第 一 季 度 工 作 报 告

（2015.01-2015.03）

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

目　　录

一、研究工作进展 1

主要论文 1

主要进展 6

二、学术交流 48

高分子科学系列讲座 48

交流活动 51

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2015年5月25日

一、研究工作进展

实验室 2015 年一季度在 *Acs Appl Mater Inter, Adv Funct Mater, Angew Chem Int Edit, Chem Commun, ChemSusChem, Colloid Surface B, Compos Part A-Appl S, Dalton T, Dyes Pigments, Energ Environ Sci, Eur Polym J, J Am Chem Soc, J Chem Phys, J Colloid Interf Sci, J Phys Chem B, J Phys Chem C, J Polym Sci Pol Phys, Langmuir, Nanoscale, New J Chem, Org Electron, Polym Chem-Uk, Polymer, Rsc Adv, Soft Matter* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 88 篇，其中影响因子大于 3 的 48 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Efficient triarylamine perylene dye-sensitized solar cells: Influence of triple-bond insertion on charge recombination
   Cancan Yan, Wentao Ma, Yameng Ren, Min Zhang*, Peng Wang*
   Acs Appl Mater Inter, 7(1), 801-809, 2015
2. Improved thermal stability of polymer solar cells by incorporating porphyrins
   Sisi Wang, Yunpeng Qu, Sijun Li, Feng Ye, Zhaobin Chen*, Xiaoniu Yang*
   Adv Funct Mater, 25(5), 748-757, 2015
3. Developing conjugated polymers with high electron affinity by replacing a C-C Unit with a B <-N unit
   Chuandong Dou, Zicheng Ding, Zijian Zhang, Zhiyuan Xie, Jun Liu, Lixiang Wang
   Angew Chem Int Edit, 54(12), 3648-3652, 2015
4. Isoselective 3,4-(co)polymerization of bio-renewable myrcene using NSN-ligated rare-earth metal precursor: An approach to a new elastomer
   Bo Liu, Lei Li, Guangping Sun, Dongtao Liu, Shihui Li*, Dongmei Cui*
   Chem Commun, 51(6), 1039-1041, 2015
5. Controlled synthesis of high molecular weight poly(3-hexylthiophene)s via Kumada catalyst transfer polycondensation with Ni(IPr)(acac)(2) as the catalyst
   Xincui Shi, Aiguo Sui, Yongxia Wang, Yuesheng Li, Yanhou Geng*, Fosong Wang
   Chem Commun, 51(11), 2138-2140, 2015
6. A novel hydrophilic polymer-brush pattern for site-specific capture of blood cells from whole blood
   Jianwen Hou, Qiang Shi*, Wei Ye, Qunfu Fan, Hengchong Shi, Shing-Chung Wong, Xiaodong Xu, Jinghua Yin*
   Chem Commun, 51(20), 4200-4203, 2015

7. Syndioselective coordination polymerization of unmasked polar methoxystyrenes using a pyridenylmethylene fluorenyl yttrium precursor
Dongtao Liu, Rong Wang, Meiyan Wang, Chunji Wu, Zichuan Wang, Changguang Yao, Bo Liu, Xinhua Wan, Dongmei Cui
Chem Commun, 51(22), 4685-4688, 2015

8. Neutral binuclear rare-earth metal complexes with four mu(2)-bridging hydrides
Weifeng Rong, Dongliang He, Meiyan Wang, Zehuai Mou, Jianhua Cheng, Changguang Yao, Shihui Li, Alexander A. Trifonov, Dmitrii M. Lyubov, Dongmei Cui
Chem Commun, 51(24), 5063-5065, 2015

9. A novel strategy to synthesize well-defined PS brushes on silica particles by combination of lithium-iodine exchange (LIE) and surface-initiated living anionic polymerization (SI-LAP)
Jiakang Min, Yichao Lin, Jun Zheng*, Tao Tang*
Chem Commun, 51(27), 5921-5924, 2015

10. Electron-acceptor-dependent light absorption, excited-state relaxation, and charge generation in triphenylamine dye-sensitized solar cells
Renzhi Li, Min Zhang, Cancan Yan, Zhaoyang Yao, Jing Zhang, Peng Wang*
ChemSusChem, 8(1), 97-104, 2015

11. Binary release of ascorbic acid and lecithin from core-shell nanofibers on blood-contacting surface for reducing long-term hemolysis of erythrocyte
Qiang Shi*, Qunfu Fan, Wei Ye, Jianwen Hou, Shing-Chung Wong, Xiaodong Xu, Jinghua Yin*
Colloid Surface B, 125, 28-33, 2015

12. Reduction-sensitive amphiphilic copolymers made via multi-component Passerini reaction for drug delivery
Wenhai Lin, Xingang Guan, Tingting Sun, Yubin Huang, Xiabing Jing, Zhigang Xie*
Colloid Surface B, 126, 217-223, 2015

13. Biomimetic glycopolymers tethered gold nanoparticles: Preparation, self-assembly and lectin recognition properties
Danfeng Pei, Yanchun Li, Qingrong Huang, Qu Ren, Fan Li*, Tongfei Shi*
Colloid Surface B, 126, 367-373, 2015

14. Quantum dots encapsulated glycopolymer vesicles: Synthesis, lectin recognition and photoluminescent properties
Danfeng Pei, Yanchun Li, Qingrong Huang, Qu Ren, Fan Li*, Tongfei Shi*
Colloid Surface B, 127, 130-136, 2015

15. Parallel carbon nanotube stripes in polymer thin film with tunable microstructures and anisotropic conductive properties
Jinrui Huang, Yutian Zhu*, Wei Jiang, Qingxin Tang
Compos Part A-Appl S, 69, 240-246, 2015

16. Synthesis and properties of greenish-blue-emitting iridium dendrimers with N-phenylcarbazole-based polyether dendrons by a post-dendronization route
Yang Wang, Shumeng Wang, Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Dalton T, 44(3), 1052-1059, 2015

17. Soluble ladder conjugated polypyrrones: Synthesis, characterization and application in photodetectors
Qun Wang, Ji Qi, Wenqiang Qiao*, Zhi Yuan Wang*
Dyes Pigments, 113, 160-164, 2015

18. Low bandgap conjugated polymers based on mono-fluorinated isoindigo for efficient bulk heterojunction polymer solar cells processed with non-chlorinated solvents
Yunfeng Deng, Weili Li, Lihui Liu, Hongkun Tian*, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Energ Environ Sci, 8(2), 585-591, 2015

19. Light-induced synthesis of cross-linked polymers and their application in explosive detection
Yangxue Li, Wei Zhang, Zhiyong Sun, Tingting Sun, Zhigang Xie*, Yubin Huang, Xiabin Jing
Eur Polym J, 63, 149-155, 2015

20. Donor/Acceptor indenoperylene dye for highly efficient organic dye-sensitized solar cells
Zhaoyang Yao, Min Zhang, Heng Wu, Lin Yang, Renzhi Li, Peng Wang*
J Am Chem Soc, 137(11), 3799-3802, 2015

21. Simulation studies on architecture dependence of unentangled polymer melts
Xiaolei Xu, Jizhong Chen*, Lijia An
J Chem Phys, 142(7), 74903, 2015

22. A facile approach to prepare porous cup-stacked carbon nanotube with high performance in adsorption of methylene blue
Jiang Gong, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Xin Wen, Ewa Mijowska, Tao Tang*, Xuecheng Chen*
J Colloid Interf Sci, 445, 195-204, 2015

23. Ionic liquids as plasticizers for polyelectrolyte complexes
Bodong Zhang, David A. Hoagland, Zhaohui Su
J Phys Chem B, 119(8), 3603-3607, 2015

24. Electron-hole pair model in bulk-limited organic light-emitting diodes
Kai Xu, Dongge Ma*
J Phys Chem C, 119(1), 640-643, 2015

25. Electron-acceptor-dependent light absorption and charge-transfer dynamics in n-annulated perylene dye-sensitized solar cells
Lin Yang, Yameng Ren, Zhaoyang Yao, Cancan Yan, Wentao Ma, Peng Wang*
J Phys Chem C, 119(2), 980-988, 2015

26. Phase diagram of conjugated polymer blend P3HT/PF12TBT and the morphology-dependent photovoltaic performance
Ke Zhou, Jiangang Liu, Mingguang Li, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han*
J Phys Chem C, 119(4), 1729, 2015

27. Dipolar Self-Consistent Field Theory for Ionic Liquids: Effects of Dielectric Inhomogeneity in Ionic Liquids between Charged Plates
Issei Nakamura
J Phys Chem C, 119(13), 7086-7094, 2015

28. Decreased domain size and improved crystallinity by adjusting solvent-polymer interaction parameters in all-polymer solar cells
Ke Zhou, Jiangang Liu, Mingguang Li, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han*
J Polym Sci Pol Phys, 53(4), 288-296, 2015

29. Simultaneous control over both molecular order and long-range alignment in films of the donor-acceptor copolymer
Haiyang Wang, Liang Chen, Rubo Xing, Jiangang Liu, Yanchun Han*
Langmuir, 31(1), 469-479, 2015

30. Templated self-assembly of block copolymers and morphology transformation driven by the rayleigh instability
Nan Yan, Yuping Sheng, Hongxia Liu, Yutian Zhu*, Wei Jiang*
Langmuir, 31(5), 1660-1669, 2015

31. Donor-acceptor cocrystal based on hexakis (alkoxy)triphenylene and perylenediimide derivatives with an ambipolar transporting property
Yajun Su, Yan Li, Jiangang Liu, Rubo Xing, Yanchun Han*
Nanoscale, 7(5), 1944-1955, 2015

32. New insights into the role of lattice oxygen in the catalytic carbonization of polypropylene into high value-added carbon nanomaterials
Jiang Gong, Jie Liu, Zhiwei Jiang, Xuecheng Chen*, Xin Wen, Ewa Mijowska, Tao Tang*
New J Chem, 39(2), 962-971, 2015

33. Suppressed charge recombination in polymer solar cells based on perylene diimide derivative acceptors via solvent vapor annealing
Yingying Fu, Qingqing Yang, Yunfeng Deng, Wei Jiang, Zhaohui Wang*, Yanhou Geng*, Zhiyuan Xie*
Org Electron, 18, 24-31, 2015

34. An efficient dual-emissive-layer white organic light emitting-diode: Insight into device working mechanism and origin of color-shift
Qi Wang, Dongge Ma*, Junqiao Ding, Lixiang Wang, Qiquan Qiao, Huiping Jia, Bruce E. Gnade, Jason Hoshikawa-Halbert
Org Electron, 19, 157-162, 2015

35. High performance of rubrene thin film transistor by weak epitaxy growth method
Hao Chang, Weili Li, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Haibo Wang, Donghang Yan, Tong Wang*
Org Electron, 20, 43-48, 2015

36. One-pot approach to prepare high-performance graphene-reinforced poly(vinyl chloride) using lithium alkyl as covalent bonding agent
Kun Yao, Guangchun Zhang, Yichao Lin, Jiang Gong, Hui Na, Tao Tang*
Polym Chem-Uk, 6(3), 389-396, 2015

37. Phosphonated conjugated polymers for polymer solar cells with a non-halogenated solvent process
Bin Meng, Yingying Fu, Zhiyuan Xie, Jun Liu*, Lixiang Wang*
Polym Chem-Uk, 6(5), 805-812, 2015

38. Efficient synthesis of diverse well-defined functional polypropylenes with high molecular weights and high functional group contents via thiol-halogen click chemistry
Xiaoyan Wang, Yanguo Li, Hongliang Mu, Li Pan*, Yuesheng Li*
Polym Chem-Uk, 6(7), 1150-1158, 2015

39. Facile synthesis of self-host functional iridium dendrimers up to the fourth generation with N-phenylcarbazole-based polyether dendrons for non-doped phosphorescent organic light-emitting diodes
Yang Wang, Shumeng Wang, Nan Zhao, Baoxiang Gao, Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang
Polym Chem-Uk, 6(7), 1180-1191, 2015

40. Intramolecular charge-transfer emission from conjugated polymer nanoparticles: The terminal group effect on electronic and optical properties
Xiaofu Wu, Haibo Li, Yuxiang Xu, Hui Tong*, Lixiang Wang*
Polym Chem-Uk, 6(12), 2305-2311, 2015

41. Synthesis and linear rheological property of comb-like styrene-based polymers with a high degree of branch chain
Yichao Lin, Jun Zheng, Kun Yao, Haiying Tan, Guangchun Zhang, Jiang Gong, Tao Tang*, Donghua Xu*
Polymer, 59, 252-259, 2015

42. Large interfacial area enhances electrical conductivity of poly(3-hexylthiophene)/insulating polymer blends
Jiayue Chen, Zhaobin Chen, Yunpeng Qu, Guanghao Lu, Feng Ye, Sisi Wang, Hongying Lv, Xiaoniu Yang*
Rsc Adv 5(3), 1777-1784, 2015

43. Effects of interfacial tension on formation of poly(ethylene oxide)-block-polystyrene micelles from emulsions
Mei Su, Lulu Wang, Guangyu Zhang, Yan Huang, Zhaohui Su*
Rsc Adv, 5(6), 4350-4354, 2015

44. Synergistic effect of carbon fibers and carbon nanotubes on improving thermal stability and flame retardancy of polypropylene: A combination of a physical network and chemical crosslinking
Jiang Gong, Ran Niu, Xin Wen, Hongfan Yang, Jie Liu, Xuecheng Chen, Zhaoyan Sun, Ewa Mijowska, Tao Tang*
Rsc Adv, 5(8), 5484-5493, 2015

45. Colorless metallodithiolene oligomers and polymers with intense near- and mid-infrared absorption
Bo Liu, Wenqiang Qiao*, Zhi Yuan Wang*
Rsc Adv, 5(9), 6815-6822, 2015

46. Self-assembly of large-scale P3HT patterns by confined evaporation in the capillary tube
Yingjuan Sun, Guihua Xiao, Yuan Lin*, Zhaohui Su, Qian Wang
Rsc Adv, 5(26), 20491-20497, 2015

47. cRGD targeted and charge conversion-controlled release micelles for doxorubicin delivery
Xingang Guan, Xiuli Hu, Zhihong Li, Hong Zhang*, Zhigang Xie*
Rsc Adv, 5(29), 22957-22964, 2015

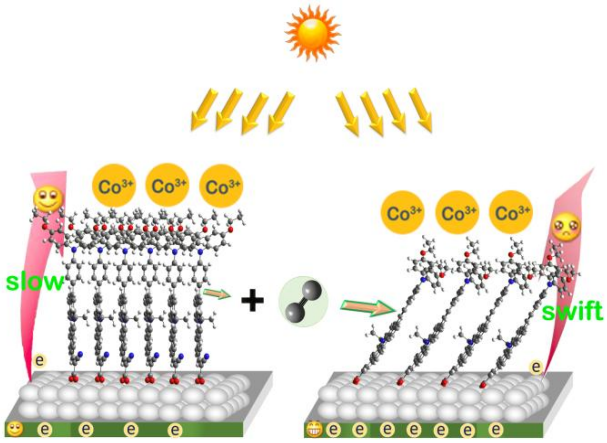
48. A new lattice Monte Carlo simulation fordielectric saturation in ion-containing liquids
Xiaozheng Duan, Issei Nakamura
Soft Matter, 11(18), 3566-3571, 2015

主要进展

1. Efficient triarylamine perylene dye-sensitized solar cells: Influence of triple-bond insertion on charge recombination
Cancan Yan, Wentao Ma, Yameng Ren, Min Zhang*, Peng Wang*
Acs Appl Mater Inter, 7(1), 801-809, 2015

具有原材料丰富且分子剪裁灵活等特性的有机给受体染料的研发对进一步提高染料敏化太阳电池的经济效益具有重要的意义。在前期的工作中我们发现利用具有刚性电子骨架的共轭片段可以有效降低染料分子能隙并抑制因电子骨架扭转引发的激发态失活。在本工作中，我们首先使用平面的富电子芘衍生物—菲并咔唑作为共轭连接单元，结合烷氧基三苯胺电子给体及氰基丙烯酸电子受体，合成出一种新型芘类有机给受体染料 C266。为了减小烷氧基三苯胺与菲并咔唑片段之间因空间位阻导致的扭转，我们在其中引入三键制备了染料 C267。研究表明，相对于 C266，因三键的引入使分子的电子骨架更平面化并延长了其共轭长度，C267 的吸收光谱红移，摩尔吸收系数更高，基于 C267 制备的器件表现出更大的光电

流。进一步研究发现，三键的引入使染料分子在纳米薄膜表面的担载量降低、吸附姿态更加倾斜，引发界面电荷复合加快，导致 C267 制备的器件表现出显著降低的光电压。该工作暗示了未来染料分子设计时需特别关注染料在纳米薄膜表面的微结构。



2. Improved thermal stability of polymer solar cells by incorporating porphyrins
Sisi Wang, Yunpeng Qu, Sijun Li, Feng Ye, Zhaobin Chen*, Xiaoniu Yang*
Adv Funct Mater, 25(5), 748-757, 2015

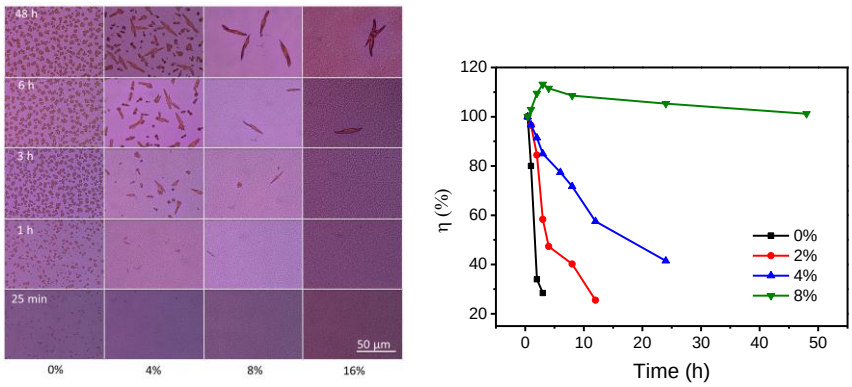
聚合物太阳电池由于其成本低，易加工，可大面积化及柔性等优势在光伏的市场中备受瞩目。过去十年期间，新型给体材料和有机半导体物理得到长足发展，器件制备工艺得到进一步优化，光电转换效率已经突破 10%。但是，实现聚合物太阳电池大面积化的生产和商业进程，器件效率和稳定性是当前关键技术瓶颈。目前，绝大多数的研究工作聚焦在如何提高光伏器件的光电转化率，而对于如何提高聚合物光伏器件的稳定性和使用寿命的研究力度尚处于摸索阶段。在器件实际应用过程中，由于太阳光辐射和电池本身热效应，器件表面的实际温度能够达到 80℃左右，因此如何在高温下保持器件体相异质结形貌的稳定性，是解决器件效率热稳定性差的重要研究方向。

当前，报道了多种方法提高光敏层相貌的热稳定性，比如降低聚噻吩的结晶度，构建密集分布的 P3HT 纳米晶须；采用无定型富勒烯作为电子受体；引入增容剂；交联剂等。这些方法都能够大幅度改善基于体异质结聚合物太阳电池的热稳定性，但是大多繁琐复杂，并且不能够维持器件的原始效率。

杨小牛课题组以聚噻吩体系为主要研究对象，首次提出了建立卟啉/富勒烯超分子相互作用来抑制富勒烯的热驱动聚集结晶的设计思路，发展了一种简单有效的方法来提高薄膜器件的热稳定性。而且卟啉作为超分子化学中广泛应用的主体分子，具有易修饰的特点：（1）π-电子共轭的平面结构，稳定性好，很适合作为设计特定结构分子的骨架；（2）卟啉环周围

比较容易修饰，在合成过程中，可以在卟啉外围连接不同的取代基来改变其共轭程度；（3）卟啉环中间可以配位金属而形成金属卟啉。

在 P3HT:$PC_{61}BM$:porphyrin 三元体系中，卟啉提高共混薄膜形貌的稳定性可以从以下几个方面得出：减缓了的形貌随热处理时间的演变,降低了的 $PC_{61}BM$ 结晶速率, 升高的冷结晶温度和降低的熔融温度。而且薄膜形貌的稳定程度可以简单地通过卟啉的含量来调节。



Adv. Funct. Mater. **2015**, 25, 748–757

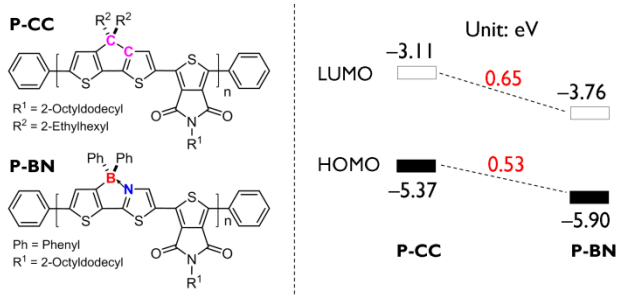
器件评价结果表明：加入卟啉的薄膜在长时间受热情况下亦能维持较高的电子迁移率和器件效率。当加入 8%的卟啉，热处理 3h 后，电子迁移率还能维持在 1.91×10^{-4} $cm^2s^{-1}V^{-1}$；热处理 48h 后，其效率相对于初始效率，只下降了 10.5%。而对于不加卟啉的器件,在 3h 的热处理后电子迁移率跌至 0.36×10^{-4} $cm^2s^{-1}V^{-1}$，且器件效率相对于初始效率就已经下降了 71.5%。

3. Developing conjugated polymers with high electron affinity by replacing a C-C Unit with a B <- N unit

Chuandong Dou, Zicheng Ding, Zijian Zhang, Zhiyuan Xie, Jun Liu, Lixiang Wang

Angew Chem Int Edit, 54(12), 3648-3652, 2015

共轭聚合物是一类非常重要的半导体材料，被广泛应用于有机/聚合物发光器件、场效应晶体管器件和太阳能电池器件等。聚合物分子的 LUMO/HOMO 能级是其最重要的物理参数之一，直接影响了材料的应用角色和器件性能。目前，p-型聚合物（高 LUMO/HOMO 能级）和双极性聚合物（低 LUMO 能级，高 HOMO 能级）被系统的研究和大量的报道。相对比，n-型聚合物（低 LUMO 能级，低 HOMO 能级）却很少见。因此，新颖的分子设计策略进行大幅降低聚合物的 LUMO/HOMO 能级（>0.5 eV），关于这方面的研究对于发展高性能 n-型聚合物是非常重要的。



基于对有机硼化学的理解，刘俊课题组提出了一种新颖有效的同时降低共轭聚合物分子轨道能级的方法，即在共轭聚合物的重复结构单元中，用一个 B←N 键取代 C–C 键，能使整个聚合物的 LUMO/HOMO 能级降低 0.5–0.6 eV，将常用的电子给体材料转变为电子受体材料。聚合物分子结构如图中显示，P-CC 是一常见的电子给体材料，其 LUMO/HOMO 能级分别为-3.11/-5.37 eV，经合理设计合成路线，将其一重复单元 CPDT 中的 C–C 键由 B←N 键取代后制备得到聚合物 P-BN，该分子轨道能级同时大幅度降低，其 LUMO 能级降低了 0.65 eV，HOMO 能级降低了 0.53 eV。P-BN 的 LUMO 能级为-3.76 eV，与常用的太阳能电池受体材料 PCBM 的 LUMO 能级（-3.88 eV）相当。分子能级比较说明 B←N 键取代 C–C 键可以将这类常用的电子给体材料转变为电子受体材料。

有机硼化学发展迅速，为有机/高分子功能材料的发展带来了新的机遇。我们利用硼的缺电子特性以及硼原子与共轭主链的相互作用，发展可功能化的含硼缺电子单元，进而开发含硼共轭高分子，对于共轭高分子化学和光电功能高分子材料的发展具有重大意义。研究结果说明，有机硼化学将为光电功能高分子的发展带来新概念和新思路。

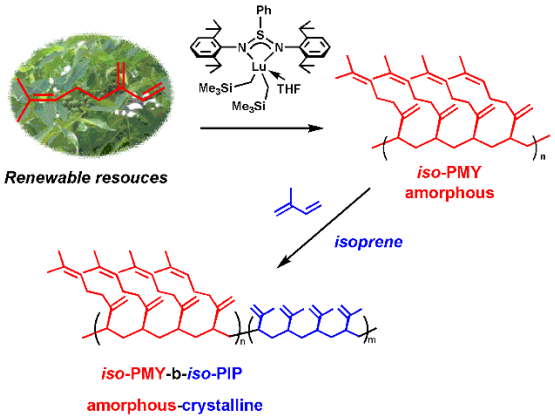
4. Isoselective 3,4-(co)polymerization of bio-renewable myrcene using NSN-ligated rare-earth metal precursor: An approach to a new elastomer

Bo Liu, Lei Li, Guangping Sun, Dongtao Liu, Shihui Li*, Dongmei Cui*

Chem Commun, 51(6), 1039-1041, 2015

随着石油资源日益枯竭，可再生聚合物越来越受到人们的重视，其需求量在以每年 19%的速度增长，截止到 2017 年，全球的消耗量预计能达到一百万吨。β-月桂烯（$CH_3CH_2CH=C(CH_3)_2$-1,3-$CH_2=CCH=CH_2$）是一种萜类化合物，由两个异戊二烯单元构成，广泛存在于月桂油、马鞭草油、忽布油等精油中。尽管与异戊二烯结构类似，月桂烯聚合主要局限于自由基聚合和阴离子聚合，所得聚合物仅有 70%~80% 顺 1,4 选择性。最近，Visseaux 等人首次将稀土金属化合物用于月桂烯聚合，聚合物具有较高的 1,4 选择性。而 3,4-聚月桂烯至今没有报道。

之前，我们课题组报道了一类 NSN 型稀土双烷基配合物，在有机硼盐和 Al^iBu_3 活化作用下，可以催化异戊二烯的高全同、高 3,4 选择性聚合。本工作利用此活性种，首次实现了月桂烯的高全同 （*mmmm* > 99%）、高 3,4（> 99%）选择性聚合。所得到的 3,4-聚月桂烯是一种新型的弹性体，玻璃化温度为–42 °C。此外，此催化体系还实现了月桂烯和异戊二烯的高活性高选择性共聚合（如下图所示）。



5. Controlled synthesis of high molecular weight poly(3-hexylthiophene)s via Kumada catalyst transfer polycondensation with Ni(IPr)(acac)(2) as the catalyst

Xincui Shi, Aiguo Sui, Yongxia Wang, Yuesheng Li, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Chem Commun, 51(11), 2138-2140, 2015

Kumada 催化剂转移缩聚是可控合成共轭聚合物的新方法。其核心是催化剂的分子内转移过程，一个催化剂中心引发一条聚合物链。因此，能够合成分子量可控、端基明确的共轭聚合物，其次，通过顺序加料的方式可以合成全共轭的嵌段共聚物。近年来，随着该合成方法的快速发展，其单体适用范围已经得到拓展。然而，作为一种有效的合成方法，其所得聚合物的数均分子量都在 70 kDa 左右。因此，可控合成高分子量、窄分子量分布聚合物仍然是该合成方法亟待解决的问题。

究其原因主要有两方面：第一，聚合物链端基的稳定性较差，因此聚合后期容易发生歧化链终止反应；第二，催化剂中心在分子内转移的过程中从聚合物的主链脱落下来，进入聚合物溶液发生链转移反应。对于歧化反应，我们考虑可以通过降低催化剂的浓度，减少链端基的碰撞几率来抑制或者通过增加催化剂的位阻保护链端基。催化剂与聚合物主链的配位稳定性是限制该方法的主要因素。基于此，期望通过提高链增长的速率的方法,提高链增长相对于链转移和链终止的竞争力，并设计合成 Ni(0)中心与聚合物主链有强配位稳定性的催化剂。

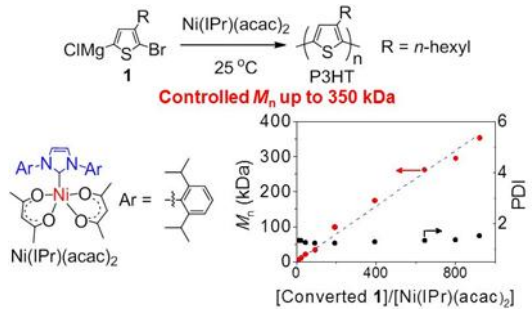


图 1

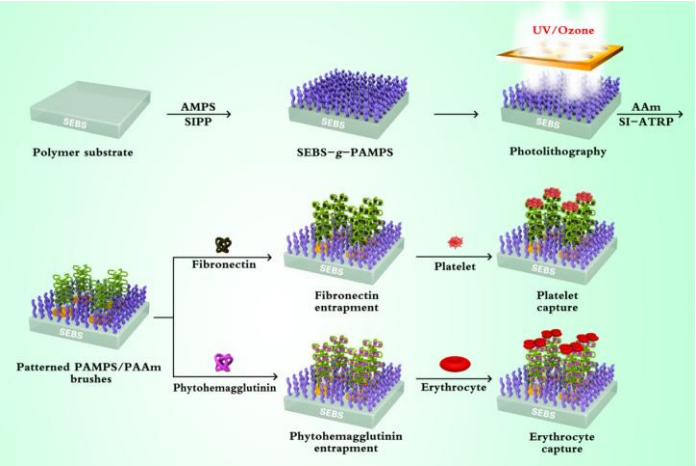
氮杂化卡宾配体是强的电子给体，而且其立体和电子效应可调，其镍、钯配合物在小分子 C-C 偶联反应中，表现了优异的性能。我们课题组，合成了卡宾乙酰丙酮镍配合物（Ni(IPr)(acac)2, (IPr = 二（2,6-二异丙基苯基）咪唑啉-2-叶立德)。并利用该催化剂研究了噻吩单体的聚合行为。对比 4.00 mol% Ni(dppp)Cl2, 10 min 实现单体完全转化，（Ni(IPr)(acac)2 具有较高的聚合活性，0.15 mol%催化剂用量的条件下，聚合 10 min，单体转化率可达 94.8%。密度泛函理论计算结果表明，IPrNi（0）与聚合物主链的络合能比 dpppNi(0)与聚合物主链的络合能低 45 KJ/mol。当催化的用量在 4.00-0.10 mol%范围内，聚合物的数均分子量与[converted monomer]/[Ni(II)]线性相关，并从 9.90 KDa 线性增加到 353 KDa，具体结果如图 1 所示。因此，该聚合具有活性链式聚合的特征。利用（Ni(IPr)(acac)2 催化剂我们首次实现了分子量大于十万的共轭聚合物的可控合成，突破了 Kumada 链式聚合反应合成共轭聚合物的分子量瓶颈。

6. A novel hydrophilic polymer-brush pattern for site-specific capture of blood cells from whole blood

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

Chem Commun, 51(20), 4200-4203, 2015

血细胞（血小板、红细胞）在血液储存过程中会由各种因素引发自身氧化或破坏，而患者输血时必须要确保所输入血液的质量和安全，通常需要定期对所保存血液的质量进行鉴定，这主要通过对捕获血细胞的形态进行观察来实现。常规的捕获血细胞的方式主要通过疏水相互作用来实现，但疏水的材料表面会对血细胞的细胞膜造成刺激损伤，从而影响检测结果的准确性，因此需要一种简便高效的能特异性捕捉各类血细胞又不对它们造成破坏的检测平台显得尤为重要。



在本文中我们利用一种新颖的“top-down/bottom-up”策略成功在 SEBS 表面构建了亲水性质的图案化二元分子刷结构，该策略由两步接枝过程实现，分别为光引发聚合技术（SIPP）和原子转移自由基聚合方法（SI-ATRP）组成。首先我们利用表面引发光聚合技术（SIPP）在苯乙烯类热塑性弹性体（SEBS）表面接枝了一层具有超亲水性质的聚 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸（PAMPS）分子刷，然后通过纳米压印技术结合均向刻蚀技术在 PAMPS 分子刷表面固定了图案化的 ATRP 引发剂，利用表面引发原子转移自由基聚合（SI-ATRP）接枝了第二层亲水的聚丙烯酰胺（PAAm）分子刷，从而成功构建了二元图案化的亲水性分子刷。随后我们利用 PAAm 分子刷分别吸附了对血小板和红细胞具有特异性识别作用的两种蛋白：纤连蛋白（FN）和植物血细胞凝集素（PHA），而超亲水 PAMPS 分子刷能够有效地阻止蛋白在材料表面的非特异性吸附，从而形成了两种目标蛋白的阵列。最终我们利用所制备的蛋白阵列，分别通过 FN 对血小板的特异性识别和 PHA 对红细胞的特异性识别作用，实现了血小板和红细胞的捕获，从而形成了各类血细胞阵列。相较于疏水相互作用，蛋白特异性识别作用表现出较高的捕获血细胞效率，并且能够在捕获血细胞过程中不对它们造成损害。

7. Syndioselective coordination polymerization of unmasked polar methoxystyrenes using a pyridenylmethylene fluorenyl yttrium precursor

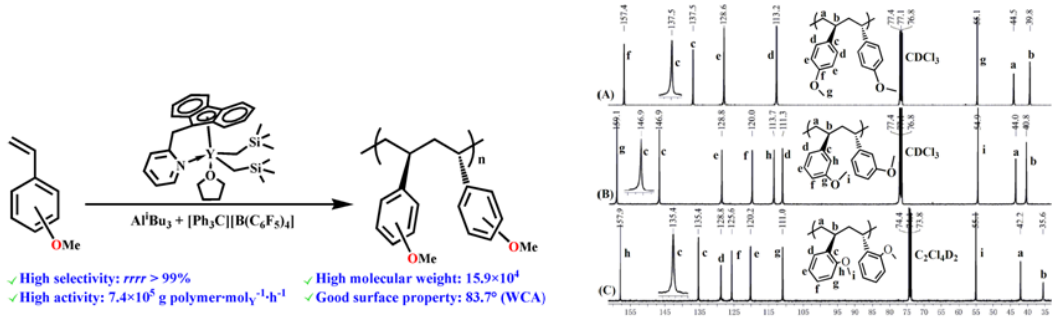
Dongtao Liu, Rong Wang, Meiyan Wang, Chunji Wu, Zichuan Wang, Changguang Yao, Bo Liu, Xinhua Wan, Dongmei Cui

Chem Commun, 51(22), 4685-4688, 2015

高间规聚苯乙烯是一种半结晶性热塑性塑料，具有熔点高、结晶速度快、介电常数低、耐热和耐溶剂性能好等优点，吸引了工业界的广泛兴趣。然而，由于其脆性大，加工温度过高（接近其降解温度），尤其是聚合物中缺乏极性基团大大限制了其工业应用。在聚烯烃大

分子链上引入极性功能基团，可以提高聚烯烃材料亲水性，可印染性、与其它聚合物的相容性，实现材料的高性能化。然而，由于单体上的极性基团极易与中心金属配位，在利用对苯乙烯具有高间规选择性的钛系催化剂催化含有极性基团（如甲氧基、胺基或卤素等）的苯乙烯聚合时，聚合反应的活性和选择性均明显降低，甚至所得不溶的聚合物。因此开发能够催化含有极性功能化基团的苯乙烯高活性高间规选择性的催化剂具有非常重要的意义。

我们利用具有限制几何构型的吡啶甲基芴稀土钇催化剂，通过在配体上引入强配位的吡啶基团从而减弱了单体上的极性基团与中心金属的配位，首次实现了甲氧基苯乙烯的高活性高间规选择性配位插入聚合（如图所示），聚合反应活性为 7.40×10^5 g mol_Y^{-1} h^{-1}，聚合物的间规选择性为 *rrrr* > 99%，分子量为 15.9×10^4。改变取代基在苯环上位置的（邻位/间位/对位），聚合物的高间规选择性不变。通过静态接触角实验表明甲氧基功能化高间规聚苯乙烯的极性叫聚苯乙烯大大提高。该研究成果为极性烯烃单体催化剂的设计提供了新思路，同时也为高间规聚苯乙烯的化学改性提供了新方法。



Chem. Commun., 51(22), 4685-4688, 2015

8. A novel strategy to synthesize well-defined PS brushes on silica particles by combination of lithium-iodine exchange (LIE) and surface-initiated living anionic polymerization (SI-LAP)

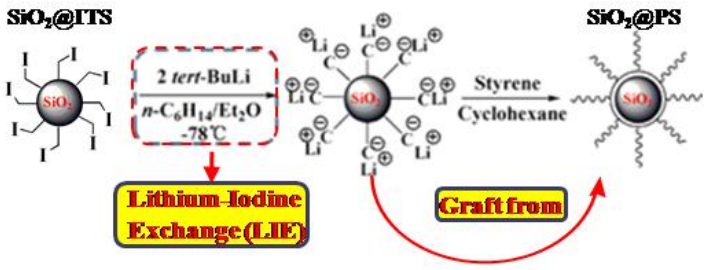
Jiakang Min, Yichao Lin, Jun Zheng*, Tao Tang*

Chem Commun, 51(27), 5921-5924, 2015

自 20 世纪 90 年代以来，聚合物基纳米复合材料因其在诸多研究领域表现出的优异性能而广受世人关注。然而，纳米粒子在聚合物基体中的易团聚特性，强烈制约着纳米复合材料许多潜在优异性能的开发。为了克服这个难题，使纳米粒子高度均匀且有规律的分散在聚合物基体中，必须对纳米粒子表面进行改性。大量研究表明，制备一种以无机刚性粒子为内核、柔软的聚合物刷为外壳的核壳结构杂化粒子是解决上述难题的行之有效的方法之一。为此，面引发活性自由基聚合（如 ATRP、RAFT）和阳离子聚合以及开环聚合、面引发光聚合等聚合手段纷纷被引入到制备这类结构明确的核壳杂化粒子中。一般来说，聚合物刷的接枝密度、分子链长度和分子量以及分子量分布的可调控性对改善杂化粒子与聚合物基体的界面相互

作用至关重要。

为了探索出一种对聚合物刷结构参数调控能力更强的聚合方法，唐涛课题组尝试用面引发活性阴离子聚合的方法制备结构明确的核壳结构杂化粒子。通过将有机化学中经典的均相小分子“锂碘交换”反应成功运用到高分子“面引发活性阴离子聚合”中，不仅实现了在两相界面中实施“锂碘交换”反应的突破，而且在无机单分散二氧化硅粒子表面通过“面引发活性阴离子聚合”，实现了窄分子量分布聚苯乙烯聚合物刷的原位增长。具体合成路线图如下：



Chem Commun, 2015, 51(27), 5921-5924

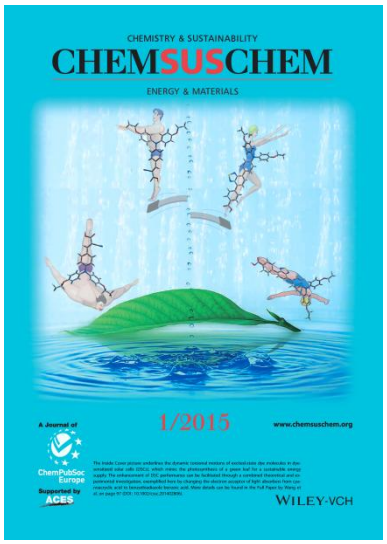
这种聚合方法能够精准的控制聚合物刷的结构参数，为制备无机粒子/聚合物刷核壳结构杂化粒子提供了一种新的策略，而且在其他研究领域具备一些潜在应用。

9. Electron-acceptor-dependent light absorption, excited-state relaxation, and charge generation in triphenylamine dye-sensitized solar cells

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

ChemSusChem, 8(1), 97-104, 2015

为了实现高性能有机光敏染料的理性设计，需全面的理解染料敏化太阳电池中光功能界面复杂的激发态演化及多通道电荷转移机制。在本工作中，我们以简单的烷氧基三苯胺为电子给体，结合理论模拟与实验测量，系统比较了将电子受体从氰基丙烯酸切换到苯并噻二唑-苯甲酸时染料能级、光吸收、激发态演化及电子注入动力学的变化规律。基于密度泛函及含时密度泛函理论计算发现，，这两种有机染料平衡激发态与基态结构结都有较大的不同。以氰基丙烯酸为电子受体的染料的结构变化主要发生在三苯胺单元，而以苯并噻二唑-苯甲酸为电子受体的染料主要发生共轭电子骨架的平面化。激发态结构弛豫会引发较大能量的降低，大大减小了平衡激发态电子注入的热力学驱动。飞秒瞬态吸收光谱测试证实了电子注入动力学驱动的减小会导致电子注入速率的减慢。该研究表明未来通过降低 LUMO 获得低能隙染料时需特别控制激发态结构/能量弛豫、延长激发态寿命，从而有效抑制非电子注入激发态失活。该工作以内封的形式发表在 ChemSusChem 上。

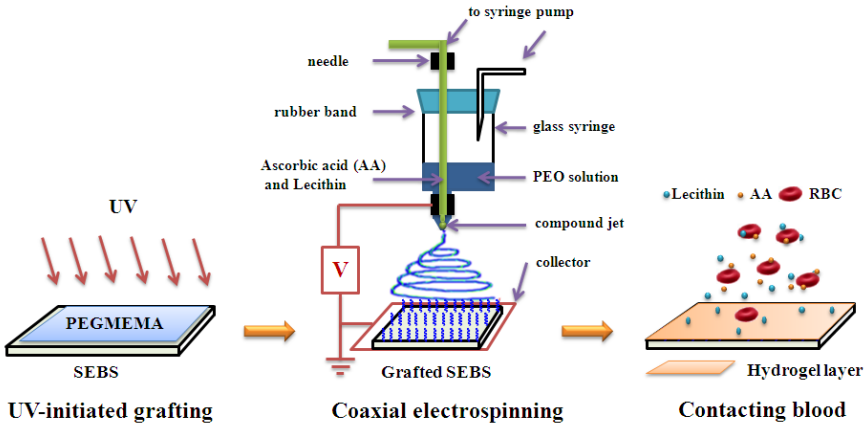


10. Binary release of ascorbic acid and lecithin from core-shell nanofibers on blood-contacting surface for reducing long-term hemolysis of erythrocyte

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

Colloid Surface B, 125, 28-33, 2015

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。



Colloid Surface B 125, 28-33, 2015.

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）、卵磷脂分子和维生素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。

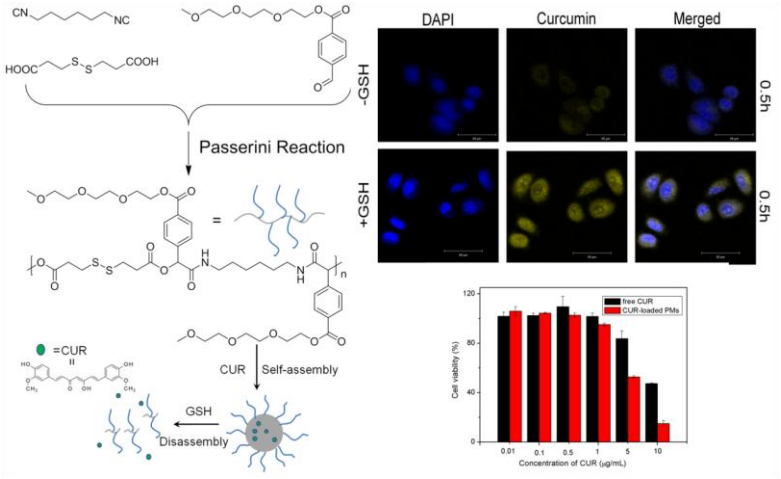
实验结果表明，纳米纤维与血液接触后，会在血液中释放卵磷脂和维生素分子；释放速率主要通过 PEO /卵磷脂凝胶溶解来控制。释放的卵磷脂及维生素与红细胞膜发生相互作用，进而保持红细胞的正常功能和形状。因此，我们构建的与血液接触表面，同时降低了对红细胞的机械和氧化损伤，从根本上解决了存储红细胞的溶血问题。这不仅为制备高抗凝血生物材料体外红细胞存储提供了新方法，而且为体内抗溶血材料的设计提供了理论指导和实验支持。

11. Reduction-sensitive amphiphilic copolymers made via multi-component Passerini reaction for drug delivery

Wenhai Lin, Xingang Guan, Tingting Sun, Yubin Huang, Xiabing Jing, Zhigang Xie*

Colloid Surface B, 126, 217-223, 2015

随着材料化学和药物传递的不断发展，刺激响应性的药物传递体系越来越受到大家的关注。合成用于肿瘤治疗的刺激响应性的药物传递体系更是一个热门。然而合成刺激响应性材料往往需要非常苛刻的条件，比如高温高压，需要金属催化剂等等。谢志刚研究员课题组长期致力于合成用于药物传递的刺激响应性材料，然而这种材料的合成往往需要多步且严苛的实验条件。通过 Passerini 反应简易合成还原响应性聚合物已有报道，然而通过 Passerini 反应合成还原响应性的两亲性聚合物并用于药物传递却是鲜有报道。本研究通过多组分 Passerini 反应在非常温和的实验条件下（室温常压，无需催化剂），一锅法制备了有还原响应性的两亲性聚合物，大大简化和优化了实验条件，为合成具有刺激响应性的两亲性聚合物提供了一个新思路和方法。



所合成的聚合物自组装成纳米粒并用于药物的智能传递，药物的纳米体系相对于药物自身显示出更高的细胞抑制率。

12. Biomimetic glycopolymers tethered gold nanoparticles: Preparation, self-assembly and lectin recognition properties

Danfeng Pei, Yanchun Li, Qingrong Huang, Qu Ren, Fan Li*, Tongfei Shi*

Colloid Surface B, 126, 367-373, 2015

金纳米粒子因合成简单、表面易修饰等特点已被成功的应用于免疫染色、光热治疗、生物传感、药物输运等领域。而提高金纳米粒子的生物相容性是实现其生物学应用的基础。含糖聚合物作为生物相容性分子，用其修饰金纳米粒子不仅能够提高金纳米粒子的生物相容性而且由于含糖聚合物的分子识别性复合材料还可被用于生物检测。

另外，含糖聚合物在水溶液中有着丰富的自组装行为。因此，用含糖聚合物修饰金纳米粒子可能会存在着含糖聚合物诱导的金纳米粒子的自组装。而组装之后的金纳米粒子的光、电等性质发生了耦合，使得这些组装体成为了一种新型的材料。这种组装后的材料在药物输运，微反应器，纳米催化等领域具备广阔的应用前景。为此石彤非课题组制备了一种两亲性含糖聚合物修饰的金纳米粒子，并将复合材料作为探针研究了其对刀豆球蛋白的检测，另外还对复合材料在水溶液中的组装行为进行了研究。具体内容如图所示：



Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 126, 367-373, 2015

实验结果表明：将复合材料作为探针用于刀豆球蛋白的检测时，借助于金纳米粒子的表面等离子共振吸收，可检测的刀豆蛋白的最低浓度为 20 nM，此复合材料作为探针具备检出限低，灵敏度高的特点。另外，复合材料水溶液组装行为研究表明，我们可以通过调节接枝

的含糖聚合物中疏水嵌段的长度和所占比例，实现复合材料在水溶液中的形貌从不规则的聚集体到球形囊泡的转变。组装后的复合材料在药物的靶向输运，微反应器等领域都将有着潜在的应用。

13. Quantum dots encapsulated glycopolymer vesicles: Synthesis, lectin recognition and photoluminescent properties

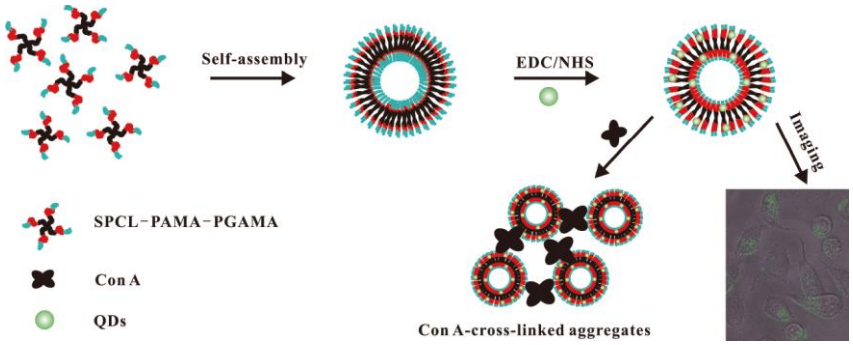
Danfeng Pei, Yanchun Li, Qingrong Huang, Qu Ren, Fan Li*, Tongfei Shi*

Colloid Surface B, 127, 130-136, 2015

近十几年来的研究工作表明聚合物囊泡在药物的输运方面展现了巨大的潜能。但是，尽管很多文献报道了将聚合物囊泡用作体内或体外的药物输运载体，但是这些载体大都由于缺乏靶向性不能在特定的组织或者细胞表面富集，从而降低了药物的治疗效果。因此，很有必要设计一些对某一器官或者细胞具有靶向作用的聚合物囊泡作为药物输运的载体。另外，当药物载体进入体内后，准确了解载体的位置和分布对于评估药物的疗效很有必要。所以，设计合成一种多功能的聚合物囊泡用于药物的靶向输运和追踪很有意义。

聚合物囊泡载体的靶向性可以通过在囊泡的最外层修饰上具有靶向功能的分子来实现。含糖聚合物由于能模拟天然多糖行使分子识别的功能在药物靶向输运方面有着潜在的应用。与其他靶向分子相比含糖聚合物还有着成本低、不会被体内酶水解、靶向性好等优点。对于药物载体的位置和分布的追踪，可以利用荧光成像技术来实现。量子点(QDs)由于其较高的量子产率，不易光漂白等良好的光学性质在生物医学成像领域有着重要应用。

为了实现聚合物囊泡在药物的靶向输运和荧光成像上的应用，石彤非课题组制备了一种包裹有量子点的含糖聚合物囊泡(Gly@QDs)，研究了复合材料的分子识别性质，并将该复合材料用于了细胞内的荧光成像。具体内容如图所示：



Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 127, 130-136, 2015

实验结果表明：Gly@QDs囊泡能够特异性的识别Con A蛋白，而且这一识别过程并未引

起复合材料光学性质的显著变化。含糖聚合物囊泡的包裹大大降低了QDs的毒性，Gly@QDs复合材料进入细胞后能够发射绿色荧光，因此Gly@QDs复合材料不仅可以用作药物的靶向输运载体还可以作为荧光标记材料来追踪载体的位置。

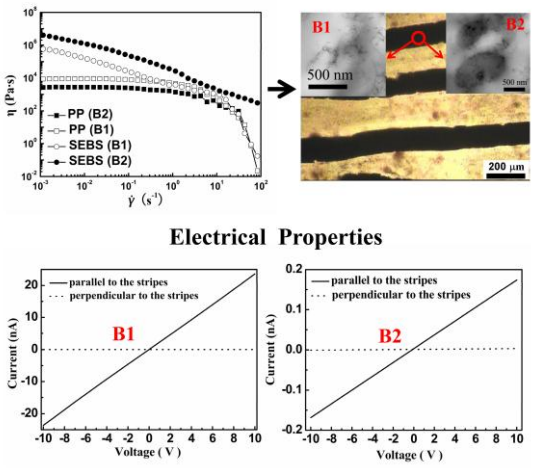
14. Parallel carbon nanotube stripes in polymer thin film with tunable microstructures and anisotropic conductive properties

Jinrui Huang, Yutian Zhu*, Wei Jiang, Qingxin Tang

Compos Part A-Appl S, 69, 240-246, 2015

众所周知，剪切流场可以诱导胶体颗粒或者液滴行成具有规则形貌的结构。在我们的前期工作中，我们成功地通过剪切流场的诱导作用，使导电的石墨烯、多壁碳纳米管在聚丙烯基体中自发沿垂直剪切流场方向形成规则条带结构，获得了显著的导电各向异性的高分子复合材料。然而，到目前为止，还尚不清楚如何控制这些条带的内部微观结构及其导电性能。

在本工作中，我们发现通过调节聚丙烯（PP）/苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEBS）/十八胺改性多壁碳纳米管（MWCNTs-ODA）（PP/SEBS = 90/10，w/w）纳米复合材料中的分散相 SEBS 和连续相 PP 的粘度比，可以对导电各向异性聚合物薄膜中 MWCNT-ODA 条带的微观结构及其导电性能进行控制，如下图所示：



Composites: Part A, 69, 240–246, 2015

15. Synthesis and properties of greenish-blue-emitting iridium dendrimers with N-phenylcarbazole-based polyether dendrons by a post-dendronization route

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

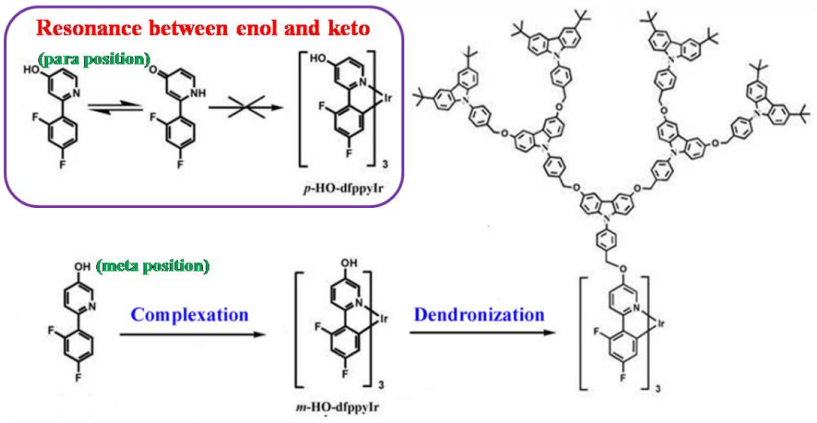
Dalton T, 44(3), 1052-1059, 2015

树枝状铱配合物由于外围树枝对发光核的隔离和包封作用减少了浓度淬灭效应，因此非

常有潜力应用于制备非掺杂溶液加工型磷光器件。传统的合成树枝状铱配合物的方法是先合成树枝状配体后进行配位反应，即前功能化的方法。该方法由于树枝状配体的位阻或与常用配位溶剂的兼容性差等因素的影响导致产率低，并且普适性差。

针对这一问题，王利祥课题组发展了一种树枝状铱配合物可控合成的后功能化方法，即先合成带有羟基反应官能团的铱配合物中心核，后与功能型树枝反应，设计合成了一代至三代树枝状蓝绿光铱配合物（Ir-G1B，Ir-G2B 和 Ir-G3B），其产率均在 50%以上。研究发现，随着树枝代数的增加，膜态光谱逐渐蓝移，三线态激子寿命逐渐增加，表明分子间相互作用减弱。相应地，Ir-G1B~Ir-G3B 制备的非掺杂器件的最大电流效率从 4.7 cd/A 提高至 9.2 cd/A。

本研究为后功能化合成方法的普适性特点提供了实例支撑，即在前期绿光树枝状铱配合物（Polym. Chem., 6(7), 1180-1191, 2015）的工作基础上，通过中心铱配合物核和外围树枝的组合优化，可以方便地对发光波长和浓度淬灭效应进行调控，为获得多样化的功能树枝状铱配合物提供了新途径。



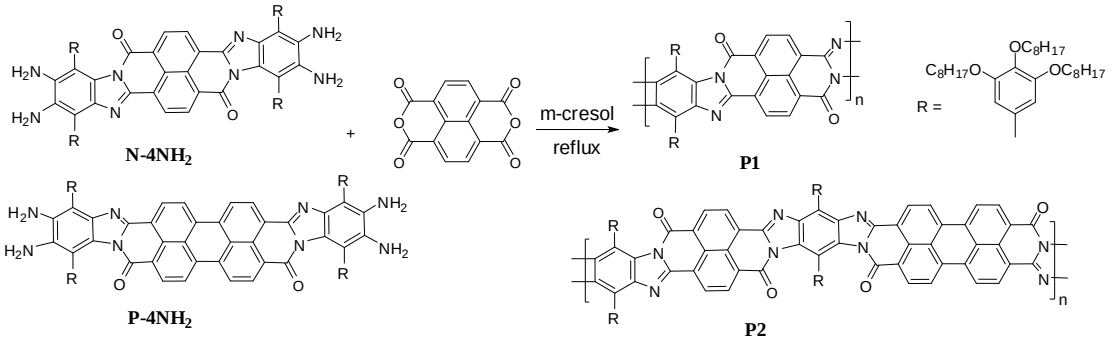
16. Soluble ladder conjugated polypyrrones: Synthesis, characterization and application in photodetectors

Qun Wang, Ji Qi, Wenqiang Qiao*, Zhi Yuan Wang*

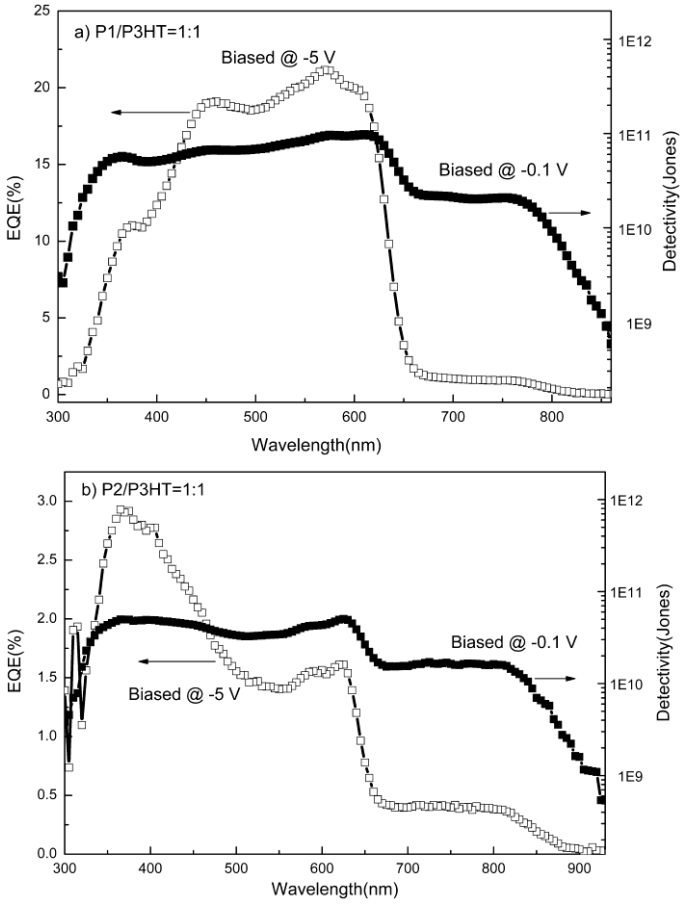
Dyes Pigments, 113, 160-164, 2015

有机半导体是构筑有机光电器件的关键材料，其中 P 型有机半导体的发展十分迅速，但是 N 型有机半导体的发展则要落后很多。在有机光伏领域，能够作为受体材料的 N 型有机半导体更是屈指可数，其中应用最广的是富勒烯类受体材料，像 PCBM 等。但是，这类受体材料在可见光区的吸收非常弱，在近红外区域更是不存在吸收，并且这类受体材料与给体型聚合物形成的异质结多是一种不稳定的相结构，这会影响器件在实际应用中的性能和寿命。而一些聚合物型的受体材料在一定程度上可以弥补上述富勒烯类材料的不足。

BBL（苯并咪唑异喹啉）属于一类梯形聚吡咙，特殊的梯形共轭骨架使得这类材料具有较高的电子迁移率。它曾被用作受体材料构筑太阳能电池和光电探测器。但是，BBL 只能溶于强酸或者路易斯酸/硝基甲烷溶液中，不利于加工及应用。



王植源课题组设计并合成了带有致溶基团并含有 BBL 结构单元或类似结构的两个重要中间体四胺，并以此为基础通过与萘-1,4,5,8-四酸二酐缩聚得到了两个梯形聚吡咙 P1 和 P2。两个梯形聚吡咙在常见有机溶剂中具有很好的溶解性并且能够在不同的基底上成膜，可以方便地进行溶液加工。在膜态下，两聚合物呈现出较宽的光谱吸收，几乎可以覆盖整个可见光区并拖尾至 1000 nm。两聚合物都具有较大的电子亲和势（~ 4.0 eV）,并且在场效应晶体管测试中都体现出典型的 N 沟道活性，电子迁移率可以达到 $2\times10^{-3}cm^2V^{-1}s^{-1}$。



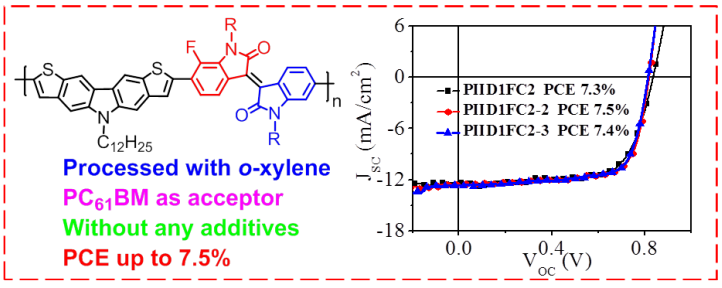
用两个梯形聚吡咙作为受体材料分别与常见的给体聚合物 P3HT 构筑的光电探测器能在 300-900 nm 给出响应，其中最大探测率可以达到 10^{11} Jones，而在 800 nm 处的探测率也可以达到 10^{10} Jones 以上。说明这类梯形聚吡咙作为受体材料在有机光伏领域具有一定的应用价值。

17. Low bandgap conjugated polymers based on mono-fluorinated isoindigo for efficient bulk heterojunction polymer solar cells processed with non-chlorinated solvents

Yunfeng Deng, Weili Li, Lihui Liu, Hongkun Tian*, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng*, Fosong Wang

Energ Environ Sci, 8(2), 585-591, 2015

体相异质结聚合物太阳能电池（BHJ-PSCs）是一种有发展前途的可再生能源。近十年来，该领域发展迅猛，单结 BHJ-PSCs 的能量转化效率（PCE）已经超过 9%。但是，高性能 BHJ-PSCs 通常采用对人体和环境有害的氯代溶剂制备，包括氯仿、氯苯和邻二氯苯等。从 BHJ-PSCs 的实际应用和可持续发展的角度讲，BHJ-PSCs 的制备应该使用环境友好的非氯代溶剂，同时保证器件具有高的 PCE。为了实现上述目的，首先需要共轭聚合物在非氯代溶剂中有好的溶解性。然而，具有高迁移率和窄带隙特征的共轭聚合物在非氯代溶剂中的溶解性往往较差。通常，增大聚合物主链的弯曲程度，引入大位阻的侧链以及在 SP^3 杂化的原子上（例如 C，Si）引入侧链，可以提高共轭聚合物的溶解性。可是，这些调节手段使得聚合物链间的堆积距离增大或者堆积有序性降低，进而影响聚合物的电荷传输性能。另外，聚合物的区域规整度也影响它们的溶解性，通过适度降低聚合物的区域规整度，有可能在提高其在非氯代溶剂中的溶解性的同时维持其迁移率。基于上述考虑，我们设计并合成了基于单氟代异靛蓝和二噻吩并吡咯的 D-A 型窄带隙共轭聚合物给体材料（如图所示），着重研究了以邻二甲苯为加工溶剂的 BHJ-PSCs 的器件性能。

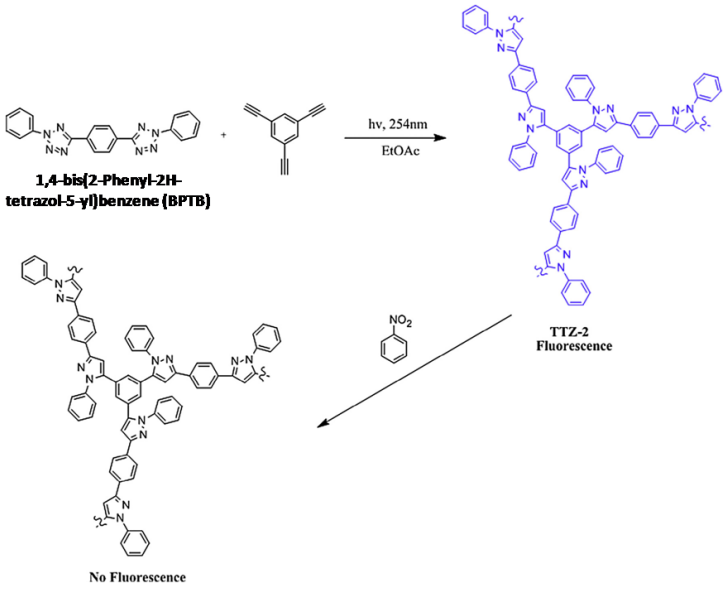


采用 Stille 聚合反应合成了含有不同支化位点烷基链的三个聚合物 PIID1FC2，PIID1FC2-2 和 PIID1FC2-3。它们的数均分子量（Mn）和分散度（PDI）依次分别为 60.8 KDa/2.7，44.2 KDa /2.6 和 49.5 KDa /1.9。上述数据是通过高温 GPC 获得的（1,2,4-三氯苯，150 ºC）。这三个聚合物都可以溶解在邻二甲苯和 1,2,4-三甲苯中，其中在邻二甲苯中的溶解度大于 5

mg/ml。与之不同的，相应的不含氟和含有二个氟原子的聚合物不能溶解在非氯代溶剂中，只能溶解在热的氯苯或邻二氯苯中。溶解性得到改善的原因在于在异靛蓝片段上引入单个氟原子降低了整个聚合物主链的区域规整度。通过循环伏安法获得了它们的 HOMO 与 LUMO 能级，分别为：PIID1FC2，-5.30/-3.67 eV；PIID1FC2-2，-5.28/-3.64 eV 和 PIID1FC2-3，-5.27/-3.67 eV。所有聚合物都呈现出两个吸收带，最大吸收峰值分别位于 410 nm 和 685 nm。从溶液态到薄膜态，聚合物的吸收光谱变宽，但是最大吸收峰值几乎没有变化。这三个聚合物的光学能隙约在 1.60 eV。IID 片段上烷基链的支化点位置对聚合物的吸收光谱和电化学能级几乎没有影响，但是对聚合物的空穴传输能力有一定的影响。随着支化点远离聚合物链骨架，聚合物的空穴迁移率逐渐提高，最高为 1.9 x $10^{-2}$$cm^2$/Vs（PIID1FC2-3）。以这三个聚合物为给体材料、$PC_{61}BM$ 为受体材料、邻二甲苯为溶剂制备的聚合物太阳能电池器件的 PCE 都超过了 7%，最高可达 7.5%，比采用邻二氯苯为溶剂制备的器件的 PCE 高约 20%。透射电子显微镜（TEM）和单载流子器件研究表明，相比于以邻二氯苯为溶剂，以邻二甲苯为溶剂制备的共混薄膜具有更好的形貌、更高的迁移率以及更加平衡的载流子传输，因此，器件的激子复合几率更小、PCE 较高。我们的材料设计概念对 BHJ-PSCs 的发展具有实际意义。

18. Light-induced synthesis of cross-linked polymers and their application in explosive detection
Yangxue Li, Wei Zhang, Zhiyong Sun, Tingting Sun, Zhigang Xie*, Yubin Huang, Xiabin Jing
Eur Polym J, 63, 149-155, 2015

作为多孔材料家族的重要一员，交联聚合物（Cross-linked polymers）是通过所组成的各有机结构单元之间通过共价作用而形成的。有关交联聚合物的研究一直以来都是高分子材料科学领域研究的一个热点方向，近年来随着这类聚合物在气体分离与存储方面的优异表现，而引起了科学界的持续关注，获得了长足的发展。到目前为止，交联聚合物的合成方法主要有以下几种，如：Sonogashira–Hagihara 偶联、Yamamoto 偶联、Suzuki 偶联、铜/铅催化的炔烃聚合、ZnCl2 催化三聚反应、亚胺缩合反应、硼氧烷环缩合反应等等。然而，几乎所有的这些方法需要高温高压等较为苛刻的反应条件，同时需要加入价格不菲的贵金属催化剂。因此，开发出一类简单、温和、环境友好的高效反应来制备交联聚合物，仍然是该领域的一大挑战。光作为一种常见的能量供体，已被用来驱动诸多化学反应。光驱动的化学反应受到越来越多的关注，主要是因为光可以在较为温和的条件下为参与反应的底物提供热力学上所必需的能量来获得最终的产物。据我们所知，利用光诱导的交联聚合物的研究还较少报道。

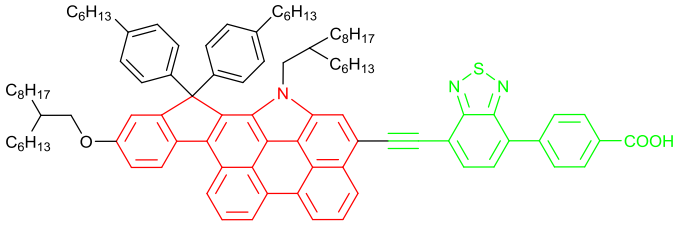


在本文中，利用 1,3-二极环加成反应（1,3-dipolar cycloaddition）这一典型的“点击”化学反应，如图所示，首先合成出 1,4-bis(2-Phenyl-2H-tetrazol-5-yl)benzene (BPTB)，与 1,3,5-triethynylbenzene (TEYB)在紫外光照射下反应 48 小时，点击制备出交联聚合物 TTZ-2。该化合物呈现出典型的蓝光，可以用来作为化学传感器，当引入一系列硝基芳香化合物时，研究表明对于硝基苯具有最好的检测效果，拟合计算出其检测限为 0.196 ppm。上述化合物的成功制备为基于光诱导的多孔交联聚合物的合成提供了一条新颖的、绿色、快速的合成方法。

19. Donor/Acceptor indenoperylene dye for highly efficient organic dye-sensitized solar cells
Zhaoyang Yao, Min Zhang, Heng Wu, Lin Yang, Renzhi Li, Peng Wang*
J Am Chem Soc, 137(11), 3799-3802, 2015

鉴于多吡啶钌染料的贵金属资源短缺与重金属毒性，以及不对称结构的锌卟啉染料的低的制备产率与欠佳的稳定性，开发色彩亮丽、不受资源限制的有机染料是近十年来染料敏化太阳电池的研究热点，但有机染料的光电转换性能迟迟不能取得突破。在本工作中，我们基于材料计算，从头设计并合成出完全平面化的、含氮杂原子的多环芳烃（PAH）电子给体（IPC，氮环化的茚并芘，或说是茚并菲并咔唑，图中红色部分），并通过三键与前期（Energy Environ. Sci., 2013, 6, 2944）研发的苯并噻二唑-苯甲酸（图中绿色部分）二元电子受体结合，制备出具有自主知识产权的高性能有机染料 C275。使用单一的有机染料，就可以制备出效率达 12.5%的染料敏化太阳电池。该研究突破了有机光敏染料的同质研究模式，对于先导发色核的创制具有重要的启示意义。该论文发表后，JACS 以“Metal-free molecule rivals high-performance metal-organic dyes”对该成果进行了亮点评述。此外，该工作还被美国《化学与工程新闻》（Chemical & Engineering News）以“A Better Perylene Suncatcher”为题目进行

了点评。



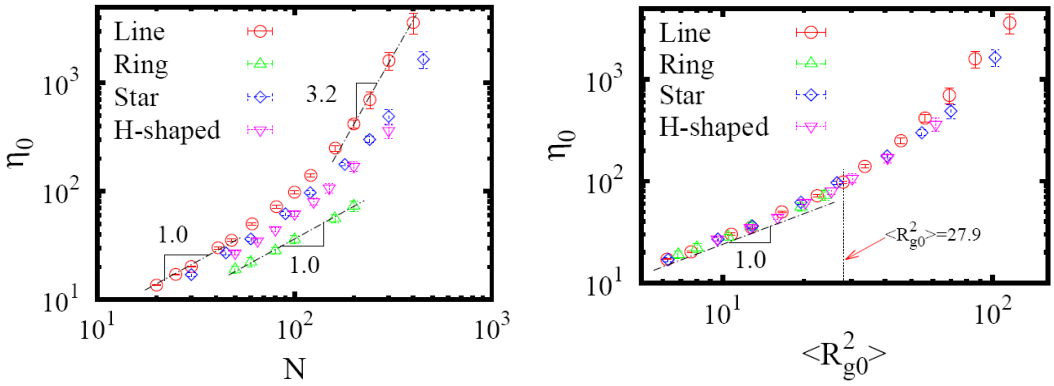
20. Simulation studies on architecture dependence of unentangled polymer melts

Xiaolei Xu, Jizhong Chen*, Lijia An

J Chem Phys, 142(7), 74903, 2015

高分子体系复杂流变学行为的微观本质一直是高分子科学研究的难点。实验上发现影响高分子粘弹性的主要因素包括分子量、分子链拓扑结构及外场的类型和强度。高分子是极易发生形变的软物质，在剪切条件下，熔体的宏观流变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。目前的观点认为高分子的流变性质与分子链在外场条件下的取向、拉伸、tumbling 和 rotation 动力学以及解缠结行为密切相关。但高分子的构象与动力学是依赖于其拓扑结构的，因此需首先解决不同拓扑结构对流场的响应问题。

在本工作中，我们利用非平衡态分子动力学方法对比研究了线形、环形、星形及 H 形高分子熔体在线性和非线性粘弹区的流变行为，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，系统地揭示了流变行为所对应的链的信息，明确了不同拓扑结构对剪切场的响应机制及与宏观流变性质之间关系。传统的观点认为高分子的流变性质是依赖于分子链拓扑结构的，我们的模拟结果首先证实了这个观点，同时重复了理论和实验上已知的各种标度关系。然而这种观点是基于相同分子量条件下的，从分子链尺寸角度，我们发现非缠结高分子体系的零切粘度与分子链拓扑结构无关的。同时，我们的研究表明零切粘度与拓扑结构无关的规律只适用于极易变形的高分子体系，对于多臂、短臂的星形链体系（其形变能力受到较硬内核的影响）是不适用的。我们在剪切场条件下的研究结果表明：具有相同平衡态尺寸的不同拓扑链结构的非缠结高分子体系呈现相同的流变行为，但他们的结构和动力学明显与链的结构相关。



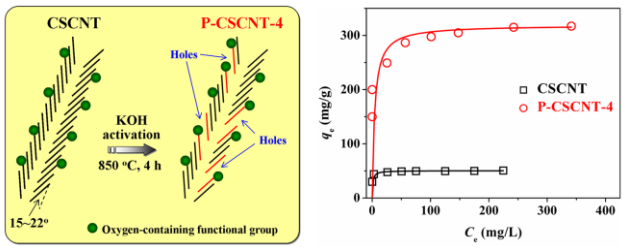
J Chem Phys, 142(7), 74903, **2015**

21. A facile approach to prepare porous cup-stacked carbon nanotube with high performance in adsorption of methylene blue

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

J Colloid Interf Sci, 445, 195-204, 2015

在过去的十几年里，“杯叠”碳纳米管（CSCNTs）作为独特的功能纳米材料，引起了人们浓厚的兴趣。与传统的 CNTs 不同之处在于它的石墨层排列与轴向存在一定的夹角，从而使得在其表面和内部有大量暴露的和反应性的边缘。因而，对 CSCNTs 的表面改性或者化学修饰使得它在微电子、吸附剂、复合材料、能源存储、电化学传感器和不均相催化等领域有着潜在应用。目前，天然气是化学气相沉积中合成 CSCNTs 较为普遍的碳源。相比天然气，利用聚合物作为碳源则为将废旧聚合物大规模转化成 CSCNTs 提供了新的回收途径。国内外众多研究小组开展了聚合物碳化制备 CNTs 的研究，遗憾的是只有一篇文献报道了利用聚合物来制备 CSCNTs。Komori 等最近通过镍催化剂催化聚乙烯醇裂解制备 CSCNTs。但是，产率仅为 1.6 wt %（ Langmuir 28 (2012) 8760–8766）。我们课题组首次利用“组合催化”的策略将聚丙烯高效转化成 CSCNTs，产率高达 50 wt %。之后，我们利用 KOH 活化的方法，刻蚀部分斜着的石墨层，在 CSCNT 表面和内部形成斜着的孔道，从而制备出多孔 CSCNT（P-CSCNT），比表面积从 218.7 m^2/g 增加到 558.7 m^2/g，亚甲基蓝的最大吸附量从 50.5 mg/g 增加到 319.7 mg/g。这主要归因于 P-CSCNT 与染料分子之间的孔填充、静电相互作用、氢键相互作用和 π-π 相互作用。

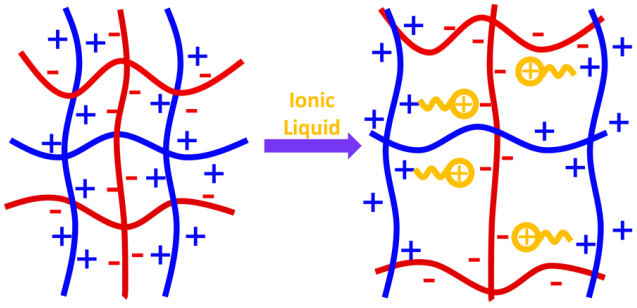


(Journal of Colloid and Interface Science 445 (2015) 195–204)

而传统的 CNT 经过相同的 KOH 处理后不会表现出生成孔道的现象。这种 CSCNT 独特的现象是我们在国际上首次发现的，不仅为将聚合物转化成高附加值碳材料提供了新方法，还为制备多孔杯叠碳管提供新途径。

22. Ionic liquids as plasticizers for polyelectrolyte complexes
Bodong Zhang, David A. Hoagland, Zhaohui Su
J Phys Chem B, 119(8), 3603-3607, 2015

聚电解质复合物材料的分子间存在着高密度的离子键，这种高密度的离子键的存在虽然可以使该材料具有良好的稳定性，但是导致该材料脆性强、难溶于水及有机溶剂，严重影响了其本体材料的工艺处理能力。为了提高该材料的工艺处理能力，研究者将小分子无机盐引入到该材料中。由于小分子无机盐离子的引入可以打破聚电解质分子之间的交联，能够起到增强分子链段的移动性并且软化聚电解质复合物本体材料的作用。然而，无机盐离子与聚电解质分子之间存在着相容性差的问题。因此，苏朝晖课题组尝试将作为有机盐的离子液体引入到聚电解质复合物中，借此解决了分子之间相容性较差的难题，从而更好地增强了该材料的工艺处理能力。



实验结果表明：通过调节离子液体浸泡液的浓度，从而可调控聚电解质复合物中离子液体的数量，该方法可以有效地增塑聚电解质复合物。相对于简单的无机盐离子而言，离子液体阳离子借助于其强疏水和较大的体积特点，两者的共同作用起到了有效分离聚电解质分子间的相互作用，为聚合物链段运动提供了更大的自由体积，同时也降低了聚电解质复合物材料的玻璃化转变温度。更重要的是，作为有机盐离子的离子液体的引入不但扩展了聚电解质复合

物材料的工艺施工窗口，同时也增强了人们对该种材料的驾驭能力。

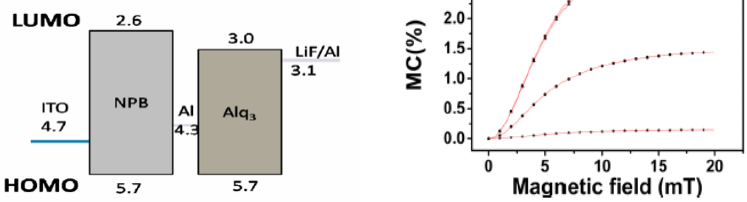
23. Electron-hole pair model in bulk-limited organic light-emitting diodes

Kai Xu, Dongge Ma*

J Phys Chem C, 119(1), 640-643, 2015

有机光电材料与器件同时具有半导体特性和磁学特性，不但表现出优异的光学和电学性能，还表现出奇特的室温磁场响应，这是固体功能材料中唯一具有光、电、磁多功能特性的材料体系，这一独有的特性使之成为能源、国防、信息和探测领域的战略性多功能材料，也使有机光电子学研究拓展到有机自旋光电子学这一崭新的学科领域。对有机光电子器件磁场效应的研究，成为该领域的最新研究热点。有机磁场效应的产生机理有如下三个：“电子-空穴对模型”、“双极化子模型”和“激子-电荷反应模型”，这三个模型的本质区别涉及到有机磁电阻研究的一个基础学科问题：外磁场究竟改变了电荷密度还是改变了电荷迁移率，或者两者都改变了，针对这一科学问题，我们进行了如下研究。

如下图所示，激子在空穴传输层 NPB 和电子传输层 Alq_3 之间形成并发光，在 NPB/Alq3 界面插入一层 Al，利用 Al 来淬灭激子，就可以控制器件中激子与载流子的比例，从而研究磁场效应的变化规律。研究发现在 NPB/Alq3 发光体系的有机发光二极管中，电子-空穴对模型是磁电阻的主要形成机理。随后分析了单重态激子和三重态激子对磁电阻的影响。在 NPB/Alq3 界面插入超薄层的发光物质，该物质是荧光材料，只能利用单线态激子发光。通过磁电阻研究发现，磁电阻主要来源于单线态激子的分离过程。最后我们从理论上分析了空间电荷限制电流（SCLC）对磁电阻的影响。研究发现，除了超精细耦合作用，电子（空穴）的浓度也能影响磁电阻的线型。



J Phys. Chem. C, 119, 640-643, 2015

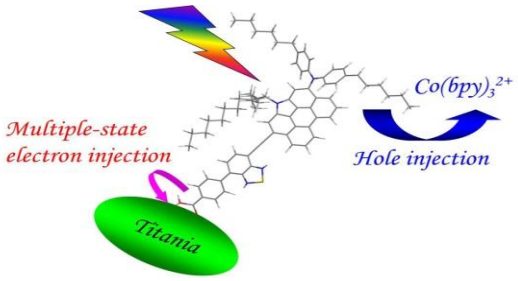
24. Electron-acceptor-dependent light absorption and charge-transfer dynamics in n-annulated perylene dye-sensitized solar cells

Lin Yang, Yameng Ren, Zhaoyang Yao, Cancan Yan, Wentao Ma, Peng Wang*

J Phys Chem C, 119(2), 980-988, 2015

在本工作中，我们以烷基二苯胺功能化的菲并咔唑(DPA-PC)为电子给体，结合苯并噻二

唑-苯甲酸（BTBA）及乙炔-苯并噻二唑-苯甲酸（EBTBA）电子受体，合成出两种新型芘类给受体有机染料 C269 与 C270。系统研究了电子受体结构依赖的分子能级、光吸收、电荷转移动力学及光伏性能。用 EBTBA 取代 BTBA 降低了染料的 LUMO 能级，减小了 FMO 能隙，增强了对低能太阳光子的吸收。光电流活动谱测量表明 LUMO 能级的降低并未影响器件外量子效率极值。但飞秒瞬态吸收吸收光谱测试表明热力学驱动力的减小导致激发态染料向二氧化钛纳晶注入电子的动力学减慢，更大比例的电子在激发态进行结构/能量弛豫后才注入到二氧化钛中。该工作表明，通过降低 LUMO 能级来改善染料分子对太阳光子的捕获能力时，需实现长的平衡激发态寿命，从而保证高效的电子注入效率。



25. Phase diagram of conjugated polymer blend P3HT/PF12TBT and the morphology-dependent photovoltaic performance

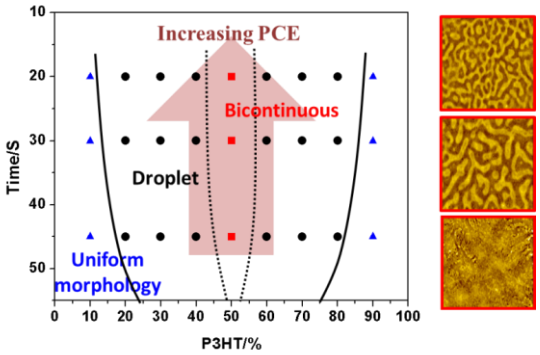
Ke Zhou, Jiangang Liu, Mingguang Li, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han*

J Phys Chem C, 119(4), 1729, 2015

聚合物共混体系是材料科学的重要分支之一，由于其重要的工业应用价值而受到人们的广泛关注。由于聚合物体系的混合熵非常小，所以绝大多数的共混体系在热力学上是不相容的，导致相分离的发生。在相分离过程中，共混体系会以旋节分解机理形成双连续相分离形貌，或者以成核增长机理形成孤岛状相分离形貌。对共轭聚合物共混体系而言，相分离过程常常会与结晶过程相关联，因此调控此种共混体系的相分离过程更加复杂。最近，共轭聚合物共混体系被用作有机太阳能电池的活性层，并且其相分离形貌也在不断优化。然而，目前全共轭聚合物体系的相分离机理和影响因素很少得到系统的研究。

本工作系统研究了 P3HT/PF12TBT 共混体系相分离的影响因素，发现共混比例和成膜时间可以调控相分离形貌，并对最终的器件性能产生影响。随着共混比例从 20/80 到 80/20，我们发现相分离形貌会在双连续和孤岛之间转变。随着成膜时间的增长，共混薄膜形貌由小尺寸增长到大尺寸，最后相分离形貌消失。依据以上的形貌变化，我们做出了共轭聚合物共混体系的相图。通过对不同形貌的器件进行表征，我们发现随着成膜时间增长，器件性能逐渐降低。对共混比例为 40/60，50/50 和 60/40 的体系而言，随着成膜时间由 20s 增加到 45s，

PCE 由 0.81%，0.90%和 0.96%分别降到了 0.31%，0.34%和 0.36%。



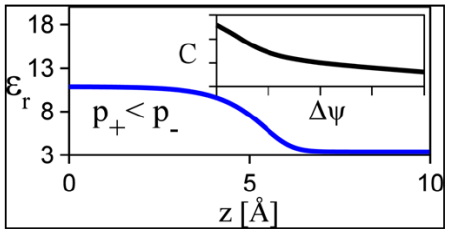
J. Phys. Chem. C, 119(4), 1729, 2015.

26. Dipolar Self-Consistent Field Theory for Ionic Liquids: Effects of Dielectric Inhomogeneity in Ionic Liquids between Charged Plates

Issei Nakamura

J Phys Chem C, 119(13), 7086-7094, 2015

We studied ionic liquids confined between charged plates to develop a dipolar self-consistent field theory (DSCFT) for incompressible states and a hybrid of DSCFT combined with Monte Carlo simulation for compressible states. Our theory, which has no adjustable parameters, accounts for the differences between the dipole moments and the molecular volumes of the cation and anion, the hard-core nature of the ions, and the electrical double layer formed through the strong association of the ions with the electrodes. We illustrate that a spatial change in the distributions of cations and anions with different dipole moments causes a significant spatial change in the dielectric function and hence gives rise to spatial asymmetry in the electrostatic field between the charged plates. Notably, this effect can be comparable to that caused by an asymmetry in the molecular volumes of the cation and anion. Moreover, the hard-core nature of ionic liquids causes oscillations in the density profile near the charged plates. We also demonstrate that a contrast in the dielectric values of the cations and anions in ionic liquids causes a substantial decrease in capacitance as the applied voltage is increased. The magnitude of this variation can be noticeably altered by changing the dipole moments of the cation and anion.



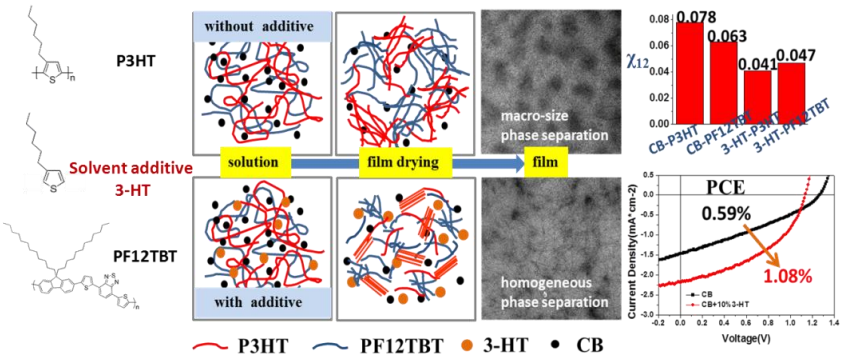
27. Decreased domain size and improved crystallinity by adjusting solvent-polymer interaction parameters in all-polymer solar cells

Ke Zhou, Jiangang Liu, Mingguang Li, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han*

J Polym Sci Pol Phys, 53(4), 288-296, 2015

有机聚合物电池由于具有加工成本低、轻便、柔韧性好等特点而引起人们的研究兴趣。在全聚合物体系中，给、受体材料均为有机聚合物，因而具有比其他体系更多的潜在优点。首先，与富勒烯和纳米粒子相比，聚合物在可见光区有更高的光吸收系数，给体、受体材料都对光吸收有贡献；其次，通过合成新受体材料，可以调节能级结构，得到更高的开路电压。然而，目前全聚合物体系的最高效率只有 5.7%，其主要限制因素包括没有达到最优状态的形貌和共混体系中较低的材料结晶性。

本工作研究了 P3HT/PF12TBT 共混体系中溶剂-聚合物相互作用对薄膜形貌、结晶性和器件性能的影响。我们通过向共混体系的氯苯溶液中添加与给、受体具有相似结构的添加剂 3-HT 来实现溶剂-聚合物相互作用的调节。通过计算溶度参数(δ)和相互作用参数(χ_{12})，我们发现随着 3-HT 含量从 5%增加到 30%，溶剂-聚合物相互作用参数逐渐减小，因此薄膜形成更小尺寸的相分离形貌。同时，3-HT 的加入导致成膜时间增长，P3HT 分子可以进行更加有序的堆叠，因此薄膜的结晶性有了明显的提高。通过对器件性能(PCE)的表征，我们发现当 3-HT 含量为 10%时，短路电流(J_{sc})和填充因子(FF)都有了明显的提高，导致 PCE 从原始器件的 0.59%提高到了 1.08%。



J. Polym. Sci.Polym. Phys. 53(4), 288-296, 2015.

28. Simultaneous control over both molecular order and long-range alignment in films of the donor-acceptor copolymer

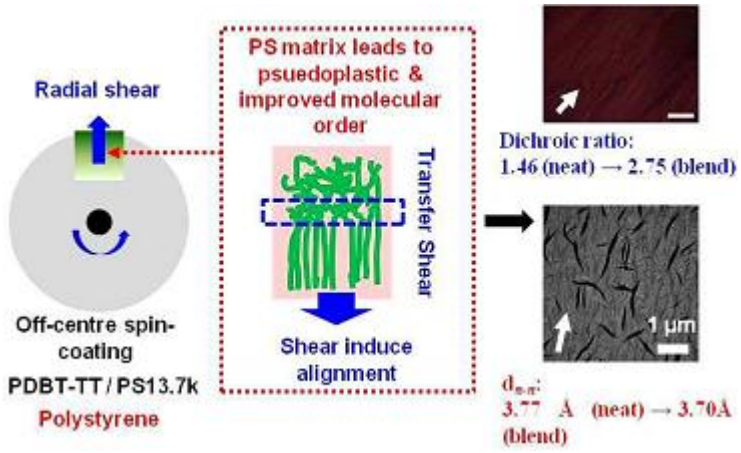
Haiyang Wang, Liang Chen, Rubo Xing, Jiangang Liu, Yanchun Han*

Langmuir, 31(1), 469-479, 2015

分子有序和长程有序是影响共轭聚合物电学薄膜载流子迁移率的两方面重要因素：包括

面内共轭延伸和链间 π-π 堆叠距离在内的面内共轭从根本上决定晶区或短程有序区的载流子传输能力，从根本上决定电学性能；包括晶界势垒、晶界密度及高效载流子传输通路取向程度等因素在内的长程有序则决定在器件长度范围内载流子传输的效率。为了最大限度地提高薄膜整体载流子迁移率，需要同时增加共轭聚合物薄膜中分子排列的有序程度及载流子通道的长程取向程度。以 DPP 类 D-A 聚合物为代表的共轭聚合物作为新一代高性能传输材料受到了广泛研究，虽然其 D-A 作用赋予分子良好的电学性能，但是其分子刚性仍然使其在常规的成膜手段下出现缠结严重、J-聚集程度低、载流子通道取向杂乱等问题，从分子有序和长程有序的角度均限制了其载流子迁移率的进一步提高，所以设法同时改善其分子有序和长程有序对于充分发挥材料传输优势、指导 D-A 聚合物高性能器件的加工具有十分重要的意义。

针对以上目的，我们选用刚性极强并酮基吡咯型给体-受体共轭聚合物 PDBT-TT，将其与柔性无定型聚苯乙烯 13.7k 制成共混溶液，利用离心旋涂引入剪切力，得到了相对于纯相薄膜面内共轭及链间共轭均得到增强 (链间 π-π 堆叠距离由 3.77 Å 降至 3.70 Å) 、薄膜宏观各向异性提高 (oDCB 共混溶液在 1500 rpm 下旋涂得到最高的二向色性比 2.75) 的共混薄膜，实现了同时改善 D-A 聚合物的分子有序和长程有序。对于分子有序性的改善，我们依据共混薄膜光谱和形貌对溶剂和旋涂速率的不依赖性，证明 PS13.7k 对 PDBT-TT 平面性改善起决定作用，我们将其归结于 PS13.7k 在解缠结、促进 D-A 聚合物构象向 coil 方向发展、抑制无序聚集和形成受限相分离模板等方面的作用。对于 PDBT-TT/PS13.7k 共混溶液离心旋涂薄膜良好的各向异性，我们证明溶液的假塑性、离心旋涂过程中的三相线运动、溶剂挥发速率和离心剪切作用共同控制薄膜的宏观各向异性：高黏度、高沸点溶剂和 PS 的加入提高溶液的假塑性 (牛顿指数 n<0) 使剪切变稀作用增强，同时增加黏度以减缓三相线后退速率 V_r (V_r~ρ/η) 使其在临界取向速率以下并与溶剂挥发速率 (Q_{ev}) 得以匹配、同时较多的缠结点促进应力传递，诱导链的剪切取向结晶与取向结构的长程延续；在面内取向的同时，液面/空气界面的剪切与 PDBT-TT 较低的表面能使取向结构在上界面产生，依靠重力沉降至下表面。



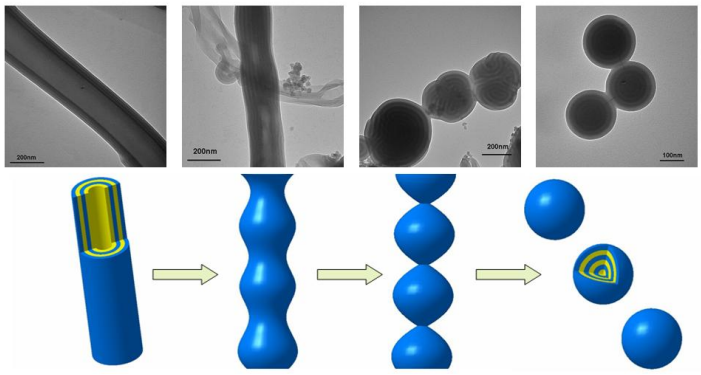
29. Templated self-assembly of block copolymers and morphology transformation driven by the rayleigh instability

Nan Yan, Yuping Sheng, Hongxia Liu, Yutian Zhu*, Wei Jiang*

Langmuir, 31(5), 1660-1669, 2015

众所周知，嵌段共聚物在受限空间下自组装可以获得一些在非受限条件下不能获得新颖组装结构。受限空间通常根据维数可分为一维受限、二维受限和三维受限，相应的可以在平行板、柱状孔道及球孔中实现。近些年，嵌段共聚物在氧化铝模板纳米孔道内的自组装受到人们的广泛关注。

我们将一系列具有不同嵌段比的聚苯乙烯-b-聚 4-乙烯吡啶嵌段共聚物稀溶液引入到氧化铝模板纳米孔道内，研究其二维受限条件下的自组装行为，获得一系列具有规则纳米微结构的聚合物纳米管和纳米棒，如下图所示。在此基础上，我们利用聚合物纳米管和纳米棒的瑞利不稳定性，通过溶剂退火，使管状结构或棒状结构转变为规则的聚合物纳米球，如下图所示。



Langmuir, 31, 1660−1669, 2015

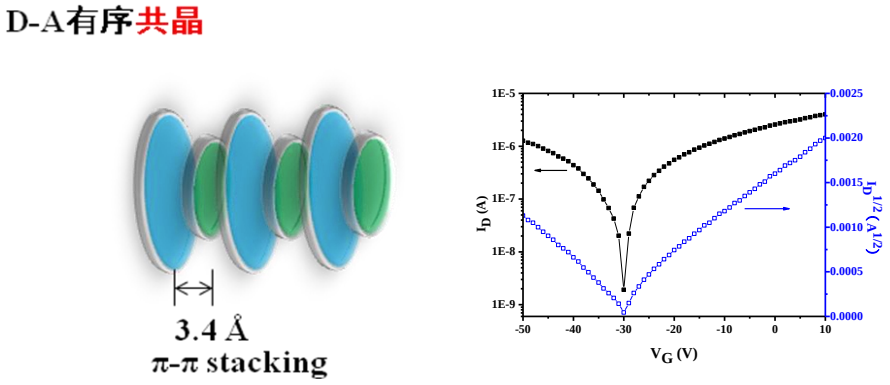
30. Donor-acceptor cocrystal based on hexakis (alkoxy)triphenylene and perylenediimide derivatives with an ambipolar transporting property

Yajun Su, Yan Li, Jiangang Liu, Rubo Xing, Yanchun Han*

Nanoscale, 7(5), 1944-1955, 2015

有机共晶材料可以实现单一晶体的多功能化,已报道的特定体系具有双极传输特性和室温铁电性，但通常报道的有机共晶体系主要集中在经典的电子给受体体系，能够形成共晶结构的体系仍亟需开发，并且常见的共晶材料的溶解性较差，不利于溶液加工制备有机共晶器件，而对于具有大共轭内核的盘状分子共晶体系，已有文献报道盘状分子能够形成交叉堆叠柱状相，但因为盘状分子大多具有液晶性，所以其研究的重点集中在共晶结构的形成对液晶温度区间、有序性等问题的研究，而对于共晶结构的研究较少。

基于此研究现状，我们选取六己基三亚苯 H6TP 和苝二酰亚胺 EP-PDI 两种盘状分子，通过旋涂和滴涂溶液成膜方法，制备了有机共晶薄膜，共混薄膜的形貌和结晶结构与单组分的明显不同，证实了共晶结构的存在，当 H6TP/EP-PDI=2/1,1/1 时，共晶结构占主导地位，我们认为 H6TP/EP-PDI=2/1 和 1/1 为最优比例，并且发现溶液中两组分没有电荷转移作用，双组份共混后薄膜出现强的 π-π 作用，而且当我们把 H6TP 分子换为结构类似但位阻增大的 HHTP 分子时，未看到明显的共晶结构形成，我们推测 H6TP 和 EP-PDI 之间的强 π-π 作用和弱的位阻效应是形成共晶结构的驱动力。此外，有机共晶薄膜具有双极传输特性，对于滴涂薄膜，场效应空穴和电子迁移率分别为 1.14×10^{-3} $cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}$ 和 1.40×10^{-3} $cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}$。该工作报道了新的具有双极传输性质的盘状分子体系。



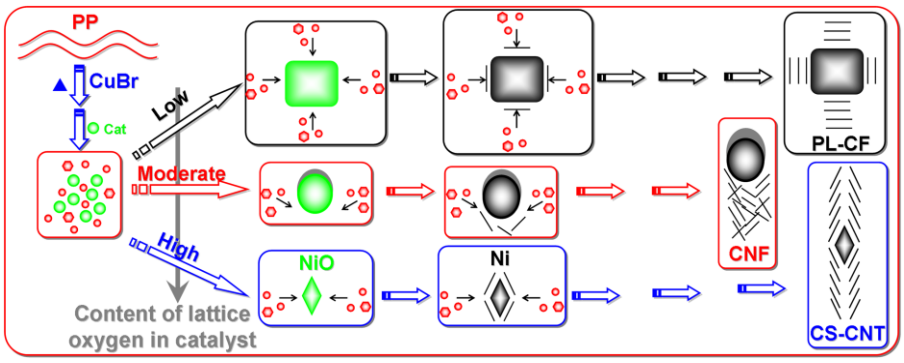
31. New insights into the role of lattice oxygen in the catalytic carbonization of polypropylene into high value-added carbon nanomaterials

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

New J Chem, 39(2), 962-971, 2015

催化聚合物碳化制备高附加值的碳材料为废旧聚合物的回收再利用开拓了新的天地。但是，聚合物降解产物非常复杂，如何调控碳材料的形貌、提高碳化效率以及制备尺寸可控的碳材料是聚合物碳化反应的核心问题。众所周知，催化剂的组成对维持催化剂较高的活性和提高 CNTs 的产率非常重要。Qian 等发现未还原的 Co-Mo/Al_2O_3 催化剂的晶格氧可以消耗部分甲烷的氢和碳，从而使得甲烷分解反应朝着生成氢气和 CNTs 的方向进行（Appl. Catal. A: Gen. 2004, 258, 121–124）。但是，他们没有进一步分析晶格氧对 CNTs 产率、形貌和微观结构的影响，也没有分析晶格氧对催化剂纳米粒子的熔结和重建的影响。上述问题对揭示催化剂中晶格氧在 CNTs 生长过程中的作用和提高 CNTs 产率至关重要。在此基础上，我们进一步思考，催化剂中的晶格氧含量对碳材料产率、形貌和微观结构有什么影响？晶格氧是如何影响催化剂纳米粒子的熔结和重建的？又是如何影响聚合物降解产物碳化的？解决这些问

题，不仅有利于提高碳材料产率、调控碳材料形貌以及揭示聚合物碳化反应规律，还有利于将废旧聚合物转化成高附加值材料。



(New J. Chem. 2015, 39, 962–971)

我们用改进的溶胶-凝胶-燃烧法（Angew. Chem. Ed. Int. 2009, 121, 8681–8683）合成了尺寸均一、大小接近但是晶格氧含量不同（0–100 mol/100 mol Ni）的 Ni/NiO 杂化催化剂，以聚丙烯为碳源，制备碳材料。发现随着晶格氧含量的增加，碳材料产率显著增加。晶格氧含量较低时，得到的是盘子状纤维（PL-CFs）；增加晶格氧含量，得到的是普通碳纳米纤维（CNFs）；晶格氧含量很高时，生成的是 CS-CNTs。最后，我们证明了晶格氧不仅可以促进催化剂纳米粒子的熔结和重建，还可以促进聚合物降解产物的碳化，从而为提高聚合物碳化效率和改善碳材料形貌提供理论指导。

32. Suppressed charge recombination in polymer solar cells based on perylene diimide derivative acceptors via solvent vapor annealing

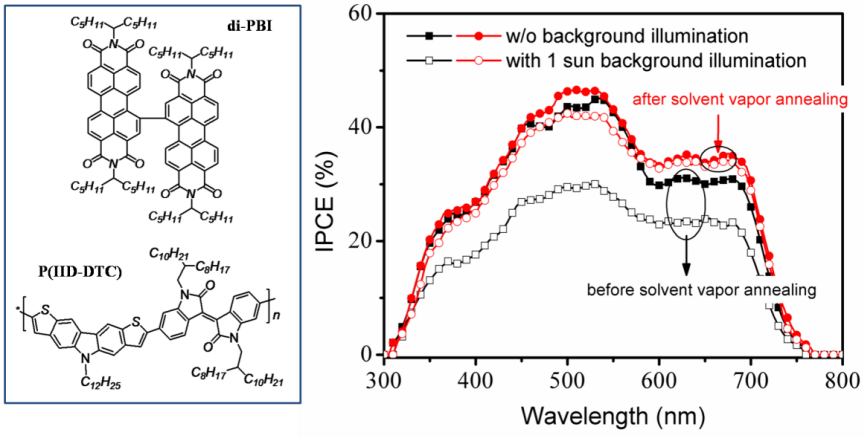
Yingying Fu, Qingqing Yang, Yunfeng Deng, Wei Jiang, Zhaohui Wang*, Yanhou Geng*, Zhiyuan Xie*

Org Electron, 18, 24-31, 2015

近来，基于体异质结结构的有机光伏电池的研究取得了长足的进展，这归因于新型材料的开发和器件结构的优化。然而，以往研究多集中于聚合物给体材料，而电子受体材料通常由对光吸收贡献很小且合成工艺复杂的富勒烯及其衍生物担当，从而限制了聚合物光伏电池性能的进一步提高。苝二酰亚胺（PDI）及其衍生物由于具有光吸收能力强、能级结构匹配、电子迁移率高的优点，是替代富勒烯衍生物作为电子受体的理想材料。但是，由于 PDI 衍生物结晶能力强，共混时出现较大的聚集体，降低了激子分离效率和器件性能。另一方面，在均匀分散的薄膜中，如何抑制电荷复合也是非富勒烯体系聚合物光伏电池领域亟需解决的问题。

基于以上，本工作中我们采用 PDI 衍生物 di-PBI 作为电子受体材料，窄带隙聚合物

P(IID-DTC)作为电子给体材料，通过溶剂蒸汽退火的方法在共混薄膜中构建了双连续的互穿网络结构，抑制了电荷的双分子复合过程，实现了有效的电荷传输和收集，从而提高了器件性能，使得计算的能量转换效率 PCE 达到 3.12%。



在 di-PBI 分子中，由于空间位阻的影响，通过共价键连接的两个 PDI 单元间存在很大的二面角，破坏了分子的结晶能力，避免了大的聚集体的形成，有利于共混薄膜中的激子分离。di-PBI 薄膜在 400-600nm 范围内表现出较强的光吸收能力，吸收光谱与 P(IID-DTC)薄膜相互补，二者的共混薄膜在 350-750nm 范围内实现了与太阳光谱的匹配。偏光下的外量子效率（IPCE）实验证明了在 P(IID-DTC):di-PBI 体系的光伏器件中存在严重的双分子复合，因而降低了器件的短路电流和填充因子。通过 CH_2Cl_2 蒸汽处理后，薄膜相分离尺度增加，形成了双连续的电荷传输通道，电子/空穴传输更加平衡，从而有效抑制了双分子复合，最终提高了器件性能。本工作提供了一种有效的抑制非富勒烯体系聚合物太阳能电池中电荷复合的手段，对实现高效的非富勒烯体系聚合物光伏电池具有重要的指导意义。

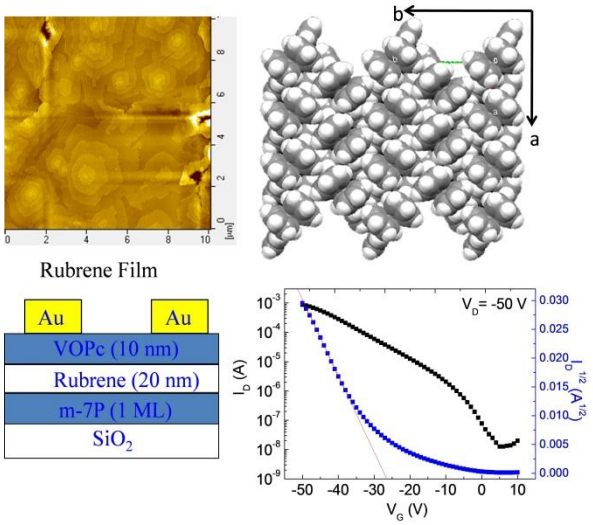
33. High performance of rubrene thin film transistor by weak epitaxy growth method

Hao Chang, Weili Li, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Haibo Wang, Donghang Yan, Tong Wang*

Org Electron, 20, 43-48, 2015

有机半导体材料以其低成本，可大面积制备以及可用于柔性衬底等特点，近年来受到了广泛的关注并逐步应用于电子器件中。在薄膜器件中，薄膜的有序程度对器件性能有很大的影响。红荧烯（rubrene）作为典型的有机半导体材料，一直是研究的热点，它的单晶晶体管空穴迁移率达到 40 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$，但是以红荧烯薄膜制备的晶体管性能却与单晶性能相去甚远。出现这种悬殊的器件性能差异通常由于所制备红荧烯薄膜质量较差引起的，因此，获得高质量的红荧烯薄膜对于提升器件性能具有重要意义。目前制备红荧烯薄膜有多种方法，包括热退火结晶，基底修饰以及外延生长等方法，以此提高薄膜质量，进而提升器件性能。如何通过简单方法来制备大面积、高质量并具有高器件性能的红荧烯薄膜，仍是研究的一个难点。

本组前期工作通过弱外延方法已制备出具有较高器件性能的红荧烯薄膜晶体管，但所采用的弱外延体系仍存在一些不足之处，限制了器件性能的进一步提高。在此基础上，本工作采用了新的诱导层材料间七联苯 (m-7P) ，弱外延生长红荧烯薄膜。对薄膜结构与外延关系进行了系统研究，发现外延生长的红荧烯薄膜晶体属于正交晶系，并且 ab 平面平行于基底排列，而 π-π 堆积方向恰在此平面内，这种结构能够在平面内为载流子提供有效的传输沟道。进一步研究红荧烯与诱导层之间的外延关系时，发现红荧烯晶畴在间七联苯上只出现单一取向的取向生长关系。这种高质量的红荧烯薄膜是制备高性能器件的理想有源层薄膜，以此制备薄膜晶体管，器件的空穴迁移率达到 8 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ 以上。引入 VOPc 作为缓冲层减小载流子注入势垒，器件性能进一步提高到 11 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ 以上。高质量红荧烯薄膜的结构与器件性能如下图所示：



Organic Electronics, 20, 43-48(2015)

这种制备具有高器件性能的高质量红荧烯薄膜的简单方法为以后制备大面积高性能电子器件打下了一定的基础。

34. One-pot approach to prepare high-performance graphene-reinforced poly(vinyl chloride) using lithium alkyl as covalent bonding agent

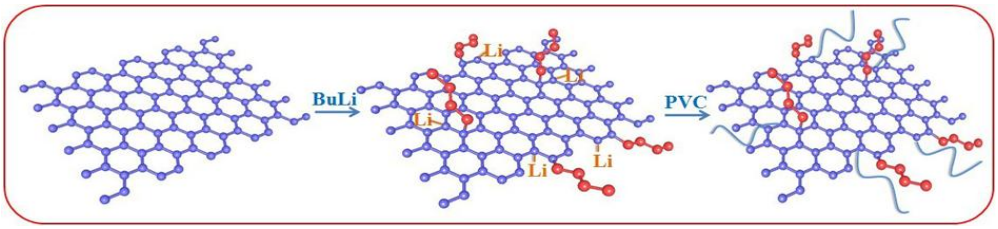
Kun Yao, Guangchun Zhang, Yichao Lin, Jiang Gong, Hui Na, Tao Tang*

Polym Chem-Uk, 6(3), 389-396, 2015

石墨烯具有诸多优异的性能，与其他的无机纳米材料（蒙脱土、碳纳米管等）相比，在改性聚合物方面显现出优势。然而，石墨烯在聚合物中的分散性以及与聚合物的界面强度是制备高性能聚合物/石墨烯纳米复合材料的重要因素。但是，目前普遍采用的化学改性方法均以破坏石墨烯 π 电子体系为代价，这给石墨烯复合材料的机械性能和导电性质带来一定程度

的损害，并且增加了制备成本。

为了能够有效的解决石墨烯在聚合物基体中的分散、界面相互作用以及自身 π 电子结构完整性等，我们课题组提出了一种一步法制备石墨烯/聚氯乙烯纳米复合材料的新路线，该方法首先利用石墨烯与正丁基锂反应形成(Graphenen^{-})Li^{+}n 带电中间体，随后该带电中间体和聚氯乙烯形成共价键连接。该方法使得分散、界面和结构完整性问题同时得到解决，相比未加入丁基锂的复合材料，该材料在模量、强度、韧性和导电性方面都有大幅度的提升。我们对石墨烯的分散状态、界面相互作用、结构完整性和复合材料性能之间的关系进行了深入研究。具体合成路线如图所示：



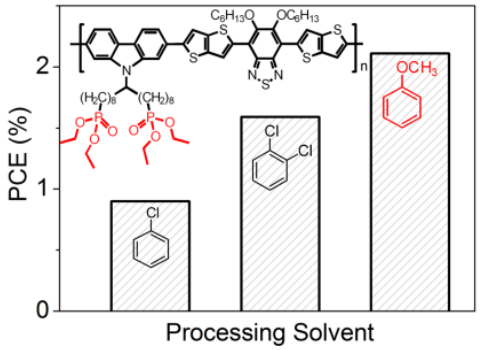
Polym. Chem., 2015, 6, 389-396

实验结果表明：经过该化学方法改性的石墨烯可以均匀的分散在聚氯乙烯基体当中，并且未对石墨烯结构产生任何破坏。由于较高的界面强度，石墨烯在聚合物拉伸的过程中实现了取向，其拉伸强度、模量和韧性相比为改性的复合体系有较大幅度提高。且该复合材料的导电渗逾值极低，仅为 0.4 wt%。力学强度提高程度和导电渗逾值是目前石墨烯复合体系所有报道中的最佳结果。

35. Phosphonated conjugated polymers for polymer solar cells with a non-halogenated solvent process

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

Polym Chem-Uk, 6(5), 805-812, 2015



目前，高分子太阳能电池器件效率已达 10%的准商业化水平，面临大规模制备，促使我

们着手仔细权衡器件加工溶剂的大量使用给环境带来的影响。目前绝大多数器件采用氯苯、邻二氯苯等卤代溶剂加工，而卤代溶剂的大量使用严重危害环境和人类的健康。器件活性层中的给体材料是具有非极性烷基链侧基的传统高分子，只能用极性较低的卤代溶剂加工。因此，迫切需要我们重新设计面向非卤溶剂器件加工工艺的新型给体材料。基于此，我们提出一种新的材料设计策略，即在传统高分子给体材料基础上，通过端基悬挂的方式，在柔性烷基侧链末端引入极性的、光电惰性的膦酯官能团。我们期望通过引入端基膦酯，可以大幅改变材料的溶解性能，使其适合用高极性的非卤溶剂加工；同时，端基膦酯不会影响主链的电子结构，对光伏器件性能不会带来负面影响。

具体实施中，我们以咔唑、苯并噻二唑共聚的经典 DA 结构为共轭骨架，合成了两个具有不同侧基的材料：一个含有端基膦酯极性侧基的 P2-Pho，一个含有非极性烷基链侧基的 P2。实验发现，两个材料具有类似的吸收光谱和能级结构，说明端基膦酯的引入未改变共轭主链的电子结构，具有光电惰性的特点。同时，两个材料具有不同的溶解性能，膦酯高分子 P2-Pho 在苯甲醚等较高极性的非卤代溶剂中具有很高的溶解度，为下一步实现非卤溶剂器件加工创造了条件；但不含端基膦酯的 P2 几乎不溶于苯甲醚，只溶于低极性的卤代溶剂。在光伏器件中，膦酯高分子 P2-Pho 采用非卤代溶剂苯甲醚加工，其光伏转化效率达 2.11%；而用卤代溶剂氯苯加工时，效率只有 0.90%，邻二氯苯也只达到 1.59%。器件结果说明，端基膦酯的引入，使材料 P2-Pho 更适合用极性的非卤代溶剂加工，实现了我们的材料设计初衷。以上结果证明，在传统高分子给体材料侧基末端悬挂极性、光电惰性的膦酯官能团，是实现非卤溶剂器件加工工艺的有效策略。

36. Facile synthesis of self-host functional iridium dendrimers up to the fourth generation with N-phenylcarbazole-based polyether dendrons for non-doped phosphorescent organic light-emitting diodes

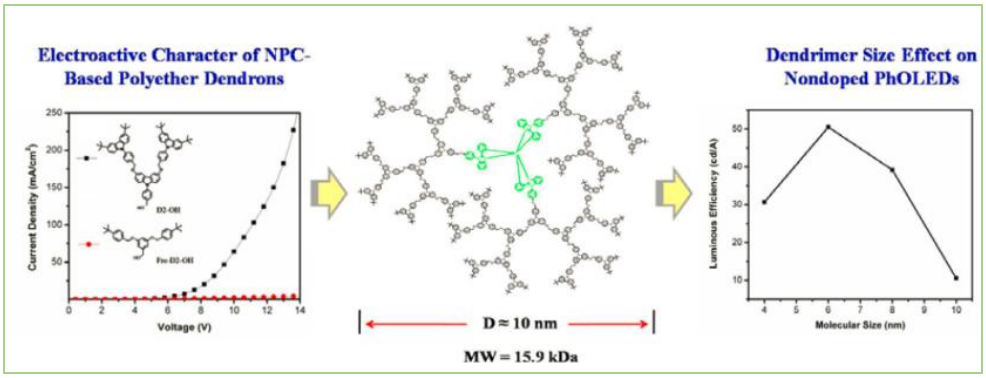
Yang Wang, Shumeng Wang, Nan Zhao, Baoxiang Gao, Shiyang Shao, Junqiao Ding*, Lixiang Wang*, Xiabin Jing, Fosong Wang

Polym Chem-Uk, 6(7), 1180-1191, 2015

基于铱配合物的磷光材料因为内量子效率达到 100%，从而在全彩色显示、照明等领域具有很大的应用潜力。一般而言，磷光材料需要采用“主/客体”掺杂体系来抑制三线态激子的浓度淬灭效应，因而需要精确控制掺杂浓度，不利于器件的重复制备，而且器件工作时间延长易出现相分离问题。相比之下，树枝状铱配合物由于外围树枝对发光核的隔离和包封作用减少了浓度淬灭效应，因此非常有潜力应用于制备非掺杂溶液加工型磷光器件。其中，降低

浓度淬灭效应的关键环节之一在于树枝状铱配合物的分子尺寸调控。但是，传统的合成树枝状铱配合物的方法，即先合成树枝配体后进行配位反应，在合成大尺寸、高代数树枝状配合物时面临产率低和普适性差的问题。

为了解决这一问题，王利祥课题组采用 N-苯基咔唑单元来代替经典 Fréchet 树枝中的苯环，构建了一类新型的空穴传输型苄醚树枝，并通过后功能化方法，高产率地合成了一代至四代树枝状绿光铱配合物（3NPC-G1、9NPC-G2、21NPC-G3 和 45NPC-G4），产率均在 60% 以上。其中，45NPC-G4 是目前文献报道的最大尺寸的铱配合物，分子尺寸为 10 nm，分子量为 15.9 kDa。随着树枝代数的增加，树枝状铱配合物分子间相互作用减弱，膜态下的发射光谱由 3NPC-G1 的 540 nm 蓝移到 45NPC-G4 的 520 nm；另一方面，空穴传输能力逐渐降低。两者作用的共同结果，导致 9NPC-G2（D = 6 nm）获得了最优的非掺杂器件性能，发光效率高达 50.5 cd/A。



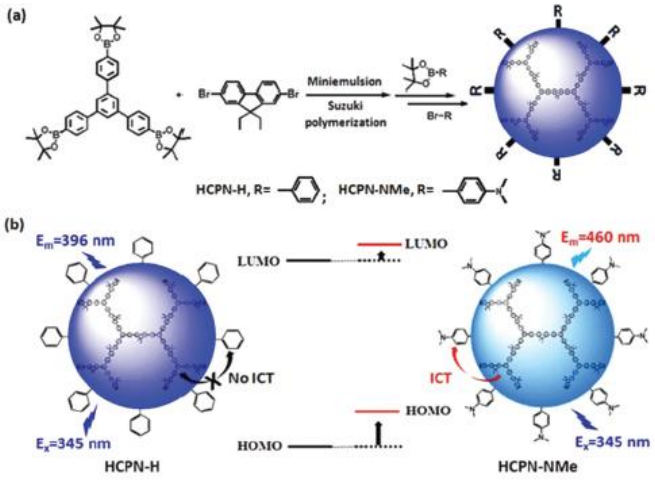
37. Intramolecular charge-transfer emission from conjugated polymer nanoparticles: The terminal group effect on electronic and optical properties

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

Polym Chem-Uk, 6(12), 2305-2311, 2015

近年来，荧光纳米粒子因在生物成像和传感方面的应用价值而备受关注。与传统的无机量子点相比，有机半导体共轭聚合物纳米粒子具有良好的生物相容性，光稳定性和高亮度，是一类更为理想的荧光纳米材料。但是，大多数基于线性线型聚合物的纳米粒子由于缺乏功能基团，而不像无机量子点一样很容易地进行后功能化修饰。一些工作致力于对共轭聚合物纳米粒子进行功能修饰，以改善交替稳定性和生物结合性能。然而，利用功能基团修饰对共轭聚合物纳米粒子的电子和光学性能影响的研究极少。而且，目前对共轭聚合物纳米粒子发光性能的调节都是通过荧光共振能量转移来实现的，几乎没有用其他方法，如分子内电荷转移来调节共轭聚合物纳米粒子发光的报道。

针对上述问题，王利祥课题利用细乳液 Suzuki 聚合及其封端反应，将 N，N-二甲基苯胺作为端基，引入超支化共轭聚合物纳米粒子末端，利用纳米粒子核心到末端的分子内电荷转移，调节纳米粒子的发光的同时，也调节纳米粒子的前线轨道能级，开创了首例分子内电荷转移调节共轭聚合物纳米粒子电子和光学性能的工作。其示意图如下：



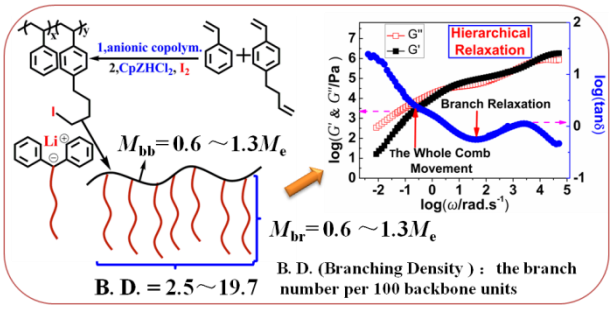
基于分子内电荷转移的机制，与苯封端的纳米粒子相比，N，N-二甲基苯胺的纳米粒子，表现出红移的发光和显著的荧光溶剂效应；同时，HOMO 和 LUMO 能级也被提高。利用分子内电荷转移作用对溶剂环境的敏感性，该纳米粒子可以用作有机溶剂中微量水检测的荧光传感器，在 THF 中水含量 0.19%~10%范围内具有良好的线性关系，检出限达到 0.13%。

38. Synthesis and linear rheological property of comb-like styrene-based polymers with a high degree of branch chain

Yichao Lin, Jun Zheng, Kun Yao, Haiying Tan, Guangchun Zhang, Jiang Gong, Tao Tang*, Donghua Xu*

Polymer, 59, 252-259, 2015

聚合物分子链的拓扑结构对于材料的性能具有重要的影响。活性聚合技术提供了合成非线性聚合物的有效方法。我们课题组采用“grafting onto”方法合成了结构明确的高接枝密度梳形聚合物，并研究了支化结构参数与熔体线性流变性能的关系。在合成过程中，我们建立了一种基于活性聚合和锆氢加成反应的方法合成梳形聚合物的主链-碘代的苯乙烯与 4-丁烯苯乙烯共聚物（PSVSI），再与大分子阴离子 PSLi 进行亲核取代反应实现梳形 PSVS-*g*-PS 的制备。



Polymer, 2015, 59, 252-259.

梳型 PSVS-*g*-PS 聚合物的线性流变行为表现出多级松弛过程：玻璃化转变区之后，中等频率区域对应于梳形聚合物的侧链松弛，末端区对应于整个分子链的松弛。并且支链分子量的增加导致分子间的缠结增加。通过进一步分析发现，由于此梳型聚合物的接枝密度处于传统长链支化聚合物和大分子单体聚合物（bottlebrush）之间，表现出特出的流变性能：在梳形聚合物松弛过程中发现，侧链和主链松弛过程中均表现出一定的协同效应。与此同时，从 PSVS-*g*-PS 的零切粘度 η_0 与分子量关系发现，此梳形聚合物的熔体粘度行为不同于低接枝密度梳形聚合物和大分子单体聚合物以及线性聚合物链。我们希望上述实验研究结果能够促进对于高接枝密度梳型聚合物线性流变学的理论研究。

39. Large interfacial area enhances electrical conductivity of poly(3-hexylthiophene)/insulating polymer blends

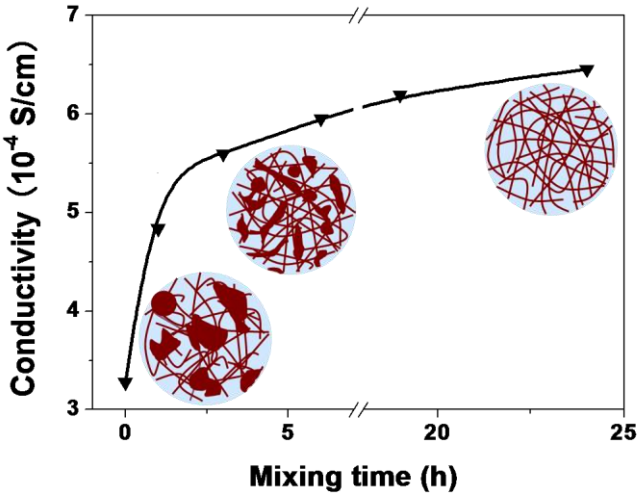
Jiayue Chen, Zhaobin Chen, Yunpeng Qu, Guanghao Lu, Feng Ye, Sisi Wang, Hongying Lv, Xiaoniu Yang*

Rsc Adv, 5(3), 1777-1784, 2015

高分子半导体材料因其优良的光电和可溶液加工性能在有机光电领域有着广泛的应用，但其高昂的价格以及较差的环境稳定性和机械性能限制了其进一步发展。为了开发综合性能更为优异的材料，基于高分子半导体材料的复合材料在近几年逐渐引起人们的广泛关注。研究发现，半导体/绝缘高分子复合材料能呈现与纯半导体材料相媲美或更优异的电学性能，为解释这一现象，研究者们提出了各种机理：垂直相分离结构，半导体聚合物的高结晶度，自纯化效应以及掺杂效应等等。但以上种种机理均只能解释实验本身，对于绝缘基质增强复合材料电学性能的具体机理及实现高性能复合材料的形态要求仍在争论当中。

杨小牛课题组在 2011 年提出了半导体聚合物/绝缘聚合物界面弱的能量无序度及其由此诱导的低活化能导致的界面增强的电荷传输机理，并意识到相间界面面积对复合薄膜电导率

有重要贡献，但此结论的得出未排除绝缘高分子本身物理特性差异对复合材料电学性能的影响。针对这一问题，本工作中，我们采用固定的研究对象，聚（3-己基噻吩）（P3HT）与聚苯乙烯（PS）体系或 P3HT 与聚异戊二烯（PI）体系，通过调节已充分结晶的 P3HT 溶液与绝缘聚合物溶液的共混时间，利用溶液中两组分不同程度的扩散，获得相分离尺度不一的共混物薄膜，研究发现，其电导率随着两相间界面面积的增大而逐步提升。在排除了 P3HT 本身结晶度，分布状态及形貌等各方面的影响后，我们将电导率的提升归因于两相间界面面积的增大。



RSC Advances, 5, 1777-1784, **2015**

半导体聚合物/绝缘聚合物复合薄膜相间界面面积与电导率间的定性关系为通过形貌优化获得高电学性能半导体/绝缘高分子复合材料提供了实施途径。

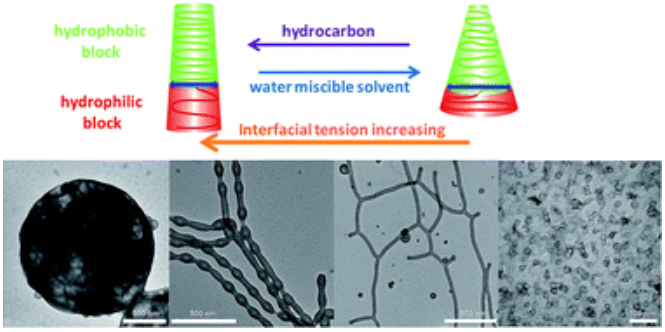
40. Effects of interfacial tension on formation of poly(ethylene oxide)-block-polystyrene micelles from emulsions

Mei Su, Lulu Wang, Guangyu Zhang, Yan Huang, Zhaohui Su*

Rsc Adv, 5(6), 4350-4354, 2015

两亲性嵌段共聚物由于其多样的组装形貌，并可负载亲水性或疏水性活性分子的特性，从而在生物医药领域得到广泛的关注。目前，主要通过调节嵌段共聚物的组成和溶剂的选择，以及外部环境如温度、外力场、外加溶剂等，来调控其多样的组装形貌。近年来，研究者可通过制备乳液及控制溶剂的挥发来调控聚合物的组装行为，因为其方法简单高效，避免了由于合成所导致的时间和金钱上的消耗。在该方法中，将溶解在有机溶剂（与水不互溶的）中的两亲性共聚物溶液倒入选择性溶剂–水中，最终形成乳液。随着有机溶剂的挥发，共聚物在乳液的油–水界面组装并形成聚集体。

苏朝晖研究组选择PEO7k-b-PS23k作为研究对象，在形成的乳液中引入第三种溶剂（除水和用于溶解该共聚物的一般的有机溶剂），联合溶剂蒸发法，以改变水和有机相之间的界面张力，并研究其对两亲性共聚物组装结构的影响。研究结果表明，单独的PEO7k-b-PS23k（氯仿溶液）在水溶液中可以组装成微球结构；在PEO7k-b-PS23k（氯仿溶液）和PVA水溶液中加入第三种溶剂THF或者DMF时，THF或者DMF进入水相时，减小的界面张力驱动微球状结构形成串状的囊泡，并伴随着增加的界面曲率的变换；当PVA水溶液加入不同比例的乙醇可以实现囊泡，柱状以及微球的转变。此外，在有机相二氯甲烷中加入环己烷时，可以获得囊泡状结构。不同组装结构的形成均是界面张力变化驱动的。



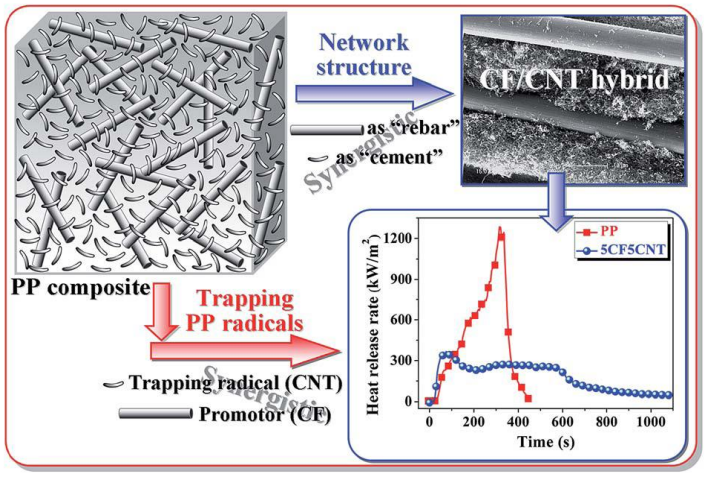
这项工作在很大程度上扩大了乳液和溶剂挥发方法的范围和灵活性，同时提供了一种简便的方法来调节嵌段共聚物的组装结构，在载药、生物医学领域都具有潜在的应用。

41. Synergistic effect of carbon fibers and carbon nanotubes on improving thermal stability and flame retardancy of polypropylene: A combination of a physical network and chemical crosslinking

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

Rsc Adv, 5(8), 5484-5493, 2015

如何有效提高聚合物的阻燃性能是当前的热点问题之一。在燃烧过程中，如何在材料燃烧表面“原位”形成完整致密的碳层对提高聚合物的阻燃性能非常关键。我们受到“预制板”混凝土钢筋结构的启发，设计了碳纤维（CF）/碳管（CNT）杂化材料，将其添加到聚丙烯（PP）中。加入 5 wt % CF 和 5 wt % CNTs 后，PP 在空气中的最大热失重温度提高了 93.4 ºC，而热释放速率峰值减少了 71.7%。这是由于 CF 起到类似钢筋的作用，CNTs 起到类似混凝土的作用，从而在 PP 燃烧过程中形成了致密的 CF/CNT 保护碳层，进而提高 PP 的阻燃性能和热稳定性能。此外，CF 还能促进 CNTs 在 PP 基体中的分散，从而有利于 CNTs 捕捉 PP 大分子自由基，进一步提高了 PP 阻燃性能。



(RSC Adv., 2015, 5, 5484–5493)

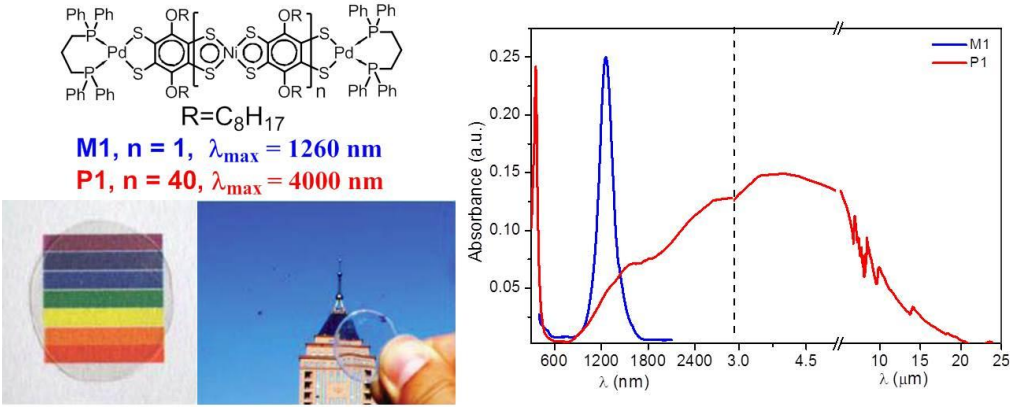
42. Colorless metallodithiolene oligomers and polymers with intense near- and mid-infrared absorption

Bo Liu, Wenqiang Qiao*, Zhi Yuan Wang*

Rsc Adv, 5(9), 6815-6822, 2015

硫代双烯型金属配合物是一种近红外染料，自 20 世纪 60 年代开始发展以来，受到了广泛的关注，但该类材料由于溶解性差、聚合反应难以控制等原因，很少有分子量较大、主链全共轭、在可见区无吸收或吸收比较弱而在近红外区具有强吸收的材料的报道。

针对上述情况，王植源课题组设计了一类主链为刚性共轭结构、中心金属原子数量不同的多种模型化合物并成功制备出了可溶性的聚合物。



模型化合物 M1 最大吸收波长为 1257 nm，摩尔消光系数为 10^5 $M^{-1}cm^{-1}$，并且其在可见光区几乎无吸收，使其成为一种无色近红外吸收材料。聚合物 P1 的吸收光谱从 800nm 到 25 μm 都存在强吸收，最大吸收在 4 μm。该研究工作，获得了一类含硫代双烯结构单元的低能光子吸收材料，使之可用作一类性能优异的可见透明的红外吸收材料。

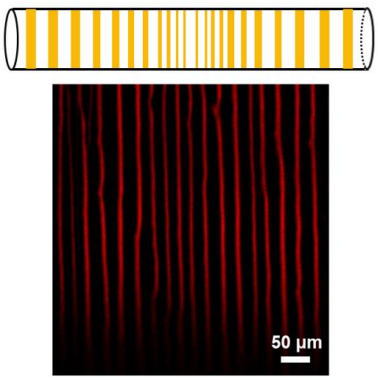
43. Self-assembly of large-scale P3HT patterns by confined evaporation in the capillary tube

Yingjuan Sun, Guihua Xiao, Yuan Lin*, Zhaohui Su, Qian Wang

Rsc Adv, 5(26), 20491-20497, 2015

导电高分子P3HT由于其具有良好的溶解性、易加工性、优异的导电性能和光学活性、友好的环境稳定性和热稳定性等特点，从而成为一种典型的有机半导体研究材料。同时，由于P3HT的电荷载体沿重叠的π电子云进行传递，因此沿π－π堆积方向和共轭主链方向的载流子迁移率要比侧链堆积方向高好几个数量级。研究者利用多种方法调控P3HT的分子链取向，从而提高其导电率。如模板法，LBL法，借助外力法，自组装方法等。其中，受限蒸发自组装由于其本身是一种基于自组装的方法，通过控制挥发速率，可以同时控制各向异性材料的取向与组装过程。因而利用该方法，一方面可以影响共轭高分子的自组装结晶过程，另一方面有望实现共轭高分子的一维纳米结构的取向排列。

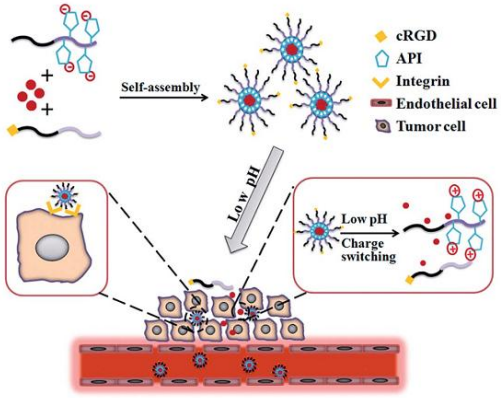
因此，王倩课题组利用受限蒸发自组装的方法，在毛细管体系下，系统地研究了P3HT溶液浓度，溶剂效应（蒸发速率、溶解度、表面张力）以及毛细管内壁的亲疏水性质对于P3HT的分子链取向的影响。并进一步利用激光共聚焦偏振拉曼表征了单根条带内P3HT分子链的各向异性。所得结果表明，对于较低沸点的氯仿溶液，组装得到的是带有指状不稳定性的点状结构，外部区域条带内分子链取向度~1.8；组装较高沸点的甲苯溶液得到的是连续纤细的条带，外部区域条带内分子链取向度~2.0；而在二者的混合溶液中组装，蒸发速率得到优化，组装得到高度规整且笔直的条带。AFM表征可以看到条带内纳米晶须的紧密堆积，而且条带内分子链取向度~2.3，表明P3HT分子链是平行于接触线排列的。



这种简单、快速、经济的基于受限蒸发自组装的方法提供了一种可以同时控制功能型聚合物链取向和规整形貌的普适方法，同时，所得到的大面积的图案化基底可以应用于纳米反应器，催化，生物医学等多个领域。

44. cRGD targeted and charge conversion-controlled release micelles for doxorubicin delivery
Xingang Guan, Xiuli Hu, Zhihong Li, Hong Zhang*, Zhigang Xie*
Rsc Adv, 5(29), 22957-22964, 2015

传统化疗药尽管能够抑制肿瘤生长，但其对正常组织的毒副作用仍是不容忽视的问题。因此，如何将化疗药高效运输到肿瘤部位却不影响正常组织是抗肿瘤药物载体设计的关键问题。基于纳米载体的药物输送系统（DDS）具有多种优势，如药物毒性降低、具有 EPR 效应、肿瘤微环境响应性、引入靶向基元改善肿瘤细胞内吞等等。

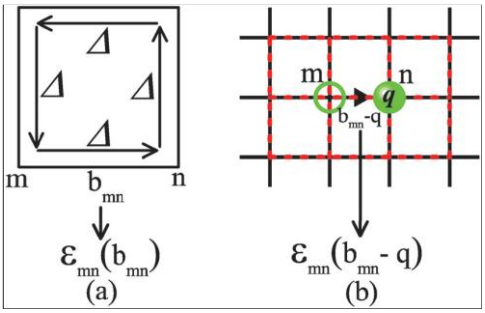


由于肿瘤部位的 pH 值（pH5.8~7.4）远低于血液（pH7.4），甚至肿瘤细胞的某些细胞器（如晚期内涵体、溶酶体）中的 pH 更低（pH4.5~5.5），因此针对肿瘤部位与正常组织的 pH 差异设计的 pH 响应性释放的纳米药物近些年来取得了重要进展。其中，利用氨基咪唑（API）质子化所引发的的电荷翻转特性设计的纳米药物用于改善肿瘤细胞内吞取得了良好的效果。在本研究中，我们首先合成了聚乙二醇-聚谷氨酸（mPEG-PGA）的嵌段共聚物，然后利用 API 的氨基与谷氨酸羧基反应将其键合至共聚物的侧链上得到两亲性共聚物 mPEG-PGA-API，利用共混的方法制备了表面修饰有环 RGD 肽的阿霉素胶束，体外实验显示此胶束具有在酸性环境中电荷翻转的特性，药物释放实验提示此胶束具有酸响应性释放行为。生物相容性分析显示，我们的嵌段共聚物对正常细胞 L929 和黑色素瘤 B16F10 细胞具有良好的相容性。细胞内吞实验表面，我们的复合胶束具有黑色素瘤细胞靶向及酸响应性释放的特性，流式细胞术分析提示 RGD 修饰及酸性环境均能提高 B16F10 细胞的内吞效率。本研究表明，对 αvβ3 型整合素高表达的某些肿瘤结合 RGD 修饰和咪唑的电荷翻转特性设计的纳米药物能够显著改善肿瘤细胞的内吞效率，有望未来用于设计高效的药物输送系统中。

45. A new lattice Monte Carlo simulation fordielectric saturation in ion-containing liquids
Xiaozheng Duan, Issei Nakamura
Soft Matter, 11(18), 3566-3571, 2015

We develop a new, rapid method for the lattice Monte Carlo simulation of ion-containing liquids that accounts for the effects of the reorganization of solvent dipoles under external

electrostatic fields. Our results are in reasonable agreement with the analytical solutions to the dielectric continuum theory of Booth for single ions, ion pairs, and ionic cross-links. We also illustrate the substantial disparity between the dielectric functions for like and unlike charges on the nanometer scale. Our simulation rationalizes the experimental data for the dependence of the bulk dielectric value of water on ion concentrations in terms of saturated dipoles near ions.



二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **PSLAB203-PS2015-06**



报告题目：Printed Electronics Activities in Korea

报 告 人：Prof. Chung, An Jung

报告人单位：Korea Printed Electronics Association, Korea

报告时间：2015 年 3 月 20 日（星期二）上午 9:00

报告内容：1. Why should foster the printed electronics in Korea?

✓The conventional electronics industries faces growth stagnation.

✓Printed electronics offers the platform to flexible/ transparent/ wearable electronics

➔Systematic development strategy and investment needed!

2. Printed Electronics Industry Trends and Prospects

3. Korea Printed Electronics Industry Status

4. Korea Printed Electronics Development strategy



➲ **PSLAB204-PS2015-07**



报告题目：Proving Scalability of Fully Roll-to-Roll Gravure Printed Carbon Nanotube Based Active Matrix Backplanes for Smart Sensor Arrays and Digital Paper

报 告 人：Prof. Gyoujin Cho

报告人单位：Sunchon National University, Korea

报告时间：2015 年 3 月 20 日（星期二）上午 9:00

报告内容：Over the last decade, roll-to-roll (R2R) printing has been pursued with the expectation of developing a commercially viable, high throughput technology to manufacture flexible, disposable and inexpensive printed electronics. However, in recent years, pessimism has emerged due to the barriers faced when attempting to fabricate and integrate thin film transistors (TFT) using R2R printing. In this presentation, we will report for the first time, 11 × 11, 20 × 20 and 40 × 40 TFT based active matrix backplanes with 9.3 dpi (dots per inch) resolution obtained using a fully R2R gravure printingprocess.Using single walled carbon nanotubes(SWCNT) as the semiconducting layer and poly(ethylene terephthalate) (PET) as the substrate we obtained a 99 % device yield and extracted the scalability factors needed for afeasible manufacturingprocess. Smart sensor arraysor digital paper (signage)can be obtained bylaminating a pressure sensitive rubberor e-paper sheet to the TFT backplane. The R2R gravure printingprocess we have developed addresses several barriers in the fabrication and integration of printed TFTs, circumventing or surmounting challenges associated with the alignment ofsource-drain and gate electrodes, threshold voltage (V_{th}) shift, and overall device yield, proving that R2R printing is indeed a viable advanced manufacturing technology that can enable high throughput production of flexible, disposable and cutting edgeprinted electronics.

➲ **NO. PSLAB205-PS2015-08**



报告题目：Dynamics of Ion-containing Polymer System

报 告 人：Dr. Quan Chen

报告人单位：宾州州立大学材料科学与工程学学院

报告时间：2015 年 3 月 25 日（星期三）上午 9:30

报告内容：Polymer electrolytes have great application potential in energy storage and conversion devices like rechargeable lithium batteries. Polymer electrolytes are inherently safer than traditional liquid electrolytes, because of the superior mechanical performance and low volatility, which results in the suppression of Li dendritic growth, and the prevention of liquid leaks, combustion, and explosion. Consequently there has been extensive research on polymer electrolytes, especially bi-ion conductors obtained by dissolving salt in ion-solvating polymers. For bi-ion conductors, conduction of the cation (often Li+ or Na+) is of interest. Nevertheless, the anions interacting weakly with the polymer medium usually exhibit faster motion and carry most of the ionic conductivity. These conducting anions rapidly build up at the electrode/electrolyte interface, lowering the electric field that drives translational motion of the cations across the electrolyte. To solve this problem, one approach has been to covalently bond the anion to the polymer, so that the cations become the only conducting ion. We intensively examined ion-conducting mechanism and viscoelastic relaxation dynamics of polymer based single-ion conductors. The conflict between the conductivity and mechanical performance is explained at the molecular scale. Possible pathway to better design of single ion conductor is proposed.

➲ **NO. PSLAB206-PS2015-09**



报告题目：基于荧光分子开关及其聚合物的超分辨成像

报 告 人：朱明强　教授

报告人单位：华中科技大学武汉光电国家实验室（筹）

报告时间：2015 年 3 月 31 日（星期二）下午 14:00

报告内容：超分辨显微技术是指采用光学成像手段观察物体所得图像分辨率超出光学衍射极限的光学显微成像技术。在光学纳米显微镜下，人们实现了活体细胞中单个分子通路的可视化；可以追踪帕金森病、阿尔兹海默症和亨廷顿症患者体内相关蛋白的累积情况。不仅仅在生物成像领域，在材料科学领域，人们还可以对两亲性聚合物自组装纳米结构、多相聚合物薄膜、有机-无机杂化材料、无机纳米结构进行直接观察。

本次报告主要介绍超分辨成像研究背景和本课题组近年来有关荧光分子

开关及其聚合物的研究进展，荧光分子开关与超分辨成像的关系，以及对荧光分子开关及其聚合物进行分子设计与优化，以适应不同环境下的超分辨成像应用。作为一个崭新的研究领域，希望利用这个机会跟长春应化所同行朋友交流本领域的研发动态，探索在光学纳米成像方面的合作机会。

学术交流活动

➲ **第二届高分子材料与小角 X 射线散射研讨会**

1 月 19 日-22 日，高分子材料与小角 X 射线散射研讨会在长春成功举行。来自全国多个知名高校、科研机构的数十位科研人员与研究生们齐聚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，展开了热烈的交流与讨论。

高分子物理与化学国家重点实验室主任韩艳春研究员在开幕式上致辞。她表示，感谢各位老师和同学前来参加此次研讨会，希望大家能够充分利用此次机会，增进相互了解，交流学术思想，碰撞科研火花。高分子物理与化学国家重点实验室门永锋研究员主持了会议。

研讨会上，来自南京大学的胡文兵教授、中国科技大学的李良彬教授、青岛科技大学的张建明教授、上海光源的王劼教授等分别做了特邀高分子科学系列讲座学术报告。研讨会还特别设立了博士生论坛，来自中国科技大学、复旦大学、南京大学、青岛科技大学、宁波大学、国家纳米中心的多位博士研究生、青年学者展示了各自的最新研究成果，分享了科研心得。另外，研讨会还设立了自由发言、专题讨论、墙报展示等环节。各位与会人员纷纷表示，此次研讨会氛围轻松、形式活泼，是一个良好的沟通与交流的平台。

自 2013 年起，高分子材料与小角 X 射线散射研讨会已成功举办 2 届。此次会议由高分子物理与化学国家重点实验室主办，并得到了法国 Xenocs 公司的大力支持。

