的研究意义。

主要内容：通过模板制备以及分步改性合成了带有羧基的介孔二氧化硅 MSN-COOH，

并与奥沙利铂的活性成分螯合得到了介孔二氧化硅—奥沙利铂键合物。考察了介孔硅在担载药物前后的表面变化，测试了药物的担载量，药物的释放率，以及抗癌效果。经过测试发现与单纯的奥沙利铂相比，MSN-Pt 的肾毒性较小；同时在 HepG-2 细胞毒性实验中的 IC_{50} 值较小，提高了抗癌效果。



主要科技创新与学术贡献：本工作首次利用 MSN 担载第三代铂类药物奥沙利铂，克服了二价铂药的肾毒性、反胃、听与消退、抗药性等问题。同时，该体系相比小分子奥沙利铂具有更高的抗癌活性。

国内外影响：本工作首次利用 MSN 担载第三代抗癌药物奥沙利铂，该药物在毒副作用小，却用药量少的情况下可达到普通药物的杀伤效果。另外，介孔硅具有自己独特的优越性，比如低毒，比表面积大等特点，在将来的药物载体方面有很大的应用前景。该药物制作工艺简单，适合大批量生产，可能成为将来抗癌药物研究方向的重点。

41. Ordered fibrillar morphology of donor-acceptor conjugated copolymers at multiple scales via blending with flexible polymers and solvent vapor annealing: insight into photophysics and mechanism

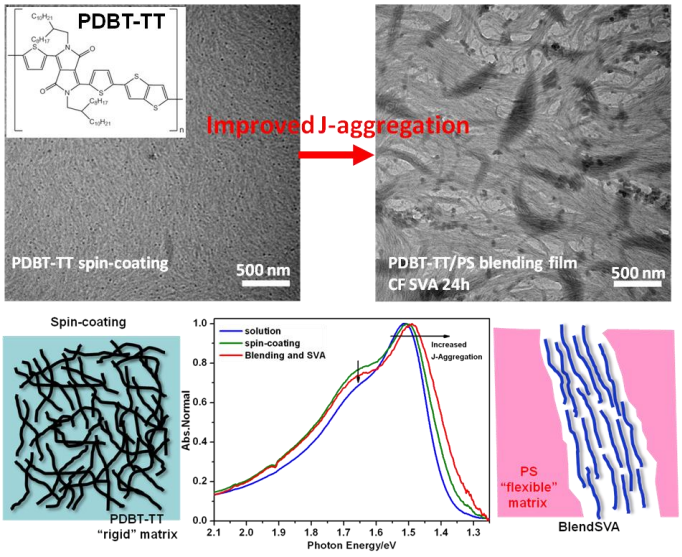
Haiyang Wang, Jiangang Liu, Yaozhuo Xu, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han*

PHYS CHEM CHEM PHYS, 16(4), 1441-1450, 2014

给体-受体材料由于分子内和分子间强烈的给体-受体电子相互作用使得其共轭性相对传统的聚噻吩类共轭聚合物得到显著提高，强烈的链内共轭作用使得分子聚集状态体现能量更加稳定的 J-聚集形式，有利于分子有序性和薄膜结晶性的提高，具有十分优异的电荷传输性能。但是此类分子的强刚性也带来了在溶液中链缠结严重和分子尺寸大运动受限等问题，使得在非热处理条件下溶液成膜形貌的有序性难以提升。为此，在本工作中我们采用了溶剂蒸汽退火，与柔性聚合物共混以及二者结合的方法，通过调节给体-受体聚合物如 PDBT-TT 的部分溶解状态来提高薄膜中的分子有序性。

首先，从形貌角度，经过氯仿溶剂蒸汽退火的纯相薄膜中纤维形貌得到改善同时取向程度

得到提高，但是存在大量晶区碰撞；与 PS13.7k(1/10, w/w)共混后的旋涂薄膜出现了由平行排列的 10 nm 左右宽度纤维组成的束状多级有序结构，并表现出较好的取向性。共混薄膜在经过溶剂蒸汽退火后，束状结构内部的纤维排列的有序程度进一步增加，同时界面更加清晰，说明蒸汽退火的共混薄膜具有最高的形貌有序性。通过 UV-Vis 吸收光谱和 PL 发射光谱，薄膜形貌有序程度的提高对映光物理性质的改善，如红移的光谱吸收峰和荧光发射峰，更大的 Davydov 裂分值以及更多比例的 J-聚集，说明形貌的有序性的提高源于分子 J-聚集强度和含量的提高。通过 Raman 光谱发现，溶剂蒸汽环境或共混单独作用会使分子构象倾向 coil，有利于分子的解缠结和进一步有序重排，也说明 PS13.7k 具有“固体溶剂”的特性。Raman 光谱显示蒸汽退火的共混薄膜的分子平面性相对其余后处理薄膜更高，同时 XRD 结果表明其保持很高的结晶性，说明共混和蒸汽环境的协同作用促进了多级有序形貌和高分子聚集有序性的形成。这归结于 PS13.7k 和 PDBT-TT 相分离形成的分散首先空间为分子有序重构提供了柔性模板，促进刚性链运动的同时抑制分子链的再次缠结，而溶剂蒸汽则通过调整分子构象和改善分子链运动进一步促进分子的有序重排，使分子链沿着热力学更稳定的方式堆砌，即在诱导分子链有序取向堆砌的同时使分子链的 J-聚集强度和含量均得到显著提升。这样，我们得到了一种温和有效的改善给体-受体聚合物聚集有序程度的方法，对此类分子形貌调控具有指导意义。



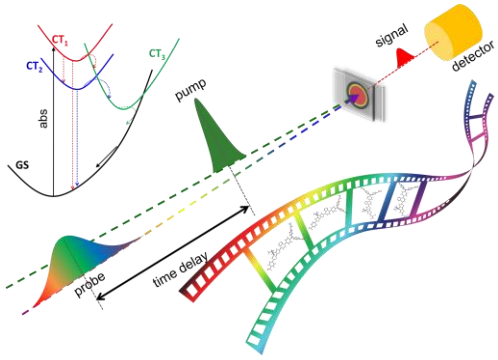
42. Multiple-state interfacial electron injection competes with excited state relaxation and de-excitation to determine external quantum efficiencies of organic dye-sensitized solar cells

Min Zhang, Lin Yang, Cancan Yan, Wentao Ma, Peng Wang*

PHYS CHEM CHEM PHYS, 16(38), 20578-20585, 2014

针对影响染料敏化太阳电池功率转换效率的几个关键界面电荷转移过程，为了实现高性

能有机染料的理性设计，需全面的理解其光电化学界面复杂的激发态演化及多通道电荷转移动力学机制。在本工作中，通过选择两种分别含有苯甲酸和氰基丙烯酸固定基团的三芳胺类有机给受体染料，借助超快光谱测量与理论模拟，我们发现在实际的二氧化钛/染料/电解质界面存在逐步激发态弛豫与多态电子注入。密度泛函理论及含时密度泛函理论计算表明二氧化钛表面的光激发产生的“热”激发态染料分子会通过分子片段间的扭转运动发生显著的多步结构弛豫，最终形成共轭骨架具有醌式结构、更加平面化的平衡构型。更为重要的是，该多步结构弛豫伴随有逐步的激发态能量损失，导致界面存在飞秒到皮秒宽时域、多指数电子注入动力学过程。该研究暗示了未来通过降低 LUMO 能级获得窄能隙染料时需延长染料的激发态寿命，从而有效抑制非电子注入激发态失活。我们还再一次强调了增加二氧化钛表面染料分子层的厚度和延长其空穴与二氧化钛表面的距离是控制二氧化钛中的注入电子与氧化态染料及电解质之间复合的关键。



43. Soft Janus particles: ideal building blocks for template-free fabrication of two-dimensional exotic nanostructures

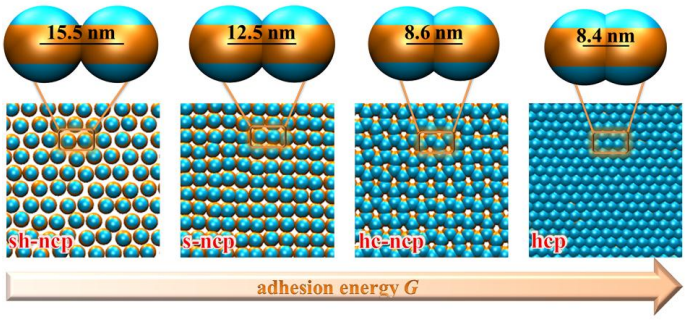
Zhanwei Li, Zhongyuan Lu, Zhaoyan Sun*

SOFT MATTER, 10(30), 5472-5477, 2014

二维有序纳米结构在光学、光子学、传感器、表面修饰等领域都具有非常重要的应用价值。目前，人们已经发展了许多二维有序纳米结构的制备方法，如借助基板或气-液界面的胶体粒子自组装方法以及胶体刻蚀技术等。但是，大多数制备方法都必须借助具有复杂形状和性质的模板或基板来实现。同时，在实验室制备复杂的模板或基板也具有一定的难度。因此，发展一种能够利用简单有效、不借助任何模板的构筑方法来获得各种二维有序纳米结构成为当前材料科学研究的重要挑战之一。

在本研究中，孙昭艳课题组通过合理利用软三嵌段 Janus 粒子的软形变和各向异性特性，为实现非模板法制备各种二维有序纳米结构提出了一种新的思路。他们首先建立了一种有效的、能够反映软三嵌段 Janus 粒子软形变和各向异性特性的介观模拟模型。在他们的模型中，

模拟参数可以通过实验测量来确定，所以该模型能够直接对应具有不同环境条件的实验体系。同时，模型中的软三嵌段 Janus 粒子，在实验中可以通过制备不同的三嵌段 Janus 胶束、三嵌段 Janus 凝胶微粒以及树枝状 Janus 聚合物等来实现。利用该模拟模型，他们研究了两端亲水中间部分疏水的软三嵌段 Janus 粒子的自组装行为，得到了具有六方、四方、蜂巢状非紧密堆积以及六方紧密堆积排列方式的二维有序纳米结构(如下图所示)。而且，合理调控疏水区域比例和疏水强度，这些六方以及四方非紧密堆积二维纳米结构能够闭合形成表面具有六方和四方非紧密堆积排列方式的囊泡结构。

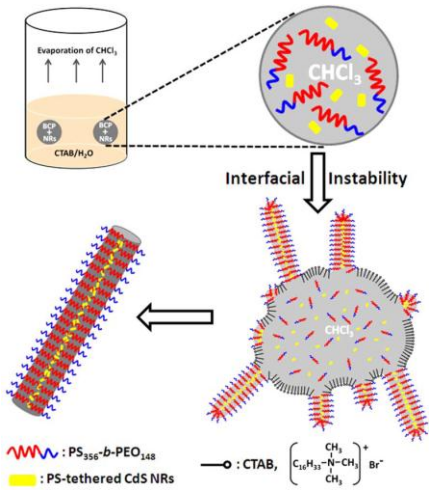


Soft Matter, 2014, 10, 5472-5477.

他们的研究表明，通过软三嵌段 Janus 粒子的自组装可以为获得具有不同排列方式的二维有序纳米结构提供一种全新且简单有效的构筑方法。同时，他们的研究结果为实验上实现非模板法制备各种二维有序纳米结构提供了一定的理论指导。

44. Ultralong cylindrical micelles precisely located with semiconductor nanorods by solvent evaporation-driven self-assembly.
Xiaobo Nie, Jie Cui, Wei Jiang*
SOFT MATTER, 10(40), 8051-9, 2014

由于棒状或蠕虫状胶束具有负载能力强、体内循环时间长等优点，因此制备负载了纳米粒子或药物的棒状胶束以及实现其在药物传输和治疗中的应用具有重要的研究意义。然而，传统的溶液共组装方法（共沉淀）很难实现纳米粒子的高效负载同时获得超长的棒状胶束，以及精确控制纳米粒子在胶束中的位置分布。



Soft Matter, 2014, 10, 8051-8059

为了解决以上问题，本研究致力于开辟新的途径来制备超长、均一的嵌段共聚物/纳米粒子杂化棒状胶束。根据溶剂挥发诱导乳液滴的界面不稳定性实现了硫化镉纳米棒（CdS NRs）和聚苯乙烯-聚氧化乙烯两亲性嵌段共聚物（PS-*b*-PEO）在乳液中的协同共组装，制备得到超长、均一的杂化棒状胶束，并且实现了 CdS NRs 在棒状胶束中心的精确定位和均匀分布（具体方法如上图所示）。研究表明，提高纳米粒子表面配体与聚合物基体的相容性是实现二者协同共组装的前提，表面活性剂的浓度和纳米粒子的重量分数对组装体的形貌和尺寸有重要的影响。纳米粒子的重量分数太高或太低都会导致杂化胶束的不规则性和不均一性。表面活性剂的浓度直接决定了乳液滴的界面稳定性，因此，通过改变表面活性剂的浓度可以有效调控嵌段共聚物/纳米粒子杂化胶束的形貌。其中，杂化棒状胶束具有良好的均一性，其长度最短为 10 微米，CdS NRs 精确定位于棒状胶束中心 14.4%的体积区域。实现纳米粒子在胶束中的精确定位不仅可以提高杂化胶束的有序性、规整性和稳定性，还可以作为基础单元构建高级结构材料或纳米复合材料。

该论文给出的制备杂化棒状胶束的方法克服了其它他方法，如棒状胶束长度短、纳米粒子不能有效进入棒状胶束、制备过程复杂等的缺点。此外，这种方法还可用于金属纳米粒子、磁性纳米粒子等在嵌段共聚物棒状胶束内的有效封装，具有很好的简易性和普适性。

45. [ONN]-type amine pyridine(s) phenolate-based oxovanadium(v) catalysts for ethylene homo- and copolymerization

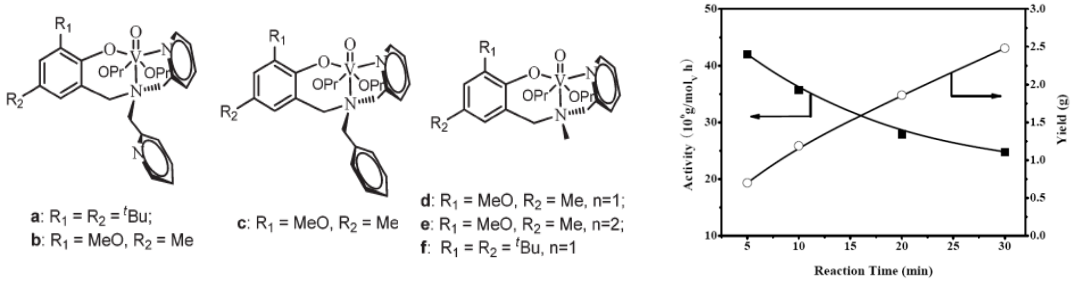
Jiabao Wang, Lingpan Lu, Jingyu Liu, Yuesheng Li*

DALTON T, 43(34), 12926-12934, 2014

近年来，新型非茂烯烃聚合催化剂的设计与合成吸引了世界各地研究者的目光，其中钒催化剂，由于在制备高分子量聚乙烯，间规聚丙烯，乙丙共聚物等方面的优异性能而倍受青

睐。然而，五价钒催化剂在高温下易被还原为低价态而失活的问题使其应用受到了限制。所以，设计合成高温稳定性优异的钒催化剂也就成了本领域之内的研究热点。在这方面，尽管 Gibson，Miyatake 和 Redshaw 等人作出了一定的贡献，但总体来看，可在高温下高效催化烯烃聚合，得到高分子量、窄分布聚合物的催化剂仍然十分有限。

针对这一情况，李悦生课题组设计了一系列新型[O,N, N]配体来稳定催化活性中心，利用它们与 $VO(O^nPr)_3$ 反应合成单酚氧五价氧钒催化剂。这一系列五价氧钒催化剂具有很好的高温稳定性，可高效催化乙烯均聚以及乙烯与降冰片烯的共聚合反应。



催化聚合结果表明，N原子上的侧臂基团以及芳氧基团上的取代基对于催化剂的性能都有着非常重要的影响。以$AlClEt_2$为助催化剂，$Cl_3CCOOEt$为再活性剂，上述催化剂在50 °C下可高效催化剂乙烯聚合，并在30 min时仍保持着较高的活性，显得了优异的高温稳定性。其中，N原子上的取代基为小位阻的甲基时(**d**和**e**)，催化剂的活性可以达到66.2 kg/mmol$_V$ ħ和58.3 kg/mmol$_V$ ħ，在此基础上增大芳氧基团上的取代基R_1和R_2的位阻(**f**)则可在保证高活性的同时，提高所得聚合物的分子量。值得注意的是，当引入降冰片烯作为共单体时，催化共聚反应活性显著高于乙烯均聚活性，且所得聚合物分子量更高，说明降冰片烯不仅可提高聚合反应速率，还可抑制部分链转移反应。这种明显的共单体“正效应”现象鲜有报道。通过调节催化剂的结构和共单体浓度等反应条件，可实现共聚物中降冰片烯插入率在5.26-35.9 之间有效调控。

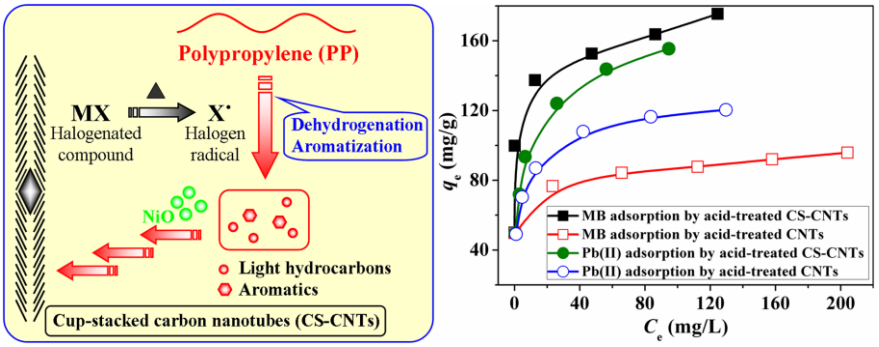
46. Catalytic carbonization of polypropylene into cup-stacked carbon cross mark nanotubes with high performances in adsorption of heavy metallic ions and organic dyes

Jiang Gong, Jingdong Feng, Jie Liu*, Zhiwei Jiang, Xuecheng Chen, Ewa Mijowska, Xin Wen, Tao Tang*

CHEM ENG J, 248, 27-40, 2014

与普通碳纳米管（CNTs）相比，“杯叠”碳纳米管（CS-CNTs）的独特之处在于它的石墨层间排列与轴向存在一定的夹角，从而使得 CS-CNTs 的内外表面存在大量的缺陷。而这些缺陷使得 CS-CNTs 容易引入大量的表面官能团，从而赋予了它在微电子、吸附、不均相催化和

电容器等方面的独特应用。将塑料转化为高附加值的 CS-CNTs 是一种废旧塑料回收再利用的新方法。我们课题组以聚丙烯（PP）为研究对象，利用卤化物（MX）/NiO 组合催化剂，将 PP 转化为高附加值的 CS-CNTs，系统研究了 MX 的含量与种类对 CS-CNTs 的产率和形貌的影响，发现 MX 降解生成的氯自由基可以促使 PP 大分子自由基脱氢和芳构化。MX 添加量较少时，生成大量的小分子碳氢化合物和少量的芳香族化合物。这些降解产物促使 NiO 纳米粒子熔融和重建生成菱形结构的 NiO，接着催化小分子碳氢化合物和芳香族化合物碳化，逐渐生成 CS-CNTs。最后，我们将制备的 CS-CNTs 酸化后用于吸附染料和重金属离子，表现出很好的吸附效果。



(CHEM ENG J 248, 27-40, 2014)

上述工作将 PP 转化成高附加值的 CS-CNTs，一方面提供了制备 CS-CNTs 的新方法，另一方面为将废旧塑料转化成高附加值材料提供了新途径。

47. The crystallographic observation of mesitylene-mesitylene and mesitylene-CH2Cl2-mesitylene adducts trapped in an irregular cavity

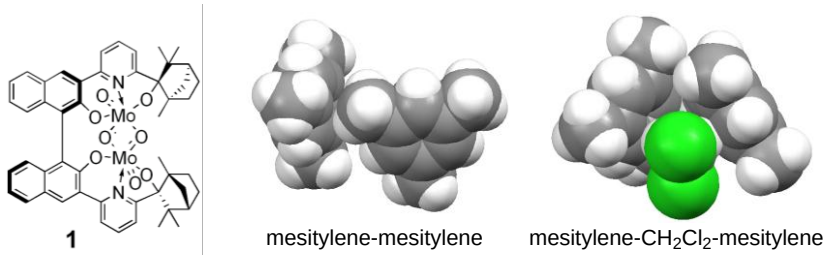
Yu Chen, Li Ma, Zheng Bian*, Rizhe Jin, Chuanqing Kang, Zongjun Li, Xiang Gao, Fushe Han, Xuepeng Qiu, Lianxun Gao

CRYSTENGCOMM, 16(37), 8652-8655 2014

CH/π 作用由于其在分子组装体中的重要作用在科学研究中得到人们越来越大的关注。许多理论计算支持这种作用的存在。包括红外、核磁共振、圆二色及电子光谱等各种光谱技术给 CH/π 作用提供了实验证据。值得注意的是，一个构陷在不规则环境晶体中的通过 sp^3-CH/π 作用形成的溶剂分子加合物可能提供 CH/π 作用最可靠的证据。但是，至今还未被报道。

我们小组合成了一个特别的 Mo(VI)配合物（见下左），这个刚性的配合物分子容易通过一个配合物的 Mo=O 与另一个配合物的吡啶作用堆积，它们之间形成的空隙能构陷溶剂分子。本文报道这个配合物形成的两个晶体和一个胶体。两种通过 sp^3-CH/π 作用形成的溶剂加

合物在不对称环境下首次被直接观察（见下右）。



CrysEngComm, **2014**, *16*, 8652-865

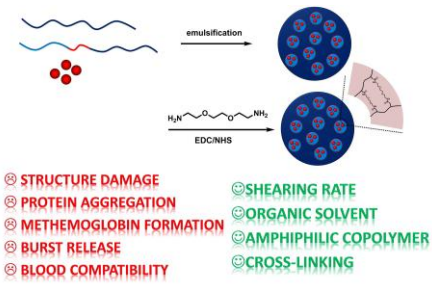
在三甲苯-三甲苯加合物中，一个三甲苯的甲基与另一个三甲苯的苯环作用。在三甲苯-二氯甲烷-三甲苯加合物中，二氯甲烷的两个 C-H 键近似垂直指向两个三甲苯的苯环。两个加合物中，作用的 C-H 键位置在苯环接近边缘的上方。这些观察直接提供了 sp^3-CH/π 作用最有力的证据。

48. Insight into the fabrication of polymeric particle based oxygen carriers

Bin Li, Shasha He, Yanxin Qi, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*

INT J PHARM, 468(1-2), 75-82, 2014

通过 W1/O/W2 双乳液法制备高分子微纳米颗粒包裹蛋白是制备药物载体常见的方法，目前已有多种蛋白多肽类药物微球制剂上市或进入临床试验。蛋白的变性失活和包裹蛋白的突释是高分子微球载体的主要问题。由于蛋白特异的结构性能，目前没有通用的方法实现蛋白的无损包裹，因此如何制备包裹血红蛋白（Hb）的聚合物微球，需要针对 Hb 的结构和活性特点，对乳化参数和材料进行筛选，排除去稳因素。在本工作中，我们首先针对乳化过程高速剪切和油水界面破坏 Hb 结构的问题，调节剪切速率和有机溶剂类型，同时利用圆二色谱和紫外-可见光谱监测 Hb 二级结构和结合气体活性，经过优化可最大限度维持 Hb 活性。进一步我们选择聚己内酯（PCL）和聚乙二醇-聚烯丙基缩水甘油醚（羧基化）-聚己内酯（PECC）两种材料包裹 Hb，考察包裹后颗粒性能的差异。与 PCL 基体相比，PECC 微球具有较低的蛋白吸附、较慢的蛋白泄露和良好的血液相容性，而且可以通过进一步交联减缓蛋白泄露，是一种有潜力的 Hb 包裹材料。此外我们还深入分析了蛋白担载-蛋白吸附-蛋白突释的关系，认为蛋白在微球中的担载，可以分为两相：吸附蛋白位于微球的表面附近，易于扩散到外水相，造成突释现象；而另一部分蛋白被稳定的包裹在微球内部，形成均匀分布的液滴，由于固化的聚合物基体形成扩散屏障，具有较少的泄露。



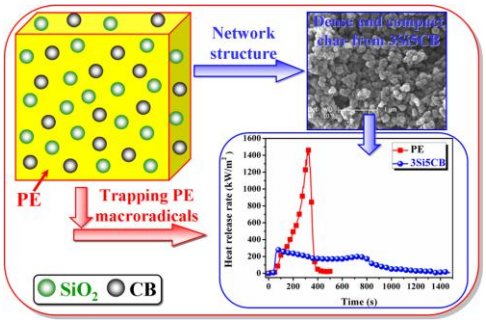
工作创新点主要表现在：（1）将乳化参数筛选作为微球包裹蛋白的先决条件，避免蛋白的“无效”包裹；（2）将多官能化聚乙二醇材料用于微球的制备，兼具生物相容性和多功能性；（3）结合蛋白担载、蛋白吸附和蛋白泄露实验，深入研究了微球担载蛋白的性能，为未来材料结构设计提供了依据。

49. Combination of fumed silica with carbon black for simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene

Jiang Gong, Ran Niu, Nana Tian, Xuecheng Chen, Xin Wen, Jie Liu, Zhaoyan Sun, Ewa Mijowska, Tao Tang*

POLYMER, 55(13), 2998-3007, 2014

当今社会中高分子材料的应用无处不在，极大地丰富并方便了人类的生活，对人类社会文明的发展起到重要的支撑和推动作用。然而大多数高分子材料是易燃、可燃的，燃烧时还会产生浓烟和有毒气体，对人们的生命安全造成危害。最近央视新大楼配楼火灾和上海静安火灾则引起了人们对火灾预防的普遍关注。而近些年来，纳米复合材料由于优异的物理化学性能受到了人们广泛的关注。我们课题组首次发现纳米二氧化硅（SiO_2）/纳米碳黑（CB）可以协同提高线性低密度聚乙烯（LLDPE）的热稳定性、阻燃和力学性能。一方面 SiO_2 和 CB 在 LLDPE 的基体中形成网络结构，从而更有利于生成致密的碳层，起到保护 LLDPE 基体，阻碍热和氧气向基体内部的扩散；另一方面，SiO_2 可以促使 CB 在基体的分散，促进 CB 对 LLDPE 自由基的捕捉以及 LLDPE 大分子自由基的交联，从而显著提高 LLDPE 的热稳定性和阻燃性能。



(POLYMER 55(13), 2998-3007, 2014)

与此同时，SiO_2 和 CB 在 LLDPE 的良好分散，可以促进拉伸过程中应力的传递，从而在提高 LLDPE 的热稳定性和阻燃性能的同时，大幅度提高 LLDPE 的力学性能。

50. Effect of chain composition on the mechanical response of structural gel: A molecular dynamics simulation

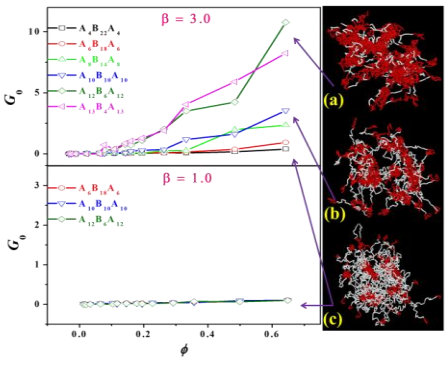
Cuiliu Fu, Xuezhi Jia, Zhaoyan Sun*, Lijia An

POLYMER, 55(17), 4538-4545, 2014

基于在食品加工、药物输运、材料模板等领域中的广泛应用，高分子凝胶受到众多学者的关注。由于其独特的分子构型，遥爪型 ABA 嵌段共聚物已经成为一种形成高分子凝胶的典型材料。然而目前 ABA 嵌段共聚物凝胶的结构与力学性能的关系还不是十分明确。同时，由于很难通过实验手段直接观测嵌段共聚物凝胶的形成过程，因此，发展合适的计算机模拟模型，在微观尺度上跟踪 ABA 嵌段共聚物凝胶的形成规律，探索其形成机制与力学性能的关系显得尤为重要。

孙昭艳课题组发展了一种能够合理描述 ABA 嵌段共聚物的模拟模型，该模型能够有效反映高分子嵌段共聚物的疏溶剂作用，并且模型参数可以与实验参数相对应。利用这一模拟模型，他们研究了多种疏溶剂作用和多种链组成的 ABA 嵌段共聚物凝胶的形成机制及力学响应性，在发现疏溶剂作用强度对凝胶形成机制与力学性能关系影响规律的基础上，进一步研究发现，嵌段共聚物的链组成同样强烈影响所得嵌段共聚物凝胶的形成机制，而且链组成对凝胶形成的影响还依赖嵌段共聚物疏溶剂作用的强度。他们发现在强疏溶剂体系中，不同的链组成使 ABA 嵌段共聚物体系呈现出三种不同的凝胶形成机制，并对应着三种不同的力学响应行为；然而对于弱疏溶剂体系，尽管在很大范围内改变嵌段共聚物的链组成，所得的共聚物凝胶只呈现一种凝胶机制，并且均只具有很弱的力学响应性。

他们的研究表明可以通过改变遥爪型 ABA 嵌段的链组成和疏溶剂作用强度来控制凝胶材料的力学性能，这一结果将为人们调控以及制备具有特定性能的凝胶材料提供一定的理论依据。



Polymer, 2014, 55, 4538-4545.

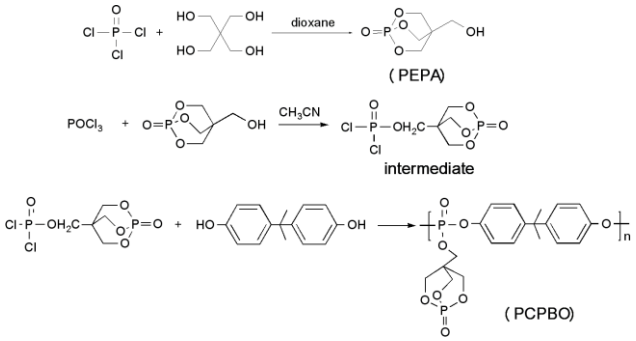
51. Synthesis and characterization of a novel organophosphorus oligomer and its application in improving flame retardancy of epoxy resin

Nana Tian, Jiang Gong, Xin Wen, Kun Yao, Tao Tang*

RSC ADV, 4(34), 17607-17614, 2014

环氧树脂作为一种重要的热固性树脂以其良好的热稳定性和介电性能成为飞速发展的电子工业的基础材料之一，广泛应用于众多领域。然而，易燃性是环氧树脂的最大缺点，对其进行阻燃改性一直是人们致力研究的热点。传统的卤系阻燃剂是目前世界上产量较大的有机阻燃剂之一，但在燃烧时放出大量腐蚀性气体及有毒烟雾，污染环境并对设备和人体造成危害。同时，小分子阻燃剂往往存在与高分子机体之间相容性较差、阻燃效率较低的缺陷。

为了克服阻燃化环氧树脂的上述问题，应对当今无卤阻燃技术的发展趋势，本课题组首次设计合成了一种新型的含磷低聚物型环氧阻燃剂。设计思路是将自身具有良好成炭性和热稳定性的笼状磷酸酯特征结构(PEPA)与阻燃性能优于小分子的芳香基团同时引入到目标化合物中，以期得到一种新型有效的环氧阻燃低聚物(PCPBO)。其具体合成路线如图所示：



*R*SC **A**dvanced, *4*(34), 17607-17614, 2014

研究结果发现，低聚物 PCPBO 的合成原料易得，产率较高(＞90%)，这就为降低生产成本，扩大化生产提供了可能。当添加量为 20 wt%时，EP-51 的 LOI 高达 31.2，可通过 UL94 V-0 级别。同时，热重分析表明在较高温度下，低聚物的加入能够提高最终的残炭量，改善了机体的热性能，对阻燃起到了积极作用。另外，对残炭的结构表征进一步说明低聚物的存在使得燃烧发生了一系列化学反应并最终形成了紧密连续的多孔泡沫炭层。以上结果表明低聚物 PCPBO 是一种新型有效的环氧阻燃剂。

52. Highly active half-sandwich chromium(III) catalysts bearing bis(imino)pyrrole ligands for ethylene (co) polymerization

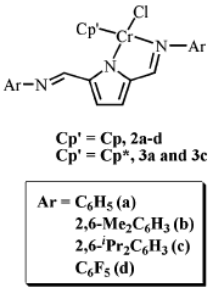
Jingyu Liu, Ping Tao, Yongxia Wang, Yuesheng Li*

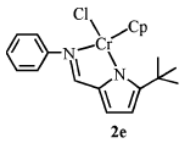
RSC ADV, 4(37), 19433-19439, 2014

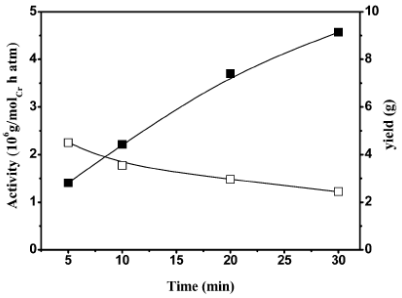
非均相铬催化剂，如硅胶负载化的 Phillips 催化剂和 Union Carbide 催化剂都在聚乙烯材

料的制备方面占有重要的一席之地。然而，由于为非均相催化剂，又有顺磁性的特征，使得这些体系结构不明确，聚合机理也颇具争议。因此，多个研究组开始了对于均相铬催化剂的研究。其中，茂铬催化剂由于具有与 Union Carbide 催化剂类似的活性中心而倍受关注。

多齿氮配体以其易于合成，及结构修饰方便等优势得到了人们的广泛关注。李悦生课题组曾利用吡咯双亚胺配体制备了 V(III)烯烃聚合催化剂，虽然最终作为双齿配体进行配位，但侧臂基团的存在仍使催化剂的高温稳定性有了很大的提高。考虑到 Cr 与 V 的原子半径相近，我们对于吡咯双亚胺配位的单茂铬催化剂的性能很感兴趣。本工作研究了一系列此类配合物的乙烯均聚及乙烯/降冰片烯共聚合性能。







实验结果表明：此类催化剂在烷基铝或者卤化烷基铝的存在下，对乙烯聚合没有活性，而在少量 MAO 的活化下即可高效催化乙烯聚合。在 Al/Cr 比为 250，5 atm 乙烯条件下，催化剂 **2a-c** 表现出很高的活性，得到高分子量聚乙烯，且催化活性在 30 min 时仍可能保持在同一数量级(如上图所示)，显示了较长的催化剂寿命。N-芳基上的大位阻基团有利于稳定催化活性中心，并可抑制链转移反应，得到高分子量的聚乙烯(**2c**, 42.7 kg/mol > **2b**, 32.4 kg/mol > **2a**, 23.6 kg/mol)。与之相比，吡咯单亚胺铬催化剂 **2e** 仅能表现出较低活性，得到低分子量，宽分布的聚乙烯，这更显示出本研究中催化剂的优势。研究还表明，N-芳基基团的电子效应对于催化剂性能的影响相对较小。增大茂环的位阻虽然可以进一步抑制链转移反应，增加所得聚合物的分子量，但也会阻碍单体的插入，使得聚合活性降低。另外，此类催化剂对于乙烯/降冰片烯的共聚合表现出了良好的活性，其中，使用催化剂 **2c** 可以制备降冰片烯插入率为 38.8%的共聚物。

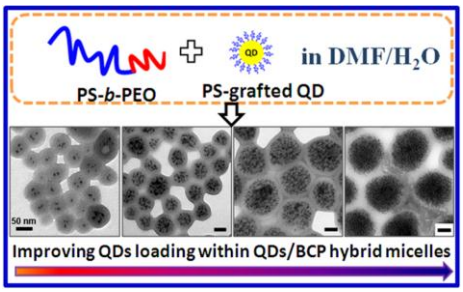
53. Luminous block copolymer-quantum dots hybrids formed by cooperative assembly in a selective solvent

Xiaobo Nie, Wei Jiang*

RSC ADV, 4(38), 19613-19621, 2014

嵌段共聚物在稀溶液中自组装可以得到丰富的形貌，如球形胶束、棒状胶束、囊泡、环

形胶束以及多种复杂结构，通过负载功能性纳米粒子可以赋予嵌段共聚物聚集体新颖的光、电、磁等性能。近年来，嵌段共聚物与纳米粒子共组装制备聚合物纳米杂化材料引起人们的广泛关注。然而，目前仍有许多科学问题亟待解决，包括纳米粒子在嵌段共聚物聚集体内的有效封装、封装数量和位置控制、杂化胶束的形貌遍历性和形貌转变机理等。



RSC Advances, 2014, 4, 19613-19621

本研究通过“共沉淀”的方法使纳米粒子与嵌段共聚物在溶液中共组装，实现了纳米粒子在嵌段共聚物胶束中的有效封装，得到不同形貌的聚集结构。杂化球形胶束具有良好的尺寸单分散性，杂化球形胶束的尺寸以及纳米粒子在胶束中的封装数量可以通过改变纳米粒子的重量分数或嵌段共聚物在共溶剂中的初始浓度予以调控。实验拓宽了纳米粒子与嵌段共聚物有效组装时的重量分数范围（f = 0.25~0.70），纳米粒子在球形胶束中的体积分数可以高达53%，实现了纳米粒子在嵌段共聚物胶束中的高效负载。此外，纳米粒子与嵌段共聚物组装得到一种新颖的 Janus 复合胶束，其一端为不含纳米粒子的囊泡，另一端为包含大量纳米粒子的球体，由于较高界面能的存在，这种 Janus 复合胶束不稳定，容易发生形貌转变，形成均匀封装纳米粒子的球形胶束和 Janus 囊泡。

该论文进一步对嵌段共聚物/纳米粒子杂化胶束的性能做了些初步研究，研究表明杂化胶束具有良好的水溶性、稳定性、低毒性和较高的荧光性能，在荧光标记、生物传感和制备光电子器件等领域具有良好的应用前景。

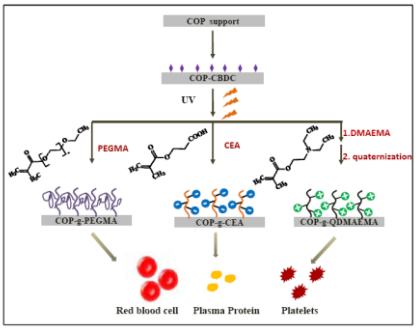
54. Surface modification of cycloolefin polymer via surface-initiated photoiniferter-mediated polymerization for suppressing bioadhesion

Jiao Ma, Shifang Luan*, Jing Jin, Lingjie Song, Shuaishuai Yuan, Wanling Zheng, Jinghua Yin*

RSC ADV, 4(45), 23528-23534, 2014

生物检测平台凭借对目标物快速且高通量的检测得到广泛关注且用于众多领域，如医学检测，药物识别以及环境检测等。由于价格低廉，而且通过改性表面可以得到多种官能团，构建生物检测平台时会选用聚合物如聚碳酸酯（PC），聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），聚苯乙烯（PS）以及环状聚烯烃（COP）。其中，由于材质透明、透紫外光、荧光背景信号以及

折射低，COP 被认为是一种理想的用于生物检测的材料。然而，在对实际样品的检测中，通常需要在血清甚至全血中进行，由于材料自身的疏水性会导致血浆蛋白在表面吸附，引发随后的血小板粘附以及凝血发生，这便会导致识别效率降低，甚至出现假阳性。



RSC Adv, 4: 23528-23534, 2014

为了提高 COP 的血液相容性，我们采用光引发-转移-终止聚合的方法来对 COP 表面进行生物改性。光引发-转移-终止聚合的优势在于反应速率快，反应设备简单，易于工业化，而且相比其他可控聚合，可以实现大范围的单体聚合。因此在本工作中我们实现了在 COP 表面同时接枝三种高分子刷，包括中性的甲基丙烯酸聚乙二醇酯（PEGMA），阳离子的季铵盐（QDMAEMA），阴离子的甲基丙烯酸羧乙酯(CEA)来研究 COP 的血液相容性。通过 ATR-FTIR，XPS 以及水接触角测试对聚合过程进行了证实。生物粘附实验表明，相对于纯 COP 表面，接枝 CEA 的样品表面对牛血清白蛋白（BSA）以及纤维蛋白原（BFg）实现了有效的抑制，同时也有效的抑制了血小板以及红细胞的粘附。本工作表明 CEA 改性后的表面可以有效抑制血液中各主要成分的粘附，因此有望用于生物检测。

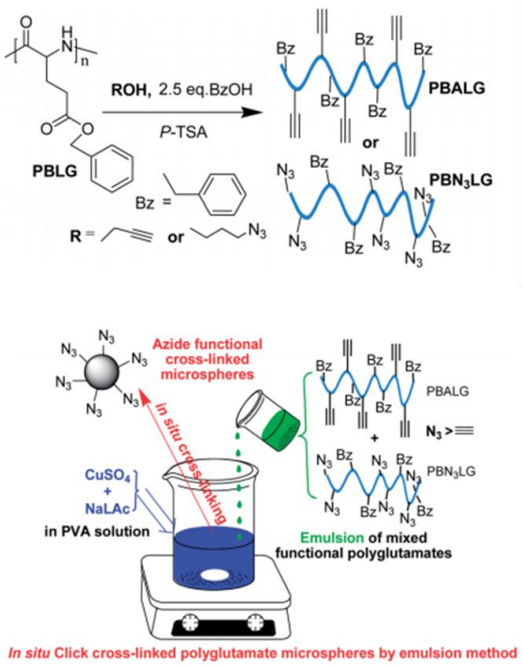
55. Emulsion click microspheres: morphology/shape control by surface cross-linking and a porogen
Jinshan Guo, Dongfang Zhou, Jianqing Hu, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*
RSC ADV, 4(45), 23685-23689, 2014

研究进展：近年来，生物可降解性的高分子微球广泛应用于在药物输送体系，生物分子吸附、捕获、纯化及内毒素的去除。然而，在药物输送体系中，高分子微球始终难以避免初始突释和循环时间短这两大障碍，生物可降解性高分子交联微球因此备受关注。如何能运用简单的合成手段制备出形貌可控，载药量高，药物释放缓慢的可供修饰交联生物可降解的微球成为新的挑战。

主要内容：本文利用叠氮-炔基环加成点击化学反应（CuAAC)）既可原位交联又能生物结合的双重优势，通过调整油相中高分子比例，致孔剂有无及是否添加 $CuSO_4$ 等因素原位乳液点击控制制备了形貌可控的高分子交联微球（iECC-PLG-N_3）。通过对比筛选，将最优的交

联微球作为载药体系，以牛血清作为模型药物考量了载药率，包封率，释放速率，与非交联结构相比，都表现出了很大程度的优越性。

主要科技创新与学术贡献：本文创新性的将点击化学合成手段运用到生物材料的合成中，优化了乳液微球的制备方法。同时，通过交联剂和致孔剂的共同作用得到的乳液交联型可降解性高分子微球在运用于药物输送体系在很多重要方面都表现出了明显的优势：1）可根据载药需要，调整高分子的浓度和铜催化剂的比例来获得不同形貌的微球；2）此新型交联微球较无交联的乳液微球大大提高了载药率同时减弱了初始突释；3）微球表面剩余的叠氮基团可进一步修饰上相应的荧光探针来进行生物成像或定位，为研究细胞内吞及体内分布提供了简单明了的手段。



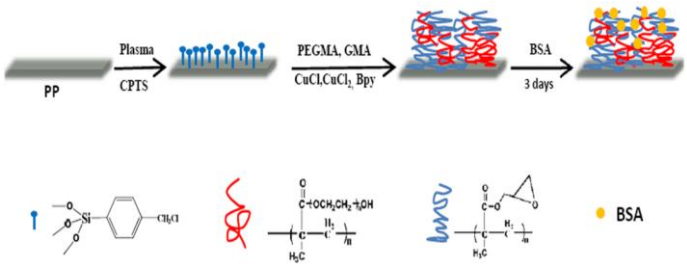
RSC Adv., 4, 23685, 2014

国内外影响：本文将点击聚合方法拓宽到生物材料的合成中，发挥表面交联和表面结合的双重作用，并进一步提供了在乳液制备方法中调控微球形貌的有效手段。可降解乳液交联高分子微球合成简单，结构明确，形貌可控，作为药物输送体系，药物释放无明显突释，为深度研究特定载药体系的药物疗效奠定了基础，且具有一定的指导意义。

56. Improving hemocompatibility of polypropylene via surface-initiated atom transfer radical polymerization for covalently coupling BSA
Chunming Li, Jing Jin*, Jingchuan Liu, Xiaodong Xu, Jinghua Yin*
RSC ADV, 4(47), 24842-24851, 2014

作为血液接触型材料，目前最为突出的问题是血液与高分子生物材料接触后，由于材料表面的影响而产生的吸附和黏附所引发的凝固作用，以及溶血现象。红细胞破裂，血红蛋白逸出称红细胞溶解，简称溶血。溶血是血液存储过程中必须解决的问题之一，如何解决溶血问题目前得到了广泛的关注。目前体外医用材料使用最广泛的是聚氯乙烯，但是它存在一系列的问题，如溶出物超标，增塑剂迁移可能导致致癌，残留单体，后续处理污染环境等问题。因此，关于开发 PVC 替代品得到广泛关注，其中最有希望的就是聚烯烃。聚丙烯（PP）由于化学稳定性好，原料经济，无毒，加工性能优异等一系列的优点，使得其在血液和药物的贮存与输注等医疗器械领域得到了日益广泛的应用。但是当其作为医学材料使用时又存在一定的问题，如不易润湿，分子链无反应活性点，血液相容性差等。

为了改善聚丙烯材料的血液相容性，制备良好血液相容性材料，殷敬华课题组通过 ATRP 的方法在聚丙烯表面共接枝 PEGMA 和 GMA, PEGMA 起到抑制非特异性吸附，提高血液相容性的效果。利用 GMA 的环氧基团来与 BSA 丰富的氨基反应，将 BSA 固定在 PP 膜表面。通过 BSA 的表面覆盖从而降低聚丙烯与血液接触时所引起的溶血现象。具体流程如图所示：



RSC Advances, 4, 24842-24851, 2014

通过 ATR-FTIR 和 XPS 的分析证明了 ATRP 接枝反应的成功以及蛋白质 BSA 的固定。蛋白质吸附和血小板粘附表明接枝后样品的抗凝血性能得到明显改善，并且改性后膜的溶血率大大降低，为制备良好血液相容性聚丙烯提供了可能。

57. Synthesis of cross-linked polymers via multi-component Passerini reaction and their application as efficient photocatalysts

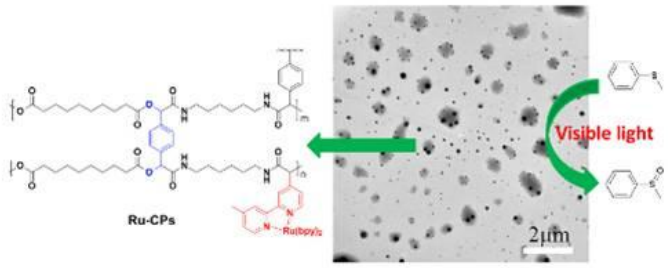
Wenhai Lin, Tingting Sun, Min Zheng, Zhigang Xie*, Yubin Huang, Xiabin Jing

RSC ADV, 4(48), 25114-25117, 2014

用于有机反应的可见光催化剂的发展由于其温和的条件及光能源的丰富性和环保性受到了越来越多的化学家的关注。金属化合物和有机染料作为光催化剂用于有机反应，已经被大量应用。在均相的条件下，这些光催化剂都表现出了高的催化活性和高的选择性。然而，从绿色

环保的角度来讲，合成可回收的非均相的且具有高的可见光催化活性的催化剂，有着迫切的需求。这种可回收的非均相催化剂不仅消除了其他物质对有机产物的污染，而且减少了后续水处理等过程的成本。交联聚合物作为一种新型的多孔的材料，在气体吸附储存和化学传感有着很大的用途。之前我们组也合成了一些内嵌催化单元的交联聚合物用于非均相的催化反应。然后合成交联聚合物往往需要苛刻的实验条件，比如高温高压甚至需要大量的催化剂。

本研究通过多组分 Passerini 反应，使用带有异氰基，醛基、羧基的化合物一锅法制备了内嵌 Ru 化合物的交联聚合物。反应条件：室温、常压、无需气体保护且无需催化剂。据作者所知，用 Passerini 反应制备了交联聚合物之前还没有文献报道过。实验合成的内嵌 Ru 化合物的交联聚合物稳定性高，对硫醚以及苯胺的可见光催化氧化，具有极高的效率以及高的选择性。由于该交联聚合物是非均相催化剂，因此可以通过简单的过滤清洗干燥就能实现催化剂的回收，基本上无催化剂的丢失。而且重复使用，依然保持的较高的催化活性。



通过 TEM、IR、UV-Vis、TGA、^{13}C NMR、ICP 和荧光光谱系统评价了该交联聚合物的结构及其稳定性，证明了 Ru 化合物成功内嵌到交联聚合物的骨架中。而且该交联聚合物作为光催化剂，其对硫醚和苯胺的氧化催化，表现出了极高的活性和选择性。可回收性及重复使用的高的催化活性也得到了实验的证明。

58. Upcycle waste plastics to magnetic carbon materials for dye adsorption from polluted water

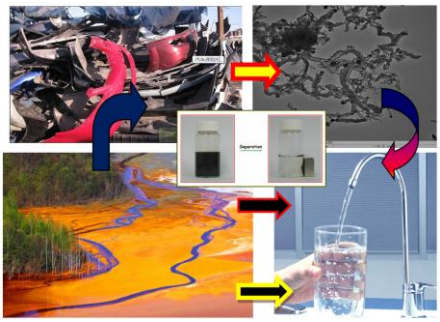
Jingdong Feng, Jiang Gong, Xin Wen, Nana Tian, Xuecheng Chen*, Ewa Mijowskab, Tao Tang*

RSC ADV, 4(51), 26817-26823, 2014

当今社会，塑料极大方便和改善了人类的生存活动，但随之而来的“白色污染”问题却越发严峻。另一方面，水环境的污染，使人类的生存变得岌岌可危。因此，治理“白色污染”和净化水环境成为人类科学研究的关注焦点。

“白色污染”是对难降解的塑料垃圾污染环境的一种形象称谓。塑料垃圾是以聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等高分子化合物制成的各类生活塑料制品使用后被弃置成为固体废物，由于随意乱丢乱扔，难于降解处理，以致造成城市环境严重污染。而工业污水处理主

要是指污水中有机染料和重金属离子等有毒有害物质的去除。由于这些废旧聚合物含有大量碳元素，有望通过碳化变成各种碳材料。如果能将塑料垃圾碳化产物用于工业污水处理，将会大大降低生产成本，变废为宝，这完全符合现今绿色化学的发展要求。



RSC Advances, 4(51), 26817-26823, **2014**

我们课题组以捷达汽车废旧保险杠为原料(主要成分聚丙烯)，利用二茂铁和乙酸钴作为复合催化剂，在高温条件下催化制得磁性碳纳米复合材料。研究表明，该材料对有机染料罗丹明 B 和亚甲基蓝均展现出良好的吸附性能，且吸附后的磁性碳纳米复合材料可通过外加磁场进行分离，并通过有机溶剂(乙醇或丙酮)多次洗涤后可循环使用(有机染料去除率达到 95 %以上)。由此可见，该磁性碳纳米复合材料在污水处理方面具有潜在的应用前景。由于该制备方法操作简便，成本低，有望将其推广到实际的污水处理工艺流程中。因此，本研究工作对环境保护具有重要意义。

59. Enhanced biocompatibility of biostable poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) elastomer via poly(dopamine)-assisted chitosan/hyaluronic acid immobilization

Shuaishuai Yuan, Zhihong Li, Jie Zhao, Shifang Luan*, Jiao Ma, Lingjie Song, Hengchong Shi, Jing Jin, Jinghua Yin*

RSC ADV, 4(59), 31481-31488, 2014

与聚氨酯及硅橡胶弹性体相比，苯乙烯类热塑性弹性体（TPS）具有更为优异的物理机械性能。其中，SIBS 具有耐氧化，不水解等优异的生物稳定性和较低的异物反应，并已作为心脏支架的聚合物药物释放涂层应用于临床。然而，SIBS 的疏水性限制了其在更广泛领域的使用。目前，TPS 植入器械面临两大问题，一是细菌粘附引发的感染；二是亟需提高组织-细胞相容性。表面涂层法可有效改善材料的表面性能，同时不改变其自身固有性能（如机械强度等）。然而，抑制细菌粘附表面同时也会抑制细胞的粘附及增殖。

天然聚合物具有种类丰富，来源广，生物性能多样等优点。将多种天然聚合同时固定于基体表面，可满足不同医疗器械的使用要求。其中，透明质酸（HA）是一种天然聚阴离子粘多糖，它存在于多种组织的细胞外基质中，具有优异的血液相容性，同时能够促进细胞的

生长，分化及增殖。壳聚糖（CS）则是天然聚阳离子多糖，它具有促进细胞粘附及优异的抗菌性能。通过对天然聚合物的筛选，期望获得抑制细菌粘附同时提高材料组织相容性的表面。

为了探索以上问题，我们利用仿贻贝表面改性技术，将 HA 和 CS 固定于聚多巴胺（PDA）改性 SIBS 表面，希望获得具有抑菌和优异组织相容性的表面性能。具体路线如图所示：



RSC Adv., 4,31481–31488, 2014

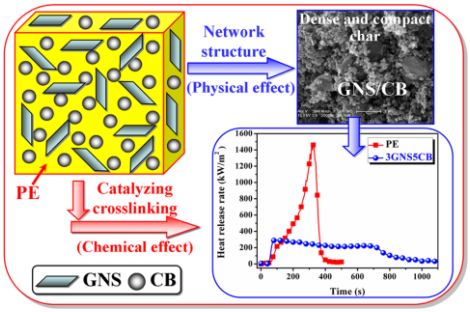
研究结果表明：通过仿贻贝表面改性技术，同时固定 CS 与 HA，可有效抑制细菌在表面的粘附及细菌活性；同时，促进细胞的增殖。结合多种天然聚合物独特的生物性能，将其固定于材料表面可获得独特的生物学特性。此类方法为改善生物材料表面性能，提供了新的思路与途径。

60. Simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene by the combination of graphene with carbon black

Jiang Gong, Ran Niu, Jie Liu, Xuecheng Chen, Xin Wen, Ewa Mijowska, Zhaoyan Sun, Tao Tang*

RSC ADV, 4(64), 33776-33784, 2014

近些年来，纳米复合材料由于优异的物理化学性能受到了人们广泛的关注。纳米粒子的加入可以形成致密的碳层，起到隔热隔氧的作用。一般地，按照形状，纳米粒子可以分为零维、一维和二维。我们课题组首次发现零维的纳米碳黑（CB）与二维的石墨烯（GNS）可以协同提高线性低密度聚乙烯（LLDPE）的热稳定性、阻燃和力学性能。一方面 CB 和 GNS 在 LLDPE 基体中形成网络结构，从而更有利于生成致密的碳层，阻碍热和氧气向基体内部的扩散（物理作用）；另一方面，GNS/CB 捕捉 LLDPE 自由基并且促使其交联（化学作用），从而显著提高 LLDPE 的热稳定性和阻燃性能。



(RSC ADV 4(64), 33776-33784, 2014)

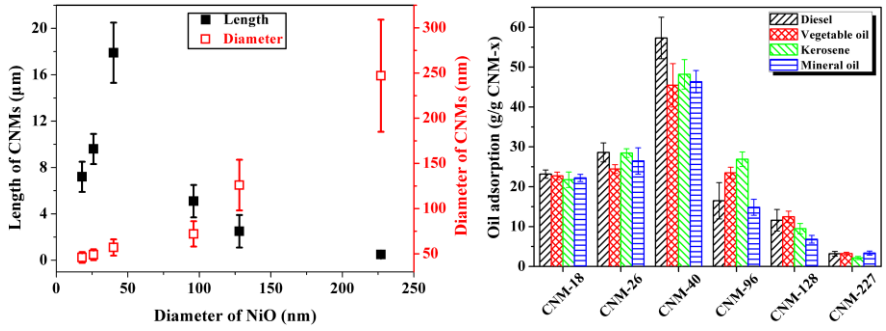
此外，CB 和 GNS 在 LLDPE 的良好分散促使拉伸过程中应力的传递，从而在提高 LLDPE 的热稳定性和阻燃性能的同时，大幅度提高 LLDPE 的力学性能。

61. Striking influence of NiO catalyst diameter on the carbonization of polypropylene into carbon nanomaterials and their high performance in the adsorption of oils

Jiang Gong, Jie Liu*, Xuecheng Chen, Zhiwei Jiang, Xin Wen, Ewa Mijowska, Tao Tang*

RSC ADV, 4(64), 33806-33814, 2014

如何将废旧塑料作为资源进行回收再利用对于实现节能减排有着重要的现实意义。将塑料转化为高附加值碳材料则为废旧塑料回收再利用提供了新方法。我们课题组以聚丙烯（PP）为研究对象，利用 NiO/有机改性蒙脱土（OMMT）组合催化剂，首次系统研究了不同大小的 NiO 催化剂（18-227 纳米）对“杯叠”碳纳米管（CS-CNTs）的产率和形貌的影响。发现随着 NiO 纳米粒子尺寸的增加，CS-CNTs 的产率逐渐降低、直径逐渐增加，而长度先增加后减少；当 NiO 纳米粒子尺寸为 40 纳米时，CS-CNTs 长度最长，表现出“海绵状”的 CS-CNTs。这主要是由于较小尺寸的 NiO 纳米粒子更容易发生熔融和重排，形成菱形结构，从而促使 CS-CNTs 的生长。最后，我们将制备的 CS-CNTs 用于吸附柴油、菜油、煤油和矿物油，发现 40 纳米的 NiO 制备的“海绵状”CS-CNTs 表现出最好的吸附效果和很好的重复使用性能，故而在富集去除油类物质方面有着潜在的应用。



(RSC ADV 4(64), 33806-33814, 2014)

上述工作首次考察了催化剂的大小对于聚合物的碳化反应的影响，为将废旧塑料转化成高附加值材料奠定了基础，也为制备“海绵状”碳材料提供了新途径。

62. Preparation and absorption behavior to organic pollutants of macroporous hydrophobic polyvinyl alcohol-formaldehyde sponges

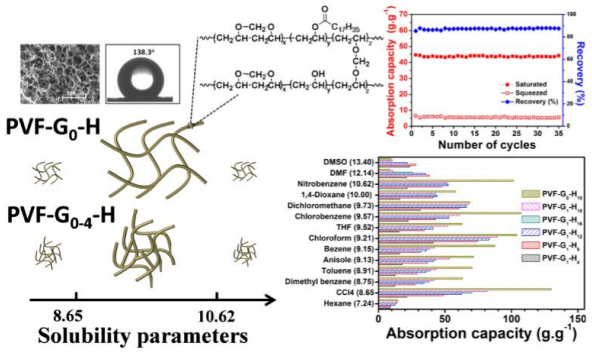
Yanxiong Pan, Chao Peng, Weicai Wang, Kai Shi, Zhi Liu, Xiangling Ji*

RSC ADV, 4(67), 35620-35628, 2014

随着工业的迅速发展，石化产品给人类生活带来了极大的便利的同时，也给我们的生存环境造成了严重的危害。其中有机污染物特别是挥发性有机化合物（VOCs）的大量使用，使其在存储、运输及使用过程中存在泄漏问题，一方面直接对环境造成严重危害，另一方面可能污染水体，因此，及时有效地将这些有机物从水体中除去成为亟待解决的问题。

采用大孔吸收材料实现水体中有机污染物的回收和分离是一种行之有效的方法。本文以聚乙烯醇缩醛基（PVF）多孔材料为基础，采用简易酰化反应得到了新型的疏水亲脂的 PVF 基多孔材料。系统研究了取代反应条件如：交联程度，反应温度，疏水烷基链长度以及原始 PVF 表观密度对样品取代程度、孔道结构、表面性质以及吸收性能的影响。结果表明，不同链长的烷基链都易于引入到 PVF 的网络结构中，所得样品的疏水取代程度介于 32.3-63.3%，且随着烷基链长的增大，反应温度的升高，相应的取代程度增大，而交联程度以及表观密度对取代程度并无明显影响。其表面疏水性随着取代程度的增加以及烷基链长的增大表现出增大的趋势。

有机溶剂的吸收性能表明，不同条件下制备样品对溶度参数介于 7.24-10.62 $(cal\ cm^{-3})^{1/2}$ 的有机溶剂均可在瞬间达到吸收饱和，且饱和吸收量最高可达自身重量的 130 倍，接近或大于目前大多数文献报道值。条件实验结果表明，样品对有机溶剂的吸收性能随着交联剂加入量的增大，烷基连长的增加，反应温度的升高以及初始 PVF 表观密度增大表现出规律性的变化，其吸液性能的差异是由于不同条件下所制备样品交联程度的差异，溶度参数的变化以及样品孔体积的差异造成的。不同条件下得到的样品均显示出良好的重复使用性和高达 90%的溶剂回收率。该材料可望广泛用于有机污染物的吸收和分离。



63. Paclitaxel prodrug nanoparticles combining chemical conjugation and physical entrapment for enhanced antitumor efficacy

Xiuli Hu, Jing Li, Wenhai Lin, Yubin Huang, Xiabin Jing, Zhigang Xie*

RSC ADV, 4(72), 38405-38411, 2014

紫杉醇作为临床上大量使用的一线化疗药，广泛用于乳腺癌、卵巢癌、非小细胞肺癌、头颈部癌、宫颈癌、前列腺癌、转移黑素瘤、结直肠癌、胰(腺) 癌及复发性皮肤硬化症等的治疗。在多年的临床使用中紫杉醇也暴露了很多缺点，主要是 1)紫杉醇的水溶性极低，不到百万分之一; 2) 紫杉醇本身也有一系列的毒副作用，主要表现在骨髓抑制、神经毒性、心血管毒性、肝肾毒性、消化道反应、脱发、过敏等。

为了克服紫杉醇的诸多缺点，人们一直在努力开发紫杉醇的新剂型。目前国内外已经批准临床使用的有紫杉醇/白蛋白键合物、紫杉醇脂质体（商品名“力扑素”，中国）以及紫杉醇/PEG-PLA 胶束（Genexol-PM，韩国）。它们都解决了紫杉醇溶解性差的问题，毒副反应有显著降低，但也有各自的缺点，如白蛋白键合物的蛋白质资源有限，复杂多变，提取工艺复杂，难免免疫原性，脂质体的机械强度和稳定性较差，PEG-PLA 纳米胶束初期暴释等。它们还有一个共同的缺点：载药量不高或不够高，脂质体紫杉醇最低。

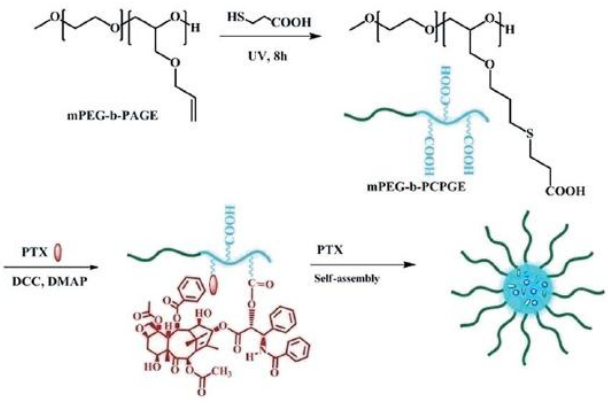


图 紫杉醇键合药的制备及组装

本论文主要是针对紫杉醇存在的这些缺点，将高分子键合药和包裹药结合在一起，利用药物本身来替代传统两亲性嵌段聚合物的疏水段，进一步来包裹小分子药物。不仅大大提高了载药量，还避免了包裹药物和键合药各自的缺点，保证了药物的长期缓释。所采用的材料主体为已被 FDA 批准的聚乙二醇。体内，体外实验表明所制备的紫杉醇纳米药具有很好的疗效。

64. Shaped block copolymer (methoxypoly(ethylene glycol))(2)-b-poly(L-glutamic acid): Preparation, self-assembly, and use as drug carriers

Lixin Yang, Xiuli Hu, Weiqi Wang, Shi Liu, Tingting Sun, Yubin Huang, Xiabin Jing, Zhigang Xie*

RSC ADV, 4(78), 41588-41596, 2014

亲水段为聚乙二醇的两亲性嵌段共聚物可满足紫杉醇、铂类等抗癌小分子药物的担载。所制备出的纳米高分子药物与小分子药物相比，可以延长小分子药物体内的循环时间，降低小分子药物产生的系统毒性，逃避网状内皮系统的捕获，通过被动靶向作用，纳米高分子药物富集在肿瘤部位，最终实现药物的可控释放。在众多的药物载体中，线性或三嵌段两亲性聚合物得到了详尽的研究，其中一些纳米高分子药物已经进入了临床前研究。得益于原子转移自由基、点击化学等聚合方法的进步，杂臂的嵌段共聚物相继的开发出来，这类载体特有的拓扑结构和自组装行为带来了不同于线性载体的载药行为和释放行为。线性的聚乙二醇-聚氨基酸药物载体是目前研究热点，具有如下特点：1）氨基酸易得、种类多；2）氨基酸上的功能基团满足药物化学键合和物理包裹的要求；3）通过脱保护手段，可以获得带有不同荷电状态的聚合物；4）溶解性具有 pH 依赖性；5）特有的聚集行为源于氨基酸的螺旋及二级结构。截止目前，对于 Y 型的聚乙二醇-聚氨基酸类的药物载体研究的很少。

本研究通过异氰酸酯和羟基的偶联反应，设计合成出 Y 型聚乙二醇-聚谷氨酸嵌段共聚物，详细地表征产物的结构特征，研究结构组成对自组装行为的影响规律，在水中可以形成 100nm 左右的胶束，胶束的粒径随氨基酸段的增加而降低(图 1)。胶束的临界胶束浓度在 5×10-3g/L 附近，形成了稳定的胶束，可满足胶束在体内不解离的要求。在此基础上，选择紫杉醇和顺铂作为模型药物，制备出两类纳米高分子药物。体外细胞实验和小鼠体内的抑瘤实验结果表明这两类药物显著地抑制肿瘤细胞及肿瘤的生长。

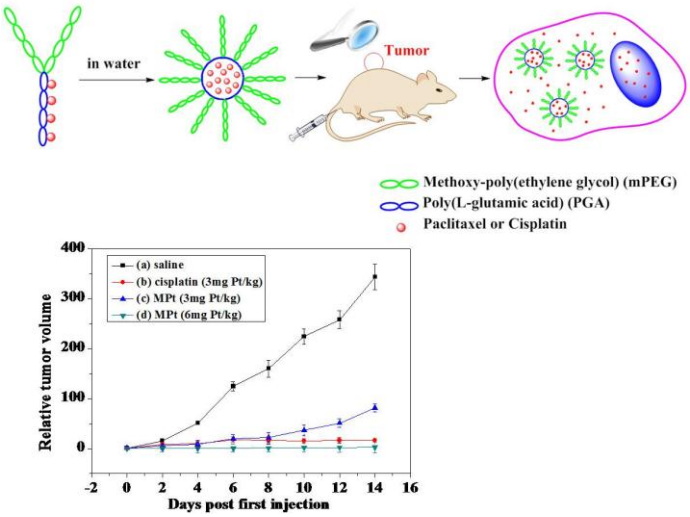


图 Y 型胶束的示意图及肿瘤抑制曲线

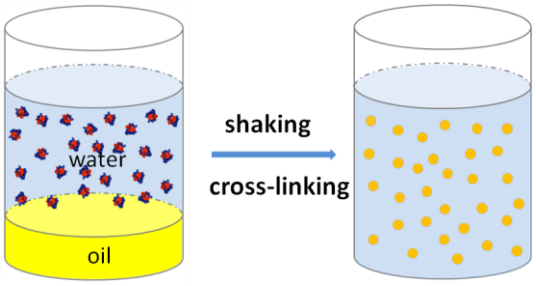
65. Emulsions stabilized by mini cyclic proteins for bioactive compound delivery

Wenyan Xu, Bo Wang, Yuan Lin*, Yuhua Li, Zhaohui Su, Wenjun He, Ninghua Tan*, Qian Wang

RSC ADV, 4(89), 48000-48003, 2014

乳液法被视为一种既经济又有效地用于食品运输、药物包被及化妆品的制备等领域的方法，其可在纳米或微米级尺度下构建多级结构。通常，为了保证乳滴大小的稳定性，会在乳液里添加表面活性剂。然而，大多数的表面活性剂对人体都存在一定的毒性，从而限制了乳液法在实际应用中的发展。蛋白质具有良好的生物相容性，利用蛋白质来稳定液滴从而成为一种有效的方法，然而由于蛋白质本身的特点，如其对溶液pH值、离子强度、有机溶剂、温度的耐受度从而极大地限制了其应用空间。

环肽是一种具有环状结构的蛋白，环蛋白是一类由约 30 个氨基酸残基组成的天然环状多肽分子。环蛋白在分子结构上表现出众多迥异于常见蛋白质和多肽分子的特点，而且对酶水解、低 pH 值、有机溶剂和高温都有很好的耐受性。因此，我们研究了环蛋白溶液与全氟萘烷混合乳液的稳定性并分析了环蛋白溶液的浓度及 pH 对乳液稳定性的影响。利用激光共聚焦显微镜确认了环蛋白可以在油/水界面上发生组装，并阻止液滴发生融合。根据数据分析，我们认为环蛋白以单分子层形式存在于液体界面上。最后，以小鼠成纤维细胞 L929 为模型细胞，我们考察了环蛋白超分子囊泡跨细胞膜转运疏水分子香豆素的能力。结果显示，环蛋白超分子囊泡不仅可以提高香豆素在液体细胞培养基中的分散度，而且可以显著地降低香豆素的细胞毒性。

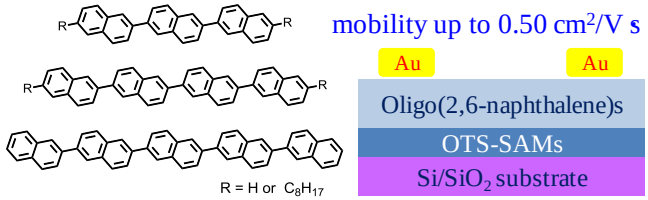


RSC Adv. **2014**, *4*, 48000-48003

这种基于在油水界面组装的方法不仅可以很好地保持蛋白质的性质，同时进一步推进了药物输送新型生物材料的开发，该种方法将在未来的生物领域得到广泛的应用。

66. Synthesis, characterization and semiconducting properties of oligo(2,6-naphthalene)s
Hongkun Tian*, Yagang Chen, Weili Li, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
ORG ELECTRON, 15(6), 1088-1095 , 2014

并苯类化合物（acenes）是一类被广泛研究的有机半导体，包括蒽、并四苯、并五苯和并六苯。研究发现由于较长的 acenes 具有较小的重组能和较大的分子间转移积分，所以表现出较高的场效应迁移率。但是随着 acenes 类分子长度的增加，能隙减小，HOMO 能级升高，导致化合物对光和氧气的耐受性变差。将小的 acenes 齐聚物化是另外一种拓展共轭，增强分子间电子云重叠，获得高迁移率有机半导体分子的设计策略。萘是最小的 acene，采用飞行时间（TOF）方法测得萘单晶在 10K 下的迁移率高达 400 cm^2/V s，并表现出带状传输的特征。此外，萘常被用来构建高迁移率有机半导体。然而，齐聚（2,6-萘）（nNs）作为有机半导体并未被系统地研究过。因此，我们合成了系列齐聚萘（如下图所示），重复单元数目为 3-5，详细研究了它们的热性能、光物理性质、电化学行为和电荷传输性质。



除了 **DO-4N** 在 331 ºC 分解，其余的齐聚萘的分解温度高于 350 ºC，表现出好的热稳定性。对于 **4N** 和 **DO-4N**，仅观察到一个相转变，对应于熔化。**DO-3N** 和 **5N** 表现多个相转变行为。随着重复单元数目的增加，齐聚物薄膜的吸收光谱在长波长处发生红移，表明分子的共轭长度增加。利用循环伏安法测算了这些齐聚物的 HOMO 能级，由 **3N** 的-5.96 eV，**4N** 的-5.91 eV，逐渐增大到 **5N** 的-5.85 eV。烷基基团对吸收光谱和电化学行为的影响较小。采用

真空蒸镀方法，**4N，5N，DO-3N 和 DO-4N** 能够形成高度有序的薄膜，并且在薄膜中分子以长轴垂直于基底方式摆列。烷基链的引入能够提高薄膜的有序性，进而提高分子间的电荷传输能力。在这些齐聚物中，**DO-3N** 具有最高的迁移率，达到 0.5 cm^2/V s。

67. Efficient solution-processed blue phosphorescent organic light-emitting diodes with halogen-free solvent to optimize the emissive layer morphology

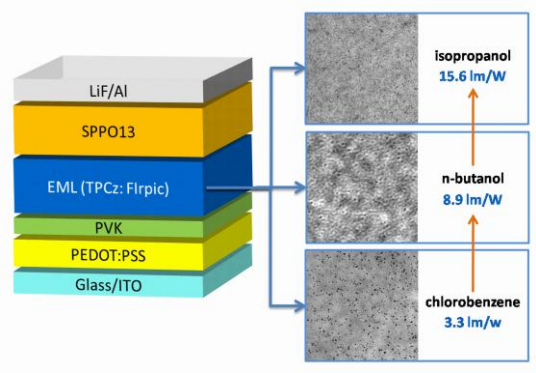
Lihui Liu, Xuejing Liu, Keqi Wu, Junqiao Ding, Baohua Zhang*, Zhiyuan Xie*, Lixiang Wang

ORG ELECTRON, 15(7), 1401-1406, 2014

溶液加工型的有机发光二极管（OLEDs）具有器件结构简单、方便大面积制备、能与喷墨打印的廉价加工工艺兼容等技术优势，成为目前广泛研究的热点领域。截止目前，RGB 三基色型和白光型溶液法 OLEDs 均取得了显著进展。然而，器件结构设计的思路基本仅考虑各组分本征属性的搭配，例如 HOMO/LUMO 能级、单三线态能级位置等。对多组分的湿法加工薄膜相容性和相分离抑制的考虑没有得到足够重视。此外，如何结合实际器件制备工艺的要求，采用环境友好型溶剂制备湿法 OLEDs，当前鲜有报道。

这项工作中，我们对研究较少的蓝磷光湿法加工 OLEDs 的发光层形态控制予以了详细研究。有别于常规材料体系，我们选择具有良好醇溶性的小分子高三线态主体 TPCz 和浅蓝光磷光染料 FIrpic 配对，力图制备高性能的醇溶剂加工的蓝磷光器件。通过对比常规氯代溶剂氯苯、正丁醇和异丙醇、研究发现采用醇类溶剂，不仅能有效抑制多组分间的相分离，而且薄膜的致密度得到有效改进，甚至与同比蒸镀型薄膜的致密度相当。表现在器件行为上，一方面由于相分离行为得到有效抑制，TPCz 掺杂 FIrpic 薄膜的 PL 光谱体现出有效的能量转移行为。另一方面，采用醇类溶剂的发光层共混薄膜电子和空穴电流的平衡性较之采用氯苯溶剂的发光层薄膜有更好的表现。最终无卤素原子溶剂的器件最大发光效率达到 22.3 cd/A, 15.6lm/W。这一结果比同比氯苯为溶剂的器件电流效率，功率效率分别提升 2.9 倍和 3.7 倍。

该项工作的意义在于提供了一种采用环境友好溶剂制备高效溶液法蓝磷光器件的解决方案。这一研究成果对未来大面积溶剂加工型 OLEDs 的制备提供了很好的思路。



Organic Electronics 15, 1401-1406, **2014**

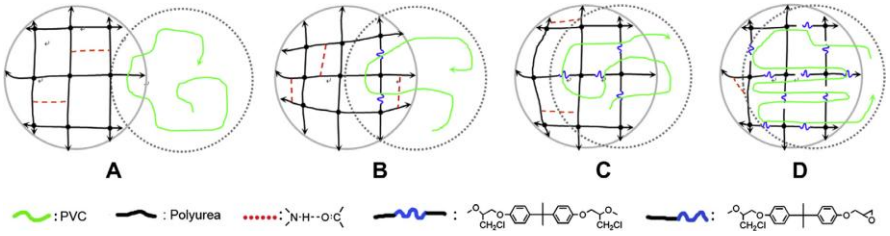
68. Rigid cross-linked PVC foams with high shear properties: The relationship between mechanical properties and chemical structure of the matrix

Zhiwei Jiang, Kun Yao, Zhonghui Du, Jian Xue, Tao Tang*, Wenbin Liu

COMPOS SCI TECHNOL, 97, 74-80, 2014

聚氯乙烯（PVC）硬质交联泡沫具有良好的综合性能，在风电和船舶领域具有广泛的应用。目前的泡沫主要通过酸酐和异氰酸酯在水存在下反应获得交联网络来提高树脂基体的刚性，但是这种高刚性的网络会造成材料韧性的降低，而泡沫的韧性将赋予其制备的夹芯复合材料良好的破坏修复能力，所以在保证材料刚性的同时提高其韧性是 PVC 交联泡沫研究的一个重要方向。

为了使 PVC 交联泡沫提高其韧性的同时保持刚性，我们课题组通过深入研究 PVC 发泡过程中的化学反应及交联结构，提出了环氧树脂改性异氰酸酯交联 PVC 结构泡沫的思路，分析了环氧树脂的加入对交联网络化学结构的影响，采用模型反应证明了环氧树脂是通过脲基甲酸酯连接到聚合物网络中，并且发现环氧树脂改性剂用量也直接影响到树脂基体的交联网络，导致树脂基体中的互穿网络结构的变化，最终对材料的性能产生影响，示意图如下：



Composite Science and Technology, 97, 74–80, **2014**

实验结果表明： 环氧树脂的添加量在 2%时，65kg/m^3 泡沫的拉伸强度和压缩强度提高了 5%左右，极限剪切强度和剪切模量分别提高了 32%和 35%，，剪切失效变形也提高了 52%，材料受到剪切破坏时的能量吸收是改性前的 1.8 倍，表现出良好的综合性能。

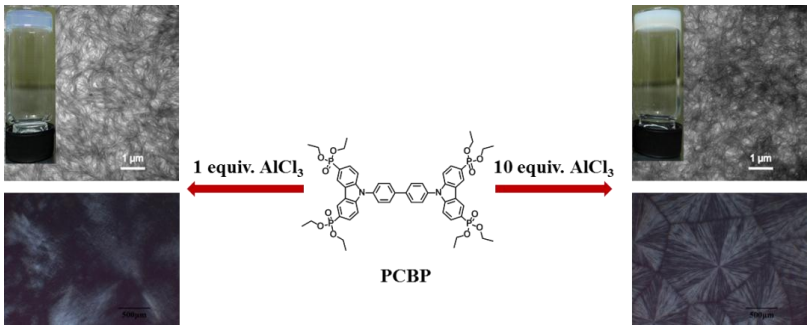
69. Supramolecular metallogels with complex of phosphonate substituted carbazole derivative and aluminum(III) ion as gelator

Zicheng Ding, Bo Chen, Junqiao Ding, Lixiang Wang, Yanchun Han*

J COLLOID INTERF SCI, 425, 102-109, 2014

有机共轭分子的聚集态结构对其光电性质有着重要影响，含 π-共轭单元的凝胶因子在形成凝胶纤维后，其分子堆积有序性增加，通常伴随材料的迁移率提高、发光颜色变化等光电性能的改变，因而研究共轭分子的超分子凝胶化行为，对制备具有不同光电特性的超分子聚集体结构具有重要意义。咔唑基团具有良好的荧光特性和空穴传输特性，在有机光电子领域有着广泛的应用，目前，利用咔唑基团间的 π-π 作用与氢键、范德华力相结合，来构建超分子凝胶已有广泛研究，但通过咔唑基团间的 π-π 作用与金属配位作用来构建超分子金属凝胶确尚未见报道。

在本工作中，我们通过对咔唑共轭分子进行端基修饰，引入极性的富电子的磷脂单元，与缺电子的 Al(III)配位形成有机-金属复合物，在质子性溶剂中构建了超分子金属凝胶。我们选择了膦酸二乙酯取代的一代咔唑共轭树枝状分子 PCBP，与无机小分子 AlCl3 作用，发现两者可在醇溶剂中形成可逆的超分子凝胶，经谱学表征发现，其凝胶化主要驱动力为膦酸酯中 P=O 和 Al(III)之间的配位作用以及咔唑树枝状分子之间的 π-π 作用，而醇溶剂则提供氧原子帮助质子转移，与复合物组分发生相互作用，参与凝胶化过程。PCBP-AlCl3 复合物在醇中的聚集状态受组分比例影响：当 PCBP-AlCl3 比例为 2:1(n/n)或更低 Al(III)含量时，体系为溶液状态；当 PCBP-AlCl3 比例为 1:50(n/n)或更高 Al(III)含量时，体系中出现沉淀；只有两组分比例介于 4:3 和 1:20 之间时，体系才保持为凝胶态。在凝胶内部，复合物形成三维纳米纤维网络，随 Al(III)含量增加，纳米纤维逐渐变细变短，堆积更为紧密，使凝胶稳定性增加，透光性变差。XRD 图谱显示纳米纤维内部为 0.82 nm 的层状结构。而在薄膜态，随 AlCl3 含量增加，无机物的聚集结晶逐渐明显，会抑制凝胶纤维的形成，在外观上表现为纤维薄膜向球晶的转变。



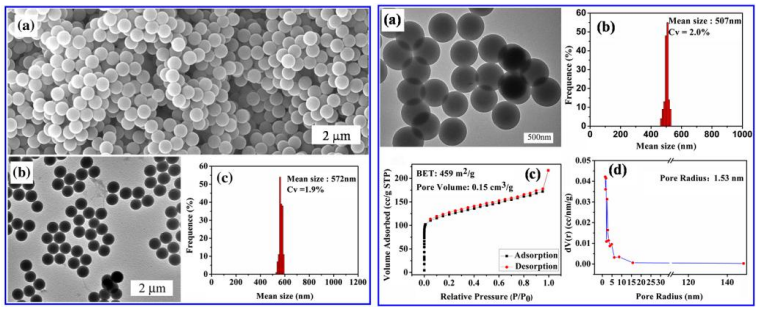
70. A facile method of synthesizing uniform resin colloidal and microporous carbon spheres with high nitrogen content

Jingchuan Song, Zhongyuan Lu, Zhaoyan Sun*

J COLLOID INTERF SCI, 431, 132-138, 2014

在材料科学及凝聚态物理领域，胶体粒子一直是人们研究的热点。其中碳胶体球因其在催化、药物输送、细胞成像、吸附和电化学等领域具有巨大的应用价值近些年来得到人们的广泛研究。目前科研工作者们已提出多种碳胶体球的合成方法，但因其过程的复杂性、合成过程高污染性或胶体粒子的分散性差等诸多缺点在一定程度上限制了其广泛应用。

为了探寻新型高效绿色的碳胶体粒子的合成方法，孙昭艳课题组以树脂为前驱体提出了一种新型的绿色催化体系，发展了一套高效的碳胶体粒子合成方法。通过合理地调节体系组分的比例及催化剂的含量，他们系统地研究了粒子大小及形貌变化。他们的研究工作详细给出了粒径与溶剂组成比及前驱体浓度的对应关系。最后，通过碳化实验，获得了稳定的碳胶体球（如下图所示）。



J COLLOID INTERF SCI, 2014, 431, 132-138.

他们的研究结果表明新型绿色催化体系可以有效地控制球形粒子的形成，其合成方法高效环保。通过简单地改变体系的组成，可以有效地控制粒子的大小范围在 300-850nm 内，同时所获得的球形粒子具有较高的单分散性。这为胶体粒子的理论研究提供了一定的实验保障。通过碳化作用后，得到的碳胶体粒子具有较高的比表面积。此外，通过元素分析表明，最终的碳胶体粒子具有较高的氮元素含量，这使得用该种方法合成出的高氮含量碳球可以在燃料电池、吸附、催化及医药方面具有较好的应用价值料。除此之外，他们提出的合成方法有效地克服了传统方法高污染、高成本、粒子尺寸不均匀及氮含量少等缺点，对碳材料合成及应用具有一定的参考意义，同时也为胶体粒子的凝聚态理论研究打下了一定的实验基础。

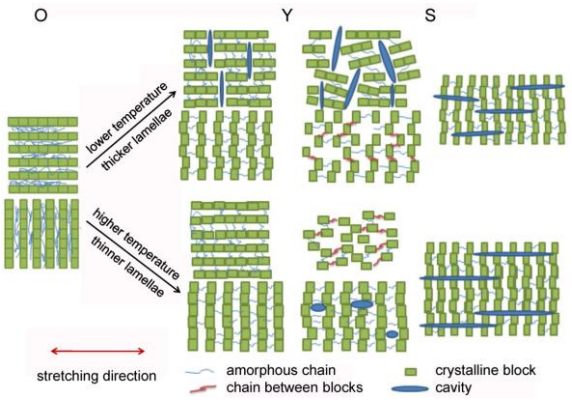
71. Lamellar thickness and stretching temperature dependency of cavitation in semicrystalline polymers

Yaotao Wang, Zhiyong Jiang, Lianlian Fu, Ying Lu, Yongfeng Men*

PLOS ONE, 9(5), e97234, 2014

通常来讲，结晶高分子材料在拉伸作用下会发生两种基本的形变模式：塑性流动和空洞化。关于塑性流动，普遍认为存在滑移机理和应力诱导熔融-重结晶两种观点。空洞化的宏观表现为应力发白现象，但是其形成机理缺乏系统的研究。因此，我们选取等规聚 1-丁烯作为研究对象，研究空洞化及其与塑性流动之间的关系。

聚 1-丁烯的应力发白现象具有独特的温度依赖性，拉伸温度范围从室温至熔点以下，随着温度升高，应力发白程度先减弱，达到最小值之后，进而逐渐增强。高温拉伸时，发生增强的应变硬化现象。通过精确控制片晶厚度和拉伸温度等参数，我们利用同步辐射超小角 X 射线散射和广角 X 射线衍射，发现聚 1-丁烯存在三种空洞化模式。对于淬火的样品，具有最薄的片晶厚度，在任何拉伸温度时都不发生应力发白，定义为“no cavitation”；对于片晶较厚的样品在低温拉伸和片晶最厚的样品在任何温度拉伸，盘状的空洞在屈服点之前出现，产生于法线方向垂直于的拉伸方向的片晶之间，应变硬化之后，空洞发生逐渐转向至拉伸方向，定义为“cavitation with reorientation”；对于片晶较厚的样品在高温拉伸，椭圆状的空洞在屈服点之后出现，产生于法线方向平行于的拉伸方向的片晶之间，始终沿着拉伸方向，不发生重新取向，定义为“cavitation without reorientation”。



PLoS ONE, 9(5), e97234, **2014**

72. Using interlayer step-wise triplet transfer to achieve an efficient white organic light-emitting diode with high color-stability

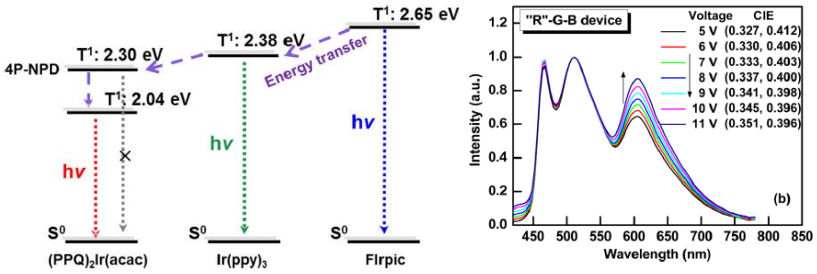
Qi Wang, Dongge Ma*, Karl Leo, Junqiao Ding, Lixiang Wang, Qiquan Qiao, Huiping Jia, Bruce E. Gnade

APPL PHYS LETT, 104(19), 193303, 2014

在白光 OLED 中，通常用磷光材料来实现对激子的最大化利用，进而实现高效率的白光发射。但是在高电压下，三重态密度变大，三重态-三重态湮灭严重降低了磷光白光 OLED 的效率。此外，由于各发光单元的发光机理不同，磷光白光 OLED 的光谱稳定性通常较差。因此，如何同时获得高效率和稳定光谱成为磷光白光 OLED 研究领域的热点之一。

此前的研究发现，能量传递发光机理可实现较稳定的光谱，而载流子捕获发光机理会造成光谱变化。本文设计了一种具有三发光层的磷光白光 OLED 结构，红、绿、蓝每个发光层各采用一种磷光发光染料，通过调节客体和主体材料的能级匹配，实现三重态能量按照“蓝

色磷光染料-绿色磷光染料-红色磷光染料主体-红色磷光染料”（BG-GG-RH-RG）的路线传递。这种发光层间步进式能量传递具有如下优点：第一，充分利用了激子，减小了能量损失；第二，使能量传递成为白光发射的主要发光机理，进而获得稳定的光谱。实验结果表明，采用该结构的白光器件最大外量子效率和功率效率分别达到了 21.1%和 37.5 lm/W。特别是，这种磷光白光器件的光谱十分稳定，工作电压从 5 V 变到 11 V 时，色坐标 CIE 仅仅变化了（±0.0030, ±0.0015）。这种器件结构设计为制备高效率和高光谱稳定性的磷光白光 OLED 提供了新途径。



APPL PHYS LETT, 104(19), 193303, 2014

73. A white organic light-emitting diode with ultra-high color rendering index, high efficiency, and extremely low efficiency roll-off

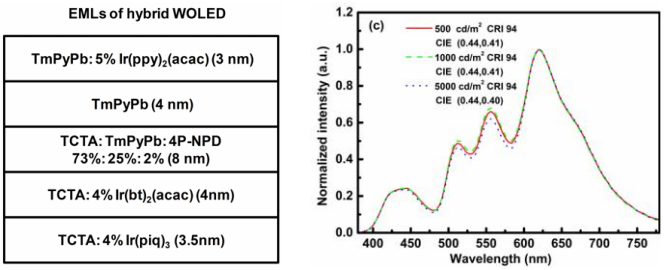
Ning Sun, Yongbiao Zhao, Fangchao Zhao, Yonghua Chen, Dezhi Yang, Jiangshan Chen, Dongge Ma*

APPL PHYS LETT, 105(1), 013303, 2014

显色指数 CRI 是用来定义当一个物体在被某种光源照射时所呈现出的本质颜色的指标，它是用来评价一个人造光源所发出光的质量的重要依据。CRI 越高，人眼所感知的色彩真实度就越高。对于一些特殊场所如医院手术室、博物馆、摄影工作室、艺术画廊等，照明光源的 CRI 需要大于 90。目前，报道的 CRI 大于 90 的混合型白光 OLED 还比较少，因此开发高 CRI 混合型白光 OLED 十分必要。

本文设计了一种具有四色发光的混合型白光 OLED，如下图所示，用 $Ir(ppy)_2(acac)$掺杂电子传输型主体 TmPyPb 作为绿光磷光发光层，$Ir(bt)_2(acac)$和 $Ir(piq)_3$ 掺杂空穴传输型主体 TCTA 分别作为橙光和红光磷光发光层，仍然用 4P-NPB 掺杂 TCTA:TmPyPB 作为蓝光荧光发光层，在蓝光层和绿光层之间加入 4nm 厚的 TmPyPb 作为间隔层。在这个器件中，激子的主复合区位于蓝光发光层，且三线态能量可以从蓝光层依次传递到橙光层和红光层。该器件的最大外量子效率、电流效率和功率效率分别为 14.3%、26.1 cd/A 和 26.2 lm/W，即使在亮度 1000 cd/m^2 时，效率仍然保持在 14.2%、26.0 cd/A 和 21.9 lm/W。特别是，它的光谱十分稳定，CIE 为（0.44，0.41），CRI 高达 94。这种高效率高 CRI 的混合型白光 OLED 可应用于

手术室、博物馆、摄影室、艺术画廊等特殊场所。



APPL PHYS LETT, 105(1), 013303, 2014

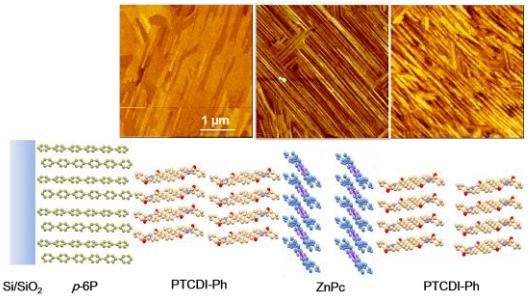
74. Alternate heteroepitaxial growth of highly oriented organic multi layer films

Zi Wang, Hao Chang, Tong Wang, Haibo Wang, Donghang Yan*

J PHYS CHEM B, 118(15), 4212-4219, 2014

有机半导体异质结被广泛应用于有机场效应晶体管，有机光伏电池以及有机发光二极管等光电器件中，其薄膜的有序性和结晶性以及界面粗糙程度对于有机异质结的电子结构和电荷传输特性都有重要影响，因此高质量的有机半导体异质结薄膜对于提升上述器件性能具有重要意义。但是目前对于有机半导体，要得到高度有序、界面平滑的多层晶态异质薄膜仍是一个巨大挑战，主要原因在于：1）有机半导体薄膜生长的复杂性使得有机分子之间的交替异质外延难以实现；2）在少数具备异质外延特点的体系中，所选材料为同类结构的分子，因此难以对有机材料的异质外延进行进一步研究。

为构建高质量的有机半导体异质薄膜，并对有机薄膜的异质外延生长规律进行探索，闫东航研究组选用了分子结构差异较大的一种平面酞菁分子酞菁锌（ZnPc）和一种苝类衍生物分子（PTCDI-Ph）为主体材料构建多层交替有机异质薄膜。利用弱外延生长技术，首先获得一种材料高度有序、表面平滑的晶态薄膜；在此薄膜上生长另一种材料，为第二层薄膜；最后再生长第一层材料为第三层薄膜。通过改变两种材料的生长顺序得到两种结构的异质结薄膜，通过对薄膜质量和晶体结构的对比，得出影响有机异质外延的因素。研究发现，当第一层薄膜生长 PTCDI-Ph 时，所得到的异质外延薄膜质量更好，其表面形貌和薄膜结构如下：



Journal of Physical Chemistry B, 118(15), 4212-4219**(2014)**

薄膜形貌和结构表征证明：这种交替异质外延薄膜可以在几个微米范围内保持单一取向，每层薄膜厚度达到 5 nm 以上时，界面的粗糙水平仍可以保证在一个分子层水平；在每个界面上，上下两层分子之间均具有晶格匹配的关系；因此利用弱外延实现了不同有机分子的交替异质外延生长。

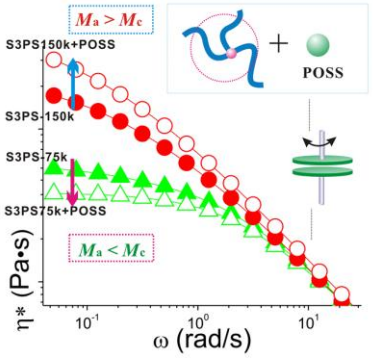
通过不同结构的异质外延薄膜质量和晶体结构对比发现，有机薄膜本征生长规律的相似程度，有机薄膜的厚度变化带来的相转变以及有机薄膜的软物质特性是实现有机异质外延生长的重要影响因素。

75. Dependence of melt behavior of star polystyrene/POSS composites on the molecular weight of arm chains

Haiying Tan Jun Zheng, Donghua Xu, Dong Wan, Jian Qiu, Tao Tang*

J PHYS CHEM B, 118(19), 5229-5239, 2014

目前，聚合物/纳米粒子复合体系研究基本限于线性聚合物体系。从基础研究方面考虑，当聚合物分子链为非线性拓扑结构时会给纳米复合体系带来什么影响还是未知的问题。我们课题组发现，星形聚苯乙烯与 POSS 共混复合时，在不同的分子量范围表现出不同的熔体粘度变化现象：在低分子量（$M_a < M_c$）的星形聚苯乙烯中引入少量 POSS 可以降低聚合物基体的黏度；而在较高分子量时（$M_a > M_c$）加入 POSS 则增加聚合物基体的黏度。为了研究星形聚苯乙烯/POSS 体系熔体粘度变化的机理，对体系进行了系统的流变学研究，包括：小振幅剪切实验、稳态剪切实验、时温等效叠加、松弛时间谱的计算。实验结果表明在星形聚苯乙烯中引入 POSS 之后体系满足时温等效，满足 Cox-Merz 定律。经过研究发现，由于星形聚苯乙烯的拓扑结构导致中心区域具有排斥效应，使纳米粒子在聚合物基体中进行选择性分散，改变了聚合物链的松弛行为，从而导致星形聚苯乙烯/POSS 出现了不同于线形聚苯乙烯/纳米粒子复合材料的熔体粘度变化的现象。



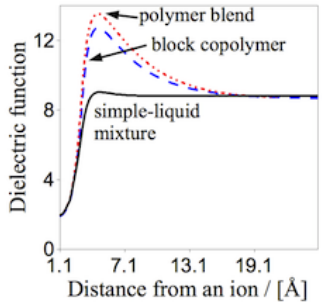
76. Ion solvation in polymer blends and block copolymer melts: Effects of chain length and connectivity on the reorganization of dipoles

Issei Nakamura*

J PHYS CHEM B, 118(21), 5787-5796, 2014

Ion solvation in liquid mixtures has been a longstanding issue in electrochemistry. Of considerable attention in recent decades are ion-containing polymers have attracted because of their applications in electrochemical devices.

In this regular article, we developed a new dipolar self-consistent field theory that accounts for the molecular polarization in polymer blends and block copolymers. A key finding in this study is that the dielectric function for polymer mixtures spatially varies over nanometer scales in contrast to angstrom scales for simple liquid mixtures (see the figure below). Consequently, we found the significant differences in the solvation energy among simple liquid mixture, polymer blends, and block copolymer. Our results also suggest the limitation of dielectric continuum theories on the study of ion-containing polymer mixtures.



[Issei Nakamura, J. Phys. Chem. B, 118(21), 5787-5796, 2014]

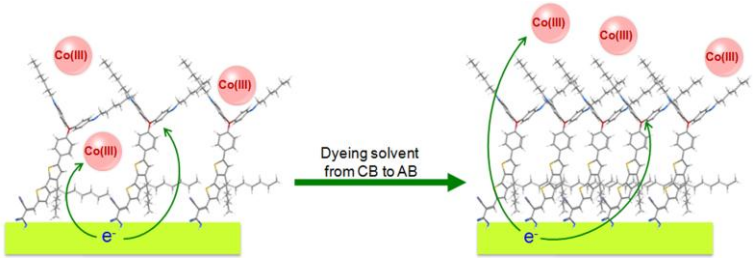
77. Altering the self-organization of dyes on titania with dyeing solvents to tune the charge-transfer dynamics of sensitized solar cells

Yinglin Wang, Lin Yang, Jing Zhang, Renzhi Li*, Min Zhang*, Peng Wang*

CHEMPHYSCHEM, 15(6), 1037, 2014.

染料分子在半导体表面的自组装微结构对界面电荷转移反应的给受体之间的电子耦合具有重要的影响，进而影响这些电荷转移过程的反应速率。在二氧化钛表面形成一个合适的自组装染料分子层能够有效的阻止空穴输运材料中的电子受体靠近二氧化钛表面，限制了界面电荷复合反应的速率，对于获得高效电池具有十分重要的作用。在本工作中，我们利用前期开发的 **C218** 模型染料，结合 X-射线反射率、飞秒瞬态吸收/发射光谱及纳秒瞬态吸收光谱测试，深入研究了染色溶剂依赖的二氧化钛表面染料分子层微结构及界面电荷转移动力学。研究表明，相对于良溶剂氯苯（CB），当使用不良溶剂乙腈/叔丁醇（AB）作为染色溶剂时，二氧化钛表面的染料分子的担载量会增加，分子间相互作用增强，从而导致染料激发态寿命略有变短。此外，AB 的使用导致染料分子层厚度增加，表明二氧化钛表面染料分子吸附的

倾斜角变小。因此，C218 分子骨架远离二氧化钛表面，减弱了激发态染料与二氧化钛电子受体之间的电子耦合，是的电子注入速率略有减低。更重要的是，以 AB 为染色溶剂所形成的染料分子层微结构能够有效降低二氧化钛和电解质中的 Co(III)之间的电子波函数耦合，从而有效抑制界面电荷复合。



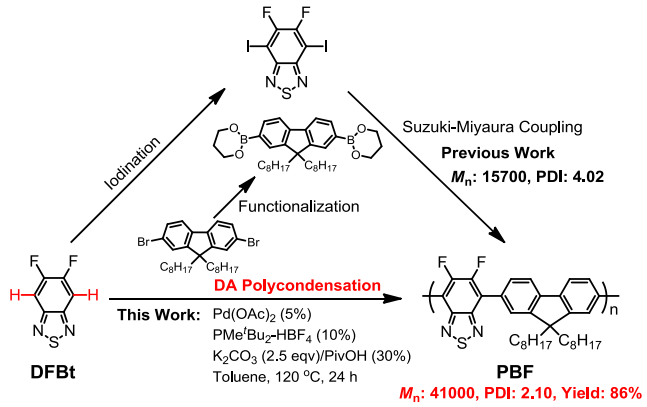
78. Synthesis of Poly(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-alt-9,9-dioctylfluorene) via Direct Arylation Polycondensation

Xiaojie Zhang*, Yao Gao, Sida Li, Xincui Shi, Yanhou Geng, Fosong Wang

J POLYM SCI POL CHEM, 52(16), 2367-2374, 2014

给－受体型共轭聚合物是最重要的窄带隙共轭高分子品种，近年来，其发展正在带动高分子太阳能电池和有机薄膜晶体管性能的迅速提高，显示出巨大的应用前景。目前，给－受体型聚合物主要通过过渡金属转移催化交叉偶联反应合成，但这类反应对聚合单体的纯度要求很高，且聚合反应后会产生等当量的有毒有机金属废弃物，因此，发展简单、高效、环境友好的给－受体型共轭聚合物的合成方法非常重要。近年来，随着过渡金属催化理论的发展，碳氢键活化偶联反应取得了巨大突破，基于碳氢键活化的偶联方法不但可以简化和缩短合成路线、提高反应的原子经济性，还能够减少有毒废弃物的产生。因此，碳氢活化偶联聚合方法有可能成为合成给－受体型共轭高分子的新方法。

由于碳氢键的键能高、极性小、反应活性低，以碳氢活化偶联反应作为聚合方法合成给－受体型共轭高分子，仍有大量问题有待解决，如：（1）反应条件往往具有专一性；（2）单体结构－反应活性之间的关系尚不明确；（3）反应体系中含多个碳氢键，因此存在反应选择性问题。针对以上研究现状，本文选取缺电子单体 5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole 为研究对象，通过对反应条件（包括催化剂、配体、添加剂、碱、溶剂）进行筛选和优化，成功制备了具有高分子量的给－受体型共轭聚合物 Poly(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-*alt*-9,9-dioctylfluorene) (**PBF**)。具体反应过程如下图所示：



J. Polym. Sci. Part A, *52*, 2367–2374, **2014**

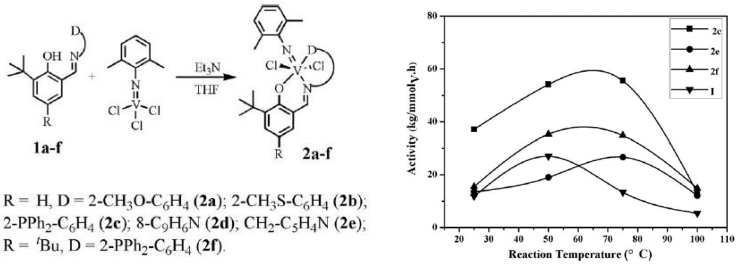
实验结果表明：当反应体系为 $Pd(OAc)_2$/P^{t}Bu$_2$Me-HBF_4/PivOH/K_2CO_3/toluene 时，所得聚合产物 **PBF** 数均分子量（M_n）最高为 41000，分子量分布为 2.10。这一结果明显优于通过传统 Suzuki-Miyaura 聚合反应所得聚合物（M_n = 15700, PDI = 4.02）。通过对聚合产物进行端基结构分析发现，在碳氢活化偶联聚合反应过程中，“还原脱溴”是最主要的链终止原因（聚合物端基均为 H 原子）。此外，通过对 5,6-位具有不同取代基的苯并噻二唑单体进行对比聚合实验发现，5,6-位氟原子的引入对于其相邻的碳氢键反应活性起决定性作用。

79. Synthesis, structural characterization, and ethylene polymerization behavior of (arylimido)vanadium(V) complexes bearing tridentate schiff base ligands
Lingpan Lu, Jiabao Wang, Jingyu Liu,1 Yuesheng Li*
J POLYM SCI POL CHEM, 52(18), 2633-2642, 2014

经典的 Ziegler-Natta 钒催化体系，包括 $VOCl_3$, VCl_4, VCl_3 和 $V(acac)_3$ 等，对烯烃的配位聚合表现出了优异的性能。五价钒具有抗磁性，可以用核磁共振等方法方便地进行表征，但此类催化体系存在着一个重要的缺陷，在高温下易被还原为低价态、低活性甚至无活性的物种，大大限制了钒催化剂的工业应用范围。因此，设计合成高温稳定性好的五价钒催化剂成为一个很有吸引力的课题。

相对于五价氧钒而言，五价亚胺钒具有更好的热稳定性，Nomura 等人的研究结果显示，五价亚胺钒的催化剂可以催化多种烯烃的均聚和共聚合反应。他们的双齿水杨醛螯合的五价亚胺钒催化剂在 MAO 的作用下可在 25 ºC 下高活性催化乙烯聚合，得到高分子量聚乙烯。然而，这类催化剂在 50 ºC 时活性急剧下降。为解决这一问题，李悦生课题组采用边臂策略，向配体骨架当中引入含不同杂原子(N,O,S,P)的侧臂，由此设计合成了一系列由水杨醛亚胺三齿配体稳定的五价亚胺钒催化剂，大大提高了催化剂的高温稳定性。此外，我们还利用 ^{51}V

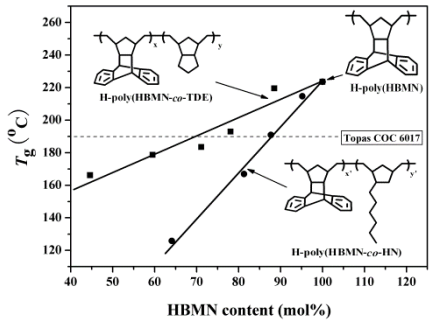
NMR 谱研究了催化活性中心在助催化剂存在下的反应，为未来五价钒催化剂的设计提供指导思想。



催化乙烯聚合的结果表明： 在低还原性的助催化剂 Et_2AlCl 和再活化剂 $Cl_3CCOOEt$ 的作用下，此类三齿配体稳定的五价亚胺钒催化剂可高效催化乙烯聚合反应，生成线性聚乙烯。当乙烯压力为 0.8MPa 时，活性和所得聚合物的分子量均较常压时有大幅提高。侧臂配位基为 PPh_2 的催化剂 **2c** 在 75 ºC 条件下表现出最高活性高达 133800 $kg/mol_v.h$，为迄今为止在高温条件下活性最高的五价钒烯烃聚合催化剂之一。与相应的双齿水杨醛亚胺五价芳亚胺钒 **I** 相比，显示出了更胜一筹的高温稳定性。

80. Synthesis of cyclic olefin polymers with high glass transition temperature by ring-opening metathesis copolymerization and subsequent hydrogenation
Jixing Yang, Jing Cui, Yingyun Long, Yanguo Li, Yuesheng Li*
J POLYM SCI POL CHEM, 52(18), 2654-2661, 2014

环烯烃共聚物（COC）和环烯烃聚合物（COP）是一类由环烯烃聚合而成的高附加值的热塑性工程塑料，具有高透明性、优良的耐热性、低电介常数、耐化学性、熔体流动性、阻隔性及尺寸稳定性等优点。因此，环烯烃共聚物广泛地应用于制造各种光学、信息、电器、医用材料等。目前，该类商品由日本三井化学公司（Mitsui Chemical Co.）、泰科纳公司（Ticona）、日本合成橡胶公司（Japan Synthetic Rubber）、瑞翁化学公司（Zeon Chemicals Co.）四家公司生产。环烯烃共聚物的合成有两种方法：乙烯与降冰片烯类单体的链式聚合（Topas® 和Apel®），降冰片烯类单体的开环易位聚合（ROMP）并氢化（Arton®, Zeonex® and Zeonor®）。前一种方法所得产品拥有较高的玻璃化转变温度（ T_g ~180 ℃），但是该类商品的脆性较大（ε_b = 1.7-3.0 %），从而限制了它们的应用；后一种方法所得商品具有较好的机械性能（ε_b = 10-40 %），但是T_g相对较低（140 ℃），耐热性能有待提高。另外，利用第一种方法的一个缺点在于环烯烃单体不能够完全转化，这给最终聚合物的分离纯化带来了不便，尤其当共聚单体是固体时。第二种方法聚合条件温和，且单体转化率可达100%。



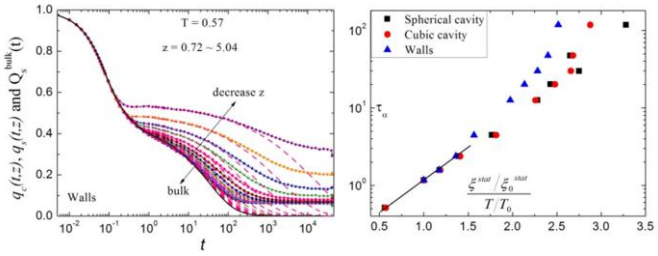
研究表明，增加单体位阻可有效地提高T_g。为了进一步提高COP的耐热性，李悦生课题组利用钌金属催化的ROMP法，催化聚合大位阻单体（HBMN）的均聚合。氢化以后，我们得到了一种新型的环烯烃聚合物，其T_g高达223 ℃。该数值比目前商品化的COP提高了近70 ℃，比COC提高了约40 ℃，说明耐热性得到了极大提高。通过与两种小位阻的单体（TDE和HN）无规共聚合，COP的玻璃化转变温度在120-220 ℃间精确可调，可用于制备不同耐热等级的产品。通过溶液成膜法，得到了透明度极佳的聚合物薄膜，透光率高达91%。拉伸测试表明，该系列聚合物具有较高的拉伸强度（40-58MPa）和拉伸模量(1200-2000MPa), 断裂伸长率在3-5%之间。

81. Growing point-to-set length scales in Lennard-Jones glass-forming liquids
Yanwei Li, Wensheng Xu, Zhaoyan Sun*
J CHEM PHYS, 140(12), 124502, 2014

结构与动力学性质之间的关联问题一直是玻璃化研究的核心问题之一。近年来，通过固定粒子的方法，科学家们提出了点对集关联的概念。研究表明，点对集静态关联长度随温度的降低有微弱增加的趋势，并且和体系松弛时间的增加有直接的对应关系。然而，在以往的研究主要基于单一几何形状下固定粒子的玻璃体系，而对于由不同几何结构的体系引起的界面效应却没有相关报道，因而，还不清楚不同的界面效应对集关联长度的影响规律。由此可见，研究不同几何结构体系的点对集静态关联长度与动态性质之间的关系成为了具有十分重要的意义。

孙昭艳组采用分子动力学的模拟方法研究了无定形边界条件下三维 Kob- Anderson 玻璃质液体的动力学及点对集关联长度。模拟中他们任意选取一个平衡构型，然后按不同的几何结构（球形孔洞，方形孔洞及双墙形）固定一部分粒子，未被固定的粒子继续演化。在温度高于本体体系模耦合温度之上，随着温度的降低，体系的动力学变慢，静态关联长度有微弱的增加，而动态关联长度有更明显的增加趋势。在相同的温度和离墙相同的距离时，相比于孔洞受限形式，双墙形受限的体系松弛得更快，且关联长度更小。另外，静态关联长度和时间尺度在较高温度下有明显的直接对应关系，并且这种对应关系不依赖于体系的受限形式。在深过冷区，静态关联长度与时间尺度的关系与不同的受限形式有关且没有有明显的一一对

应关系。这暗示着深过冷态下的玻璃体系存在多松弛模式。



J CHEM PHYS, 2014, 140, 124502.

他们的研究结果为理解玻璃化转变的物理本质提供了一定的理论帮助。通过不同几何结构固定粒子的形式构造空间不均匀的体系，有望成为在较高温度下研究玻璃体系动力学异质性的有效手段。

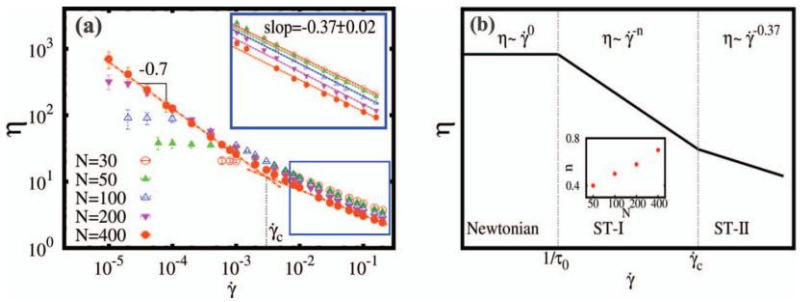
82. Shear thinning behavior of linear polymer melts under shear flow via nonequilibrium molecular dynamics

Xiaolei Xu, Jizhong Chen*, Lijia An*

J CHEM PHYS, 140(17), 174902, 2014

从理论、实验和模拟角度来看，人们已经较充分地认识了线形高分子熔体平衡态性质的物理本质。相比之下，线形高分子熔体的流变行为（如剪切变稀行为）的微观本质依然是高分子物理中一个具有挑战性的课题。高分子是极易发生形变的软物质，在剪切条件下，熔体的宏观性质受到链形变的影响，涉及到两个关键问题：流场诱导的分子链形变和解缠结。因此，了解分子链对剪切场的响应机制，是认识高分子熔体流变行为物理本质的关键。

安立佳课题组利用非平衡态分子动力学方法研究了线形高分子熔体的剪切变稀行为，从分子链拉伸和取向等结构性质，到分子链翻滚等动力学行为，再到链间解缠结行为，系统地揭示了剪切变稀行为所对应的链的信息，明确了线形高分子链对剪切场的响应机制，解释了其他实验、模拟研究发现的粘度对剪切率各种标度律的来源。主要结果如图所示：



The Journal of Chemical Physics, 140, 174902, **2014**

模拟结果表明：线形高分子熔体的剪切变形行为分为两个不同的区域：Region I，其标

度指数与链长相关，从非缠结的 0.37 到高度缠结 0.7；Region II，在高剪切率区域，无论是所有链长的熔体的标度指数都为 0.37。并且，研究指出，在 Region II，其他宏观流变性质和微观分子链结构和动力学性质的标度行为都与链长无关。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **NO. PSLAB184-PS2014-02**



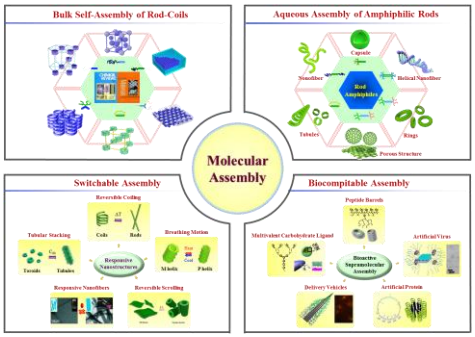
报告题目：From Molecular Assembly to Supramolecular Materials

报 告 人：Prof. Myongsoo Lee

报告人单位：吉林大学

报告时间：2014 年 4 月 30 日（星期三）13:30

报告内容：A major challenging task in supramolecular chemistry is the design of simple molecular components that are capable of organizing into controlled molecular assembly, the essence of which is self-assembly through various types of intermolecular interactions. Along this line, we have explored small rigid-flexible block molecules to create novel self-assembling systems, including controlled self-assembled structures, switchable aggregates, and biocompatible dynamic structures (Figure). Here I will present some of related achievements in our recent study.



Selected publications:

1) Y. Kim, W. Li, S. Shin, M. Lee, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 2888.

2) Y. Kim, S. Shin, D. Lee, C. Seok, M. Lee *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6424.
3) S. Shin, S. Lim, Y. Kim, T. Kim, M. Lee *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2156.
4) Z. Huang, S.-K. Kang, N. Banno, D.-S. Lee, C. Seok, E. Yashima, M. Lee *Science*, **2012**, *337*, 1521.
5) D.-W. Lee, T. Kim, I.-S. Park, Z. Huang, M. Lee *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, *134*, 14722.
6) S. Sim, Y. Kim, T. Kim, S. Lim, M. Lee *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, *134*, 20270.
7) Z. Haung, H. Lee, S-K. Kang, J.-M. Nam, M. Lee, *Nature Commun.*, **2011**, *2*, 459.

➲ **NO. PSLAB189-PS2014-07**



报告题目：Polymer Nanopatterning and Polymer Optoelectronics

报 告 人：Dr. Qiquan Qiao

报告人单位：South Dakota State University, USA

报告时间：2014 年 7 月 11 日上午 9:30

报告内容：The presentation will focus on the development of cost effective solar cells including dye-sensitized solar cells (DSCs) and polymer solar cells (PSCs) that are currently be conducted in Qiao group. In dye-sensitized solar cells, carbon nanofibers are used as a low cost alternative to Pt counter electrode and achieved comparable cell performance at a lower cost. Also TiO2 nanofiber/nanoparticle composite is used as an innovative photoanode for high efficiency DSCs. The introduction of TiO2 nanofibers into the photoanode increased light absorption by forward light scattering and improved charge transport efficiency due to highly crystalline grains with fewer grain boundaries in TiO2 nanofibers. In polymer solar cells, current cell efficiency is still low for commercial applications. Part of the major issues in polymer solar cells is inefficient charge transport and recombination. I will discuss the engineering of active layer nanomorphology for improved charge transport in polymer solar cells via various acceptor loadings and solvent additives.

Effects of PCBM weight ratios on the optical and electrical characteristics of bulk heterojunction 2,1,3-Benzothiadiazole based polymer namely PBT-T1:PCBM film were investigated and correlated with changes to nanomorphology. Increasing PCBM loading in active layer blends led to more amorphous polymer chains with smaller domain sizes. Addition of small amounts of additive DIO in parent solvent for the 1:2 mixing ratio led to enhanced photovoltaic performance due to reduction in series resistance, larger shunt resistant and higher charge carrier mobility caused by improved crystallinity of the polymer. Photo-CELIV and transient measurements have been conducted to study the morphology in polymer solar cells. 。

➲ **NO. PSLAB190-PS2014-08**



报告题目：Organic Photovoltaics with Donor-Acceptor Molecules and Polymers

报 告 人：Prof. Paul M. Lahti

报告人单位：University of Massachusetts at Amherst, USA

报告时间：2014 年 7 月 16 日下午 14:30

报告内容：This talk will describe recent results from UMass researchers at the PHaSE energy center in using organic molecular and polymer materials for solar energy (photovoltaic) uses. Organic polymers, molecular solids, nanoparticles, and nanocomposites with inorganic nanoparticles are under intense investigation for possible use in light to electricity (photovoltaic) conversion. The organization of these materials is extremely important to give the best possible photoconversion efficiencies. The past five years have seen solar cells based on one organic active layer improve from 2-5% power converstion efficiency to aboutt 10%. Recent results for both polymer and molecule-based solar cells will be described, with focus on the importance of trying different strategies to "tune" the

morphology of the electronically active layer.

➲ **NO. PSLAB191-PS2014-09**



报告题目：基于可再生资源高分子的催化合成

报 告 人：郝晓涛　教授

报告人单位：山东大学

报告时间：2014 年 7 月 22 日下午 14:00

报告内容：在许多情况下共轭聚合物的固态特性是支配有机光电器件性能的关键因素。采用不同手段控制聚合物薄膜的形态结构，进而确定其纳米到亚微米量级空间尺度上薄膜的不均匀性，及其对电子/空穴传输动力学的影响，对于获得高效电子输运并实现高性能器件是很有必要的。耦合超快光谱方法和具有高空间分辨率的光学技术使人们有可能获得薄膜中不同位置的光诱导电荷转移/运输过程的信息。我们采用电、力和热等外加场控制聚合物薄膜中分子链构象，改变分子链聚集程度，从而控制其荧光机制，结合超快显微光谱技术细致研究了形态可控聚合物薄膜的稳态和时间分辨荧光发射特性。

另外，我们通过不同的薄膜制备方法控制聚合物中烷基侧链的取向从而改变薄膜最表面电子波函数分布，利用多种表面敏感技术相结合的手段研究薄膜的表面电子态，特别是亚稳态原子电子能谱技术可以利用较大尺寸的亚稳态原子不能渗透到固体材料内部的特性，有选择性的观察最表层的电子态分布。这对于理解异质结构电子波函数交迭、电荷转移是至关重要的。。

➲ **NO. PSLAB192-PS2014-10**



报告题目：Organic WORM Memories Based on Carbon Nanostructures and Field Effect Transistors

报 告 人：Prof. Ivo A. Hummelgen

报告人单位：Universidade Federal do Paran á

报告时间：2014 年 8 月 27 日下午 14:00

报告内容：I will present recent results on very inexpensive organic WORM

memories prepared using carbon nanostructure polymer composites that allow performing the write operation in less than 200 ns, dissipating of the order of 1×10^{-5} J·cm^{-2} and potentially allowing memory recording at rates of the order of 1 Mbits·s-1. I also will present recent results on the improvement of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) based low voltage organic field-effect transistor through the treatment of the cross-linked PVA gate dielectrics, either with surfactant, HCL or vitamin C, for general device performance parameters enhancement.。

➲ **NO. PSLAB193-PS2014-11**



报告题目：新型有机半导体材料的设计与电荷传输性质研究

报 告 人：张浩力　教授

报告人单位：兰州大学

报告时间：2014 年 93 月 12 日下午 14:00

报告内容：基于有机半导体材料的有机电子学与有机分子器件的研究正在受到日益广泛的重视。我们在理论指导下，开展了新型有机半导体材料的设计、合成与表征工作，并围绕不同有机分子体系中的电荷传递这一基础问题开展了系统的研究工作。本报告将主要讨论以下内容（1）具有双极性传输性质的有机半导体材料的设计与性能调控；（2）影响有机单分子器件中电荷传输性质的因素研究。

高分子科学报告

➲ **NO. PSLAB184-PS2014-02**



报告题目：超分子化学和糖化学推动的大分子自组装

报 告 人：陈国颂　博士

报告人单位：复旦大学

报告时间：2014 年 8 月 27 日上午 9:30

报告内容：本报告可分为两个部分。在第一部分中，将报告我们在大分子自组装和超分子化学的交叉点上开展的工作。我们着重研究了基于

环糊精的包结络合作用对大分子自组装的贡献，特别是利用包结络合作用的可逆性和动态竞争性，不仅能够调节高分子凝胶的“凝胶-溶胶”转变，还能为凝胶带来新的性能，如光照可逆性与电化学活性等。 最近，我们课题在原有工作的基础上，向生命科学延伸和开拓，并将与糖化学和糖生物学的交叉作为切入点，这也是报告的第二部分内容。目前，我们主要围绕以下三方面开展研究：(1)利用糖－蛋白分子识别和超分子化学的主客体相互作用共同构筑结构规整的微米级晶体组装体和凝胶；(2)利用糖保护基化学和糖参与的化学反应调控大分子自组装过程；(3)构筑基于大分子组装的模拟糖萼囊泡，并以之为平台，研究糖的生物学功能。

学术交流活动

➲ 第六届高分子化学国际学术研讨会圆满召开

第六届高分子化学国际学术研讨会(International Symposium on Polymer Chemistry, PC'2014)于2014 年 6 月 4-7 日在上海顺利召开。高分子化学国际学术研讨会是高分子物理与化学国家重点实验室主办的系列国际学术研讨会,每两年举办一次。首次会议（PC’2004）于 2004 年 6 月 1－5 日在长春召开，第二届 PC'2006 会议于 2006 年 6 月 7－11 日在大连召开，第三届 PC'2008 会议于 2008 年 6 月 15－19 日在合肥召开，第四届 PC'2010 会议于 2010 年 6 月 2-6 日在苏州召开，第五届 PC'2012 会议于 2012 年 6 月 2-6 日在长春召开。

本次会议由中国化学会高分子学科委员会前主任委员王佛松院士担任大会主席。同时聘请亚洲高分子学会联合会会长、日本早稻田大学 Hiroyuki Nishide 教授、美国麻省大学 Thomas J. McCarthy 教授和瑞士洛桑高工 Harm-Anton Klok 教授分别担任亚洲地区、北美地区、欧洲地区主席。王利祥研究员担任大会组织委员会主席。

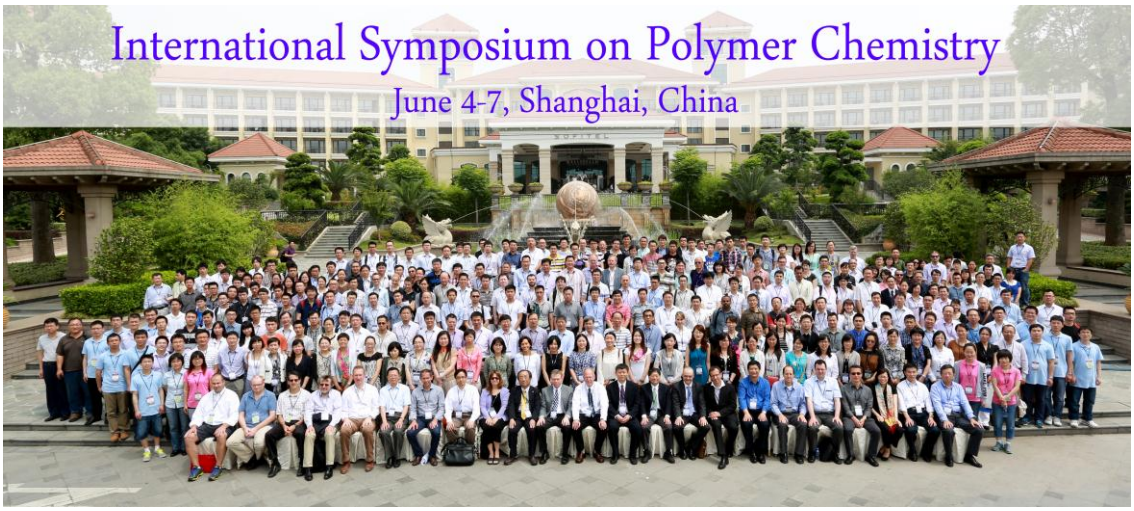
参会代表总计 420 余人，包括来自美国、加拿大、德国、法国、英国、荷兰、爱尔兰、瑞士、比利时、日本等 12 个国家和地区的 75 位国外代表和 300 余位国内高分子学术界代表出席了大会，其中包括日本高分子学会会长和国际高分子杂志 Macromolecules、Biomacromolecules 的副主编等。

PC'2014 会议安排 3 个大会报告（美国科学院和工程院院士、加州理工学院 David A. Tirrell 教授，德国马普胶体与界面研究所 Markus Antonietti 教授和日本高分子学会会长、九州大学 Atsushi Takahara 教授）、114 个邀请报告（其中国外邀请报告 52 个、国内邀请报告 62 个）、63 个口头

报告和 112 个墙报展讲。参会人员围绕着高分子合成、大分子构筑、光电功能高分子、生物相关高分子和高分子结构表征 5 个学术主题进行了深入的研讨和交流，报道了最新学术思想和研究成果，共同探讨了相关领域的发展趋势、热点、难点及科学问题。

本次会议得到了中国国家自然科学基金委员会、中国科学院、中国化学会高分子学科委员会、中国科学院长春应用化学研究所的资助和支持。同时，本次会议还得到了 Exxon Mobil Chemical, BASF，ANASYS Instruments; Anton-Paar China; Biolin Scientific AB; TA Instruments; Xenocs SA; Yamato Scientific 8 家国际公司和仪器公司的资助和支持，其中 Exxon Mobil Chemical 公司资助了 10 个墙报奖（Poster Award）。

这次高质量的国际学术研讨会加强了我国高分子化学界与国外同行的学术交流，促进了我国高分子化学的进一步发展，同时为国内外学者之间的合作研究提供了一个良好的平台。



PC'2014 会议代表合影

➲ **CIAC-HKBU Bilateral Workshop in Organic Electronics**

长春应化所-香港浸会大学有机电子学双边研讨会（CIAC-HKBU Bilateral Workshop in Organic Electronics）于 2014 年 5 月 19 日在中科院长春应化所顺利召开。该研讨会为长春应化所高分子物理与化学国家重点实验室与香港浸会大学理学院的系列性专题学术研讨会，自 2011 年以来每年举办一次，共举办了四次，其中两次由长春应化所主办，两次由香港浸会大学主办。

中科院长春分院院长王利祥研究员在开幕式上致辞，他回顾了历次研讨会的情况，并强调举办双边研讨会的主旨在于“交流出思想，碰撞出火花”，鼓励双方的青年学者参与研讨，希望通过与浸会大学的学术研讨，加强双方在有机光电领域的交流与合作。随后会议分别由闫东航研究员、黄维扬（Wai-Yeung Wong）教授、何卓琳（Cheuk-Lam Ho）博士和谢志元研究员主持。在研

讨会上，来自香港浸会大学化学系和物理系的黄维扬教授、朱福荣教授、黄文成（Man Shing Wong）教授和何卓琳博士，以及来自长春应化所高分子物理与化学国家重点实验室的耿延侯研究员、谢志元研究员、王海波副研究员和陈江山副研究员，就有机光电材料、器件与界面等方面的热点问题进行了深入的研讨，并报告了各自的研究进展和最新成果。最后，长春应化所高分子物理与化学国家重点实验室主任韩艳春研究员在会议闭幕式上致辞，她首先感谢浸会大学与会代表和应化所广大师生对研讨会的支持，充分肯定了双边研讨会所起到的效果，特别是青年学者的参与为双方的交流与合作注入了新的活力。

此次专题研讨会引起了科研人员的极大兴趣，共有 200 多名师生参加了研讨会，并与双方的与会代表进行了热烈的讨论。



➲ **2014 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会暨第十三届全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会在长春召开**

8 月 12 日-8 月 15 日，2014 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会暨第十三届全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会在吉林长春召开。

来自国内外多所著名高校、科研院所的 260 余位专家学者参加了本次会议。本次研讨会共安排 5 个大会报告、75 个邀请报告、25 个口头报告和 49 个墙报，其中美国 Akron 大学程正迪教授、香港大学任咏华教授、台湾大学陈文章教授、北京大学裴坚教授、中科院化学所江雷教授分别做了大会报告。

研讨会上，各位专家学者围绕液晶高分子的合成与分子设计，超分子体系的自组装与分子识别，高分子有序结构的构筑与表征，液晶高分子的电－光－磁效应、器件以及应用，液晶高分子与新型超分子的生物模拟与仿生等五大主题进行了深入的研讨和交流。

2014 年两岸三地高分子液晶态与超分子有序结构学术研讨会暨第十三届全国高分子液晶态与超分子有序结构学术论文报告会旨在交流高分子液晶态与超分子领域的最新研究成果，促进海峡两岸三地的交流与合作，推动高分子及相关学科的发展。本次会议由中国化学会高分子学科委员

会主办，中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室承办，并得到了国家自然科学基金委员会、中国科学院和中国科学院长春应用化学研究所的资助。。

