第 二 季 度 工 作 报 告

（2015.04-2015.06）

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8月10日

一、研究工作进展

实验室 2015 年二季度在 *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 75 篇，影响因子大于 3 的 56 篇(实验室为第一单位的 39 篇)。

主要论文

1. Development of large-scale size-controlled adult pancreatic progenitor cell clusters by an inkjet-printing technique
   Jia Yang, Fang Zhou, Rubo Xing, Yuan Lin*, Yanchun Han, Chunbo Teng, Qian Wang
   Acs Appl Mater Inter, 7(21), 11624-11630, 2015
2. Mitochondria-localized fluorescent BODIPY-platinum conjugate
   Tingting Sun, Xingang Guan, Min Zheng, Xiabin Jing, Zhigang Xie*
   Acs Med Chem Lett, 6(4), 430-433, 2015
3. Highly isoselective coordination polymerization of ortho-methoxystyrene with beta-diketiminato rare-earth-metal precursors
   Dongtao Liu, Changguang Yao, Rong Wang, Meiyan Wang, Zichuan Wang, Chunji Wu, Fei Lin, Shihui Li, Xinhua Wan, Dongmei Cui*
   Angew Chem Int Edit, 54(17), 5205-5209, 2015
4. A metal-free N-annulated thienocyclopentaperylene dye: Power conversion efficiency of 12% for dye-sensitized solar cells
   Zhaoyang Yao, Min Zhang, Renzhi Li, Lin Yang, Yongna Qiao, Peng Wang*
   Angew Chem Int Edit, 54(20), 5994-5998, 2015
5. Toughening polylactide with polyether-block-amide and thermoplastic starch acetate: Influence of starch esterification degree
   Linyao Zhou, Guiyan Zhao*, Yulin Feng, Jinghua Yin, Wei Jiang
   Carbohyd Polym, 127, 79-85, 2015
6. 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

7. Facile fabrication of microsphere-polymer brush hierarchically three-dimensional (3D) substrates for immunoassays
   Jiao Ma, Shifang Luan*, Lingjie Song, Shuaishuai Yuan, Shunjie Yan, Jing Jin, Jinghua Yin
   Chem Commun, 51(31), 6749-6752, 2015
8. Virus-templated FRET platform for the rational design of ratiometric fluorescent nanosensors
   Limin Chen, Yehong Wu, Yuan Lin*, Qian Wang
   Chem Commun, 51(50), 10190-10193, 2015
9. Controllable synthesis of hollow mesoporous silica particles by a facile one-pot sol-gel method
   Jingchuan Song, Feifei Xue, Zhongyuan Lu, Zhaoyan Sun*
   Chem Commun, 51(52), 10517-10520, 2015
10. Organic donor materials based on bis(arylene ethynylene)s for bulk heterojunction organic solar cells with high V-oc Values
    Hongmei Zhan, Qian Liu, Fengrong Dai, Cheuk-Lam Ho*, Yingying Fu, Leijiao Li, Li Zhao, Hua Li, Zhiyuan Xie, Wai-Yeung Wong
    Chem-Asian J, 10(4), 1017-1024, 2015
11. Effect of carbon black on improving thermal stability, flame retardancy and electrical conductivity of polypropylene/carbon fiber composites
    Hongfan Yang, Jiang Gong, Xin Wen, Jian Xue, Qing Chen, Zhiwei Jiang, Nana Tian, Tao Tang*
    Compos Sci Technol, 113, 31-37, 2015
12. Well-defined phosphino-phenolate neutral nickel(II) catalysts for efficient (co)polymerization of norbornene and ethylene
    Yanping Zhang*, Weiwei Li, Baixiang Li, Hongliang Mu, Yuesheng Li
    Dalton T, 44(16), 7382-7394, 2015
13. A structurally simple perylene dye with ethynylbenzothiadiazole-benzoic acid as the electron acceptor achieves an over 10% power conversion efficiency
    Zhaoyang Yao, Heng Wu, Yameng Ren, Yanchun Guo, Peng Wang*
    Energ Environ Sci, 8(5), 1438-1442, 2015
14. The use of cisplatin-loaded mucoadhesive nanofibers for local chemotherapy of cervical cancers in mice
    Shan Zong, Xue Wang, Yongping Yang, Wenbin Wu, Hongjun Li, Yue Ma, Wenhai Lin, Tingting Sun, Yubin Huang, Zhigang Xie, Ying Yue*, Shi Liu, Xiabin Jing
    Eur J Pharm Biopharm, 93, 127-135, 2015
15. Achieving grazing-incidence ultra-small-angle X-ray scattering in a laboratory setup
    Nan Zheng, Zhiyong Yi, Zhenzhen Li, Ran Chen, Yuqing Lai*, Yongfeng Men
    J Appl Crystallogr, 48, 608-612, 2015
16. Enhancement of luminescence performance from the alteration of stacking patterns of Pt(II) dendrimers
    Hui Li, Wei Yuan, Xingdong Wang, Hongmei Zhan*, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng
    J Mater Chem C, 3(12), 2744-2750, 2015

17. Reduced efficiency roll-off in all-phosphorescent white organic light-emitting diodes with an external quantum efficiency of over 20%
Liping Zhu, Zhongbin Wu, Jiangshan Chen, Dongge Ma*
J Mater Chem C, 3(14), 3304-3310, 2015
18. A binary solvent mixture-induced aggregation of a carbazole dendrimer host toward enhancing the performance of solution-processed blue electrophosphorescent devices
Lihui Liu, Xuejing Liu, Baohua Zhang*, Junqiao Ding, Zhiyuan Xie, Lixiang Wang
J Mater Chem C, 3(19), 5050-5055, 2015
19. Hierarchical manipulation of uniform multi-nanoparticles by electrochemical coupling assembly
Jian Zhang, Ji Qi, Shusen Kang, Haizhu Sun, Mao Li*
J Mater Chem C, 3(20), 5214-5219, 2015
20. Effects of chain rigidity on the adsorption of a polyelectrolyte chain on mixed lipid monolayer: A Monte Carlo Study
Xiaozheng Duan, Mingming Ding, Ran Zhang, Liangyi Li, Tongfei Shi*, Lijia An, Qingrong Huang, Wen-Sheng Xu
J Phys Chem B, 119(19), 6041-6049, 2015
21. Investigation of suzuki-miyaura catalyst-transfer polycondensation of AB-Type fluorene monomer using coordination-saturated aryl Pd(II) halide complexes as initiators
Zilong Zhang, Pan Hu, Xiao Li, Hongmei Zhan, Yanxiang Cheng*
J Polym Sci Pol Chem, 53(12), 1457-1463, 2015
22. Viscoelasticity of poly(ethylene glycol) solutions on supported lipid bilayers via quartz crystal microbalance with dissipation
Ziliang Zhao, Xiangling Ji, Rumiana Dimova, Reinhard Lipowsky, Yonggang Liu*
Macromolecules, 48(6), 1824-1831, 2015
23. Highly syndioselective 3,4-trans polymerization of (E)-1-(4-methylpheny1)-1,3-butadiene by fluorenyl n-heterocyclic carbene ligated lutetium bis(alkyl) precursor
Changguang Yao, Fei Lin, Meiyan Wang, Dongtao Liu, Bo Liu, Na Liu, Zichuan Wang, Shiyu Long, Chunji Wu*, Dongmei Cui
Macromolecules, 48(7), 1999-2005, 2015
24. New deep-red heteroleptic iridium complex with 3-hexylthiophene for solution-processed organic light-emitting diodes emitting saturated red and high CRI white colors
Xuejing Liu, Shumeng Wang, Bing Yao, Baohua Zhang*, Cheuk-Lam Ho, Wai-Yeung Wong, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie
Org Electron, 21, 1-8, 2015
25. Effect of the initial stage of film growth on device performance of organic transistors based on dinaphtho 2,3-b:2 ',3 '-f thieno 3,2-b thiophene (DNTT)
Hao Chang, Yunfeng Deng, Yanhou Geng, Tong Wang, Donghang Yan*
Org Electron, 22, 86-91, 2015

26. Double pH-responsive supramolecular copolymer micelles based on the complementary multiple hydrogen bonds of nucleobases and acetalated dextran for drug delivery
Huihui Kuang, Yanjuan Wu, Zhiyun Zhang, Jizhen Li, Xuesi Chen, Zhigang Xie, Xiabin Jing, Yubin Huang*
Polym Chem-Uk, 6(19), 3625-3633, 2015
27. Kumada catalyst transfer polycondensation for controlled synthesis of polyfluorenes using 1,3-bis(diarylphosphino)propanes as ligands
Aiguo Sui, Xincui Shi, Yongxia Wang, Yanhou Geng*, Fosong Wang
Polym Chem-Uk, 6(26), 4819-4827, 2015
28. Cyclic olefin copolymers of propylene with asymmetric Si-containing alpha,omega-diolefins: The tailored thermal and mechanical properties
Bin Wang, Yingyun Long, Yanguo Li*, Yongfeng Men, Yuesheng Li
Polymer, 61, 108-114, 2015
29. Morphology of melt-crystallized beta ' phase crystals of monodisperse poly(9,9-dioctylfluorene)
Jian Liu, Qilin Wang, Chengfang Liu, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan*
Polymer, 64, 46-50, 2015
30. Melt-crystallized alpha phase nanofibril films of monodisperse poly(9,9-dioctylfluorene)
Jian Liu, Qilin Wang, Chengfang Liu, Hao Chang, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan*
Polymer, 65, 1-8, 2015
31. A Monte Carlo study on LCCC characterization of graft copolymers at the critical condition of side chains
Yutian Zhu, Jesse Ziebarth, Chao Fu, Yongmei Wang*
Polymer, 67, 47-54, 2015
32. Interplay between the composition of LLDPE/PS blends and their compatibilization with polyethylene-graft-polystyrene in the foaming behaviour
Guangchun Zhang, Yuanliang Wang, Haiping Xing, Jian Qiu, Jiang Gong, Kun Yao, Haiying Tan, Zhiwei Jiang, Tao Tang*
Rsc Adv, 5(34), 27181-27189, 2015
33. Sonochemistry-synthesized CuO nanoparticles as an anode interfacial material for efficient and stable polymer solar cells
Jun Zhang, Jiantai Wang, Yingying Fu, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*
Rsc Adv, 5(36), 28786-28793, 2015
34. Beaded structured CNTs-Fe3O4@C with low Fe3O4 content as anode materials with extra enhanced performances in lithium ion batteries
Yuan Xu, Jingdong Feng, Xuecheng Chen*, Krzysztof Kierzek, Wenbin Liu, Tao Tang, Ewa Mijowska
Rsc Adv, 5(37), 28864-28869, 2015

35. Flammability properties and electromagnetic interference shielding of PVC/graphene composites containing Fe3O4 nanoparticles
Kun Yao, Jiang Gong, Nana Tian, Yichao Lin, Xin Wen, Zhiwei Jiang, Hui Na, Tao Tang*
Rsc Adv, 5(40), 31910-31919, 2015
36. Novel multi-sensitive pseudo-poly(amino acid) for effective intracellular drug delivery
Yanjuan Wu, Dongfang Zhou, Yanxin Qi, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*
Rsc Adv, 5(40), 31972-31983, 2015
37. Highly efficient synthesis and characterization of multiarm and miktoarm star-long-branched polymers via click chemistry
Li Ma, Yichao Lin, Haiying Tan, Jun Zheng, Feng Liu, Guangchun Zhang, Jie Liu, Tao Tang*
Rsc Adv, 5(43), 34466-34474, 2015
38. Impact of particle surface chemistry on the structure and rheological properties of graphene-based particle/polydimethylsiloxane composites
Ran Niu, Jiang Gong, Donghua Xu*, Tao Tang, Zhaoyan Sun
Rsc Adv, 5(44), 34885-34893, 2015
39. Particle-size dependent melt viscosity behavior and the properties of three-arm star polystyrene-Fe3O4 composites
Haiying Tan, Yichao Lin, Jun Zheng, Jiang Gong, Jian Qiu, Haiping Xing*, Tao Tang
Soft Matter, 11(20), 3986-3993, 2015

主要进展

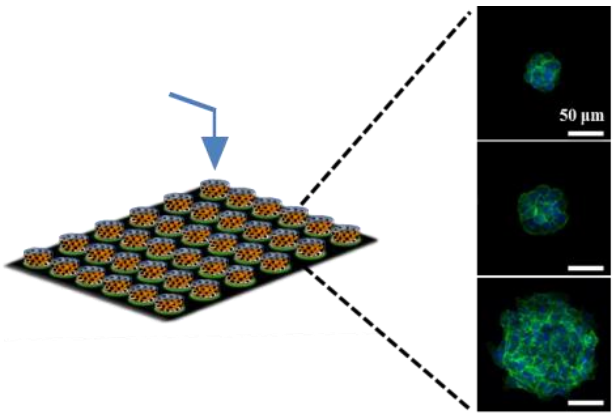
1. Development of large-scale size-controlled adult pancreatic progenitor cell clusters by an inkjet-printing technique

Jia Yang, Fang Zhou, Rubo Xing, Yuan Lin*, Yanchun Han, Chunbo Teng, Qian Wang

Acs Appl Mater Inter, 7(21), 11624-11630, 2015

糖尿病是一类由于胰岛素分泌不足或胰岛素功能障碍引起的代谢疾病，以血液葡萄糖水平失衡，碳水化合物、脂肪和蛋白质的代谢紊乱为其主要发病特点。糖尿病及其并发症已成为严重危害人类健康的世界性公共卫生问题。

在体外诱导分化过程中，胰腺干细胞经历一个单层贴壁、迁移、聚集，形成团状细胞簇的过程，细胞簇直径通常在75～300 μm不等。有研究表明可通过调控基底图案形貌和尺寸来实现胚胎干细胞向β细胞的分化，在直径为120 μm的圆形图案内诱导形成的团状细胞簇更有利于细胞间的相互作用，β细胞活性较高，生存力较强。因而，信号因子的空间分布以及基底图案的尺寸形貌是实现胰腺干细胞向β 细胞定向分化的重要因素。



本工作中王倩课题组以烟草花叶病毒（tobacco mosaic virus，TMV）作为研究对象，利用喷墨打印技术将修饰有信号因子的TMV粒子构筑成尺寸可控、具有规整纳微拓扑结构的图案化基底。系统地研究溶液浓度、pH值、打印速度及溶剂效应对基底图案尺寸、形貌和纳微拓扑结构的影响。通过对基底材料表面拓扑形貌和信号因子空间分布的调控，维持胰腺干细胞的感性，并在将来可用于诱导胰腺干细胞高效定向地向可分泌胰岛素的β细胞分化。

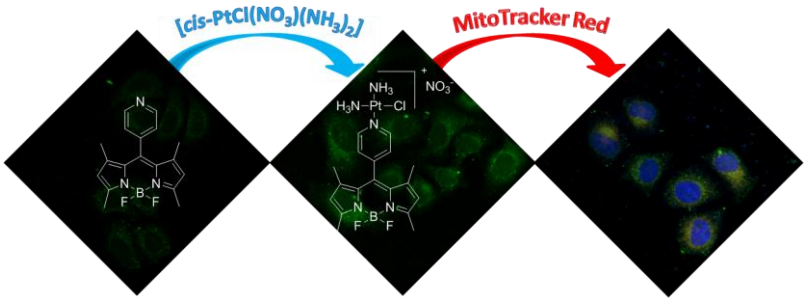
2. Mitochondria-localized fluorescent BODIPY-platinum conjugate

Tingting Sun, Xingang Guan, Min Zheng, Xiabin Jing, Zhigang Xie*

Acs Med Chem Lett, 6(4), 430-433, 2015

铂类化合物已成为几十年来治疗各种恶性肿瘤的强大的抗癌药物之一，然而铂药的毒性和疗效问题亟待解决，方法之一就是设计合成新的铂类化合物来调节肿瘤抑制的通路。一些与细胞核 DNA 作用起到抗癌效果的药物也能与线粒体 DNA 作用，同时线粒体 DNA 又在细胞死亡和癌细胞转移过程中起到重要作用。所以我们希望设计一种线粒体定位的铂药形式来进一步了解其作用机制。此外，用荧光成像的手段来研究铂药在细胞甚至亚细胞水平的分布和代谢的报道较少，因此选择一种荧光较强且稳定性较好的染料来标记铂药将有助于我们解决这一问题。

荧光染料 BODIPY 由于其具有高的摩尔消光系数和荧光量子产率，以及优异的化学和光稳定性等优越特性，在细胞成像和活体成像等方面备受关注。我们选取 BODIPY 为荧光基团，利用其上的吡啶基团与顺铂的配位作用，合成了化合物 BODIPY-Pt（如下图所示），并对其细胞内吞、毒性和亚细胞定位等进行了研究。



ACS Med. Chem. Lett., 6 (4), 430−433, **2015**

细胞实验结果表明：BODIPY-Pt 主要定位在线粒体，并且其摄取受线粒体膜电位影响，Pt 的连接促进了 BODIPY-Pt 的细胞摄取。虽然 BODIPY-Pt 的细胞毒性与顺铂相比略低，但我们实现了对铂药在细胞内分布的监测。BODIPY-Pt 同时具有细胞成像和治疗双重功能。

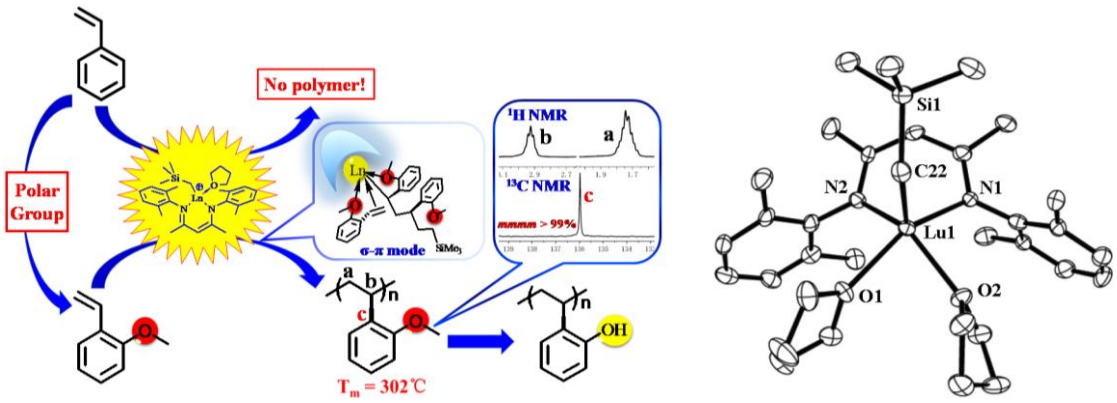
3. Highly isoselective coordination polymerization of ortho-methoxystyrene with beta-diketiminato rare-earth-metal precursors

Dongtao Liu, Changguang Yao, Rong Wang, Meiyan Wang, Zichuan Wang, Chunji Wu, Fei Lin, Shihui Li, Xinhua Wan, Dongmei Cui*

Angew Chem Int Edit, 54(17), 5205-5209, 2015

含有极性基团的功能化聚烯烃的表面亲水性会明显提高，可以用作聚烯烃与其它材料的共混增容剂、胶粘剂，催化剂载体以及光电子材料等。然而，由于极性烯烃单体中的氧或氮等杂原子极易与烯烃聚合催化剂活性中心配位，形成稳定的络合物而使催化剂失活，因此开发极性烯烃单体的高选择性配位聚合催化剂是一个既非常重要又富有挑战性的研究课题。

我们合成了一系列 β-双亚胺稀土配合物，在助催化剂的活化下，虽然对苯乙烯没有任何聚合活性，但是可以高活性催化邻位甲氧基功能化的苯乙烯聚合，并获得高分子量的聚合物。聚合反应的活性高达 3.10×10^5 g mol_Y^{-1} h^{-1}，聚合物的分子量为 12.3×10^4。通过对所得聚合物进行核磁分析发现其具有近乎完美的全同选择性（*mmmm* > 99%），将该聚合物与三溴化硼反应可以获得羟基功能化的高全同聚苯乙烯。通过配合物与助催化剂有机硼盐进行克分子反应获得了该聚合反应活性种的中间体，表明该聚合反应的活性种为 β-双亚胺稀土单阳离子配合物。通过 DFT 计算，研究了该聚合反应的机理，即在该聚合反应中邻甲氧基苯乙烯单体上的甲氧基与双键通过 σ-π 配位模式同时与中心金属配位，并以 2,1-插入的方式进行聚合。



Angew. Chem. Int. Ed., 54(17), 5205-5209, 2015

本论文的**创新点**：第一，在国际上首次提出了单体上的极性基团可以活化配位聚合反应的理论，突破了人们认为的极性基团通过与中心金属配位毒化聚合反应的传统观念；第二，首次合成了甲氧基功能化的高全同聚苯乙烯，该聚合物的熔点比全同聚苯乙烯高近 70 度，同时其结晶速率也大大提高(全同聚苯乙烯由于结晶速率慢制约着其工业应用)；第三，通过配合物与助催化剂反应获得了聚合反应活性种的中间体，为阐述聚合反应机理奠定了基础；第四，通过 DFT 计算，阐明了在聚合过程中，邻甲氧基苯乙烯单体上的甲氧基与双键通过 σ-π 配位模式与中心金属配位，降低了单体在活性中心的配位和插入所需的能量，从而促进了聚合反应的进行。

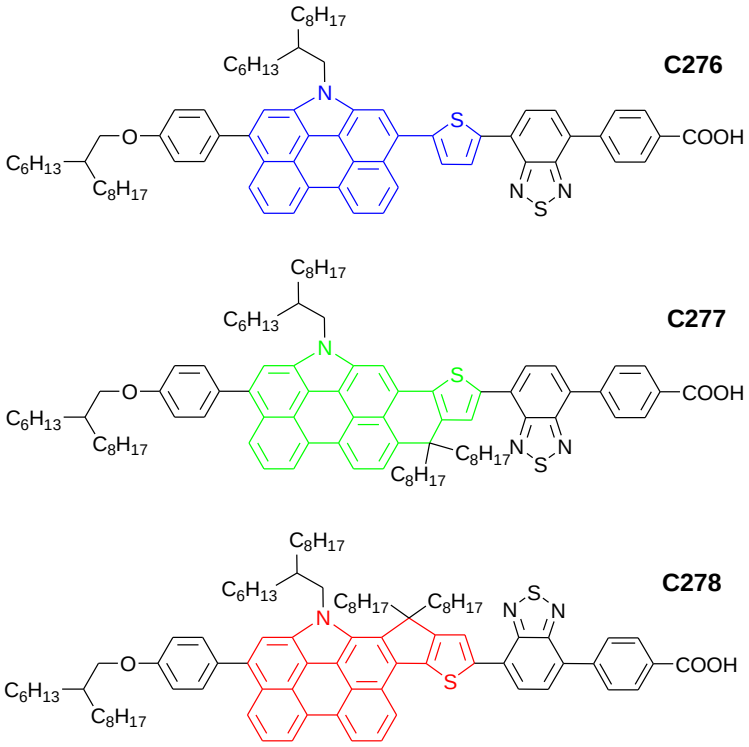
4. A metal-free N-annulated thienocyclopentaperylene dye: Power conversion efficiency of 12% for dye-sensitized solar cells

Zhaoyang Yao, Min Zhang, Renzhi Li, Lin Yang, Yongna Qiao, Peng Wang*

Angew Chem Int Edit, 54(20), 5994-5998, 2015

研发具有原材料丰富、分子剪裁灵活等优良特性的有机给受体染料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以刚性电子骨架菲并咔唑作为电子给体的核心单元取得了芘类有机染料敏化太阳电池的重要进展（*Energy Environ. Sci., 8,* 1438–1442, 2015）。为了进一步拓宽芘类给受体有机染料的光谱响应范围，在本工作中我们通过一个 5 元环或 6 元环将菲并咔唑与噻吩进行稠合，合成出两种共轭平面大的稠环芳香类电子给体噻吩并萘并咔唑及噻吩并环戊二烯并菲并咔唑。结合苯并噻二唑-苯甲酸电子受体，合成出两种新型芘类有机给受体染料 C277 与 C278。相对于通过单键将菲并咔唑与噻吩连接的参比染料 C276，C277 与 C278 的能隙显著减小，光谱红移将近 100 nm。仅使用单一染料 C277 或 C278 初步制备的器件能量转换效率就可以达到 11.5%和 12.0%，取得了有机染料敏

化太阳电池的重要突破。该研究成果对于进一步研发具有更高性能的稠环芳香类先导有机光电材料具有重要的启示意义。

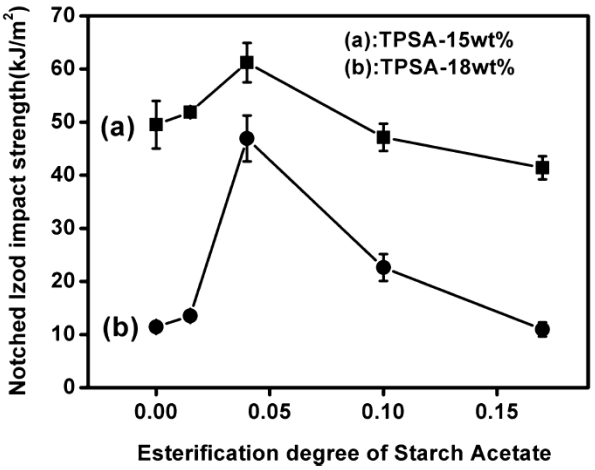


5. Toughening polylactide with polyether-block-amide and thermoplastic starch acetate: Influence of starch esterification degree

Linyao Zhou, Guiyan Zhao, Yulin Feng, Jinghua Yin, Wei Jiang

Carbohyd Polym, 127, 79-85, 2015

韧性低，尤其是抗冲击性能低是生物降解高分子聚乳酸的主要缺点之一。如何制备高韧性、低成本且具有全生物降解聚乳酸复合材料是该领域研究的重点和难点。本研究将玉米淀粉酯化改性后，再将其塑化得到热塑性淀粉醋酸酯（TPSA），再与聚乳酸、聚醚酰胺共混，得到了高抗冲全生物降解聚乳酸/聚醚酰胺/热塑性淀粉共混物。力学测试结果显示，聚乳酸/聚醚酰胺/热塑性淀粉醋酸酯共混物的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率都随着酯化度的增加而先升后降，在酯化度为 0.04 时达到最高值（如图所示）。透射电子显微镜照片显示，共混物中形成了以聚醚酰胺为外壳、热塑性淀粉醋酸酯为内核的核壳结构分散相粒子，并且当酯化度为 0.04 时，核壳粒子的尺寸最小且均一。进一步研究结果表明，在保证材料的抗冲击性能比较接近的前提下，使用廉价的淀粉或淀粉醋酸酯可以显著减少昂贵的聚醚酰胺弹性体的使用量，进而有效地降低了这一高抗冲全生物降解高分子复合材料的成本。

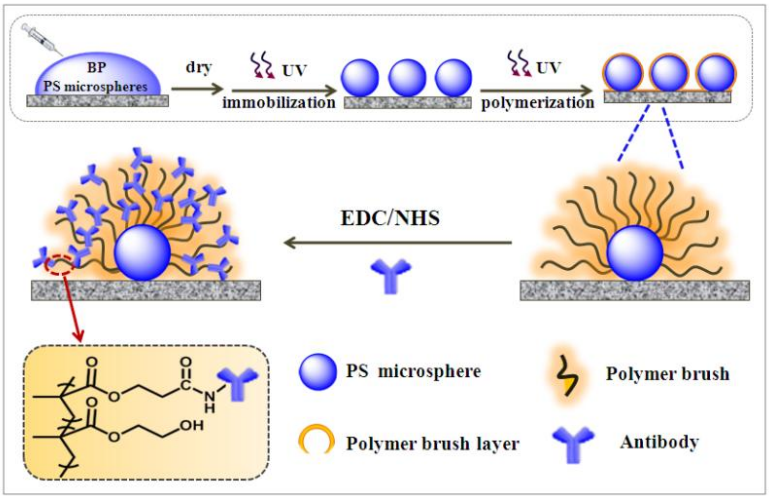


6. Facile fabrication of microsphere-polymer brush hierarchically three-dimensional (3D) substrates for immunoassays

Jiao Ma, Shifang Luan*, Lingjie Song, Shuaishuai Yuan, Shunjie Yan, Jing Jin, Jinghua Yin

Chem Commun, 51(31), 6749-6752, 2015

纳米材料凭借其大的比表面积，高的负载量，被广泛用于免疫检测基底材料。然而，高探针负载量同时会使非特异性蛋白吸附增多，背景信号增大，灵敏度降低，因此制备高抗体负载量同时低背景吸附基底仍具有一定挑战性。在本文中，通过简单的紫外照射法，在环状聚烯烃基底上，构建了聚苯乙烯(PS)微球-聚合物刷的双层三维免疫检测平台。其中，PS 微球底层作为三维骨架，可以增大基底比表面积，并有利于抗体与抗原在三维界面上的识别。亲水性分子刷上层能进一步提高抗体固定量，保持抗体天然构象，并抑制非特异性蛋白吸附。



ChemCommun, 51(31), 6749-6752, 2015

研究表明，双层三维基底具有更高的抗体负载量，更大的抗原识别量，以及更低的非特异

性蛋白吸附量，信噪比提高至少 10 倍，参比 PS 微球单层三维基底。此外，该方法具有操作简单，设备要求低，反应条件温和等优点，具有非常好的应用前景。

7. Virus-templated FRET platform for the rational design of ratiometric fluorescent nanosensors

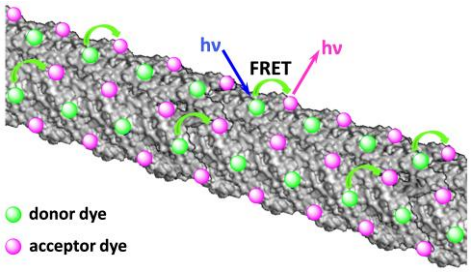
Limin Chen, Yehong Wu, Yuan Lin*, Qian Wang

Chem Commun, 51(50), 10190-10193, 2015

荧光共振能量转移（FRET）是一种非辐射能量转移过程，即给体分子的激发态能量通过长程的偶极-偶极相互作用转移到处于基态的受体分子上。近年来，基于 FRET 的光收集体系、化学传感器和生物探针得到了迅速的发展。FRET 是荧光比色探针中研究最为广泛的检测机理之一，传统的基于 FRET 的探针主要是采用小分子给体-受体染料对。近来，FERT 原理也开始被用于纳米探针的设计。

来源于植物或细菌的病毒纳米颗粒由于其独特的单分散性、可化学修饰的多价表面以及良好的生物相容性，从而成为一类新型的功能纳米材料。例如，已有研究发现，修饰在烟草花叶病毒颗粒上的给体与受体染料分子间可以有效地发生 FRET 过程，从而获得了基于 FRET 的光收集天线。病毒纳米颗粒上的化学修饰位点以及它们之间的距离都是精确固定的，可以为给体-受体染料分子间发生有效的 FRET 提供良好的条件。

在本工作中，王倩研究组尝试以噬菌体 M13 为纳米支架来构建基于 FRET 的荧光比色探针。首先，采用 EDC/NHS 偶联化学在噬菌体 M13 外表面修饰 β-环糊精。然后，在给体-受体染料分子上分别修饰金刚烷。最后，将环糊精修饰的噬菌体 M13 与金刚烷修饰的给体-受体染料分子共组装即可制得 M13 纳米探针。研究结果表明，在 M13 纳米支架上发生了从荧光素到罗丹明 B 的 FRET。M13 纳米探针在 pH 5.0 到 8.4 的范围具有线性及可逆性响应，而且对细胞内的 pH 值同样具有响应性。



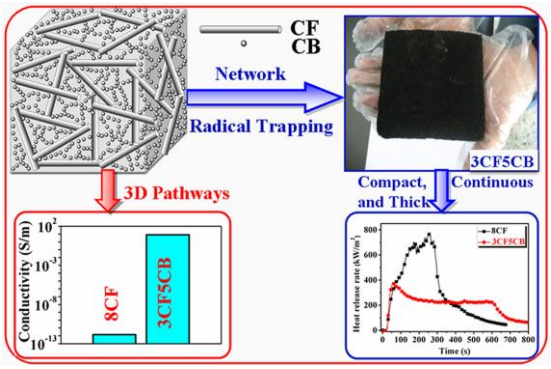
本工作证明了噬菌体 M13 纳米支架能够用于构筑 FRET 体系，基于该体系，研究者预期可以通过替换相应的指示剂和内参（即 FRET 染料对）来构建其它类型的荧光比色纳米探针。

8. Effect of carbon black on improving thermal stability, flame retardancy and electrical conductivity of polypropylene/carbon fiber composites

Hongfan Yang, Jiang Gong, Xin Wen, Jian Xue, Qing Chen, Zhiwei Jiang, Nana Tian, Tao Tang*

Compos Sci Technol, 113, 31-37, 2015

聚合物/碳纤维复合材料由于具有优良的力学性能而广泛地应用于航空、船舶、汽车等行业。然而，聚合物/碳纤维复合材料由于容易燃烧，且在燃烧过程中会释放出有毒气体，因此提高聚合物/碳纤维复合材料的阻燃性能已经成为备受关注的问题。在提高材料的阻燃性能的众多方法中，利用不同维度的纳米粒子复合而形成三维网络结构能在添加量较少的情况下提升材料的阻燃性能，同时也能大幅提升材料的等其他性能（如：力学性能、导电性能、导热性能）。在本工作中，我们利用一维的碳纤维(CF)和零维的炭黑(CB)复合来共同提升聚丙烯(PP)的性能。



Compos Sci Technol, 113, 31-37, 2015

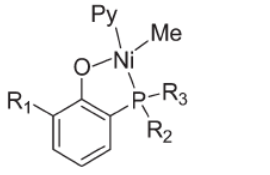
研究结果表明，与纯 PP 相比，PP/CF/CB 复合材料在空气中的最大热失重温度提升了 79 ºC。在阻燃性能方面，热释放速率峰值降低了 70%，热释放总量由 198 MJ/m^2 降低至 166 MJ/m^2。阻燃性能的提升，一方面是由于一维的 CF 作为骨架，CB 填充于空间中，形成更为稳定三维网络结构；另一方面是由于 CB 的捕捉自由基从而加速了交联结构的形成。由于这种三维网络通道的形成，复合材料的电导率提升至 7.8 S/m，并且 CB 的加入并没有损害材料的力学性能。

9. Well-defined phosphino-phenolate neutral nickel(II) catalysts for efficient (co)polymerization of norbornene and ethylene

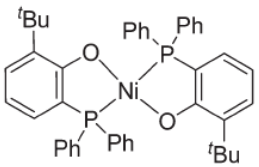
Yanping Zhang*, Weiwei Li, Baixiang Li, Hongliang Mu, Yuesheng Li

Dalton T, 44(16), 7382-7394, 2015

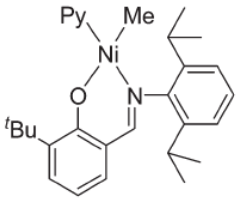
降冰片烯及其衍生物可以通过三种方式聚合：开环易位聚合(ROMP)，阳离子和自由基聚合，以及加成聚合。由加成式聚合得到的聚合物具有高玻璃化转变温度(T_g)，高分解温度(T_d)，低介电常数，以及优异的化学稳定性等优点，在光学器件方面有着广泛的应用。由前过渡金属催化剂制备的聚降冰片烯(PNB)具有很高的熔点(接近分解温度 T_d)，造成了加工成型上的困难，而且在常用有机溶剂中的溶解性很差。与之相比，后过渡金属催化剂制得的 PNB 由于规整性较低，所以在很高的 T_g 下仍能保持着不错的溶解性，加上较好的官能团耐受性使后过渡金属催化剂在这一领域的应用受到了广泛的关注。当前报道的大部分催化降冰片烯聚合的例子都需要使用大量的铝化合物作为助催化剂，不仅增加了成本，残留的铝化合物还会对最终产品的性能产生不利的影响。



1: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = R_3 = Ph
2: R_1 = C_6F_5, R_2= R_3 = Ph
3: R_1 = ^{t}Bu, R_2 = ^{t}Bu, R_3 = Ph



4



5

针对这一现象，我们课题组采用含有酚-膦配体的中性镍催化剂与小硼烷($B(C_6F_5)_3$)结合催化降冰片烯聚合反应，不需要加入任何的铝助催化剂，而且在 B/Ni 比较之前报道大幅降低的情况下仍能表现出更为优异的聚合性能。我们研究了不同位阻和电子效应的取代基团，以及配位方式对聚合行为的影响。发现单配催化剂(**1**　**3**)的催化活性较双配催化剂 **4** 高出很多，而且要达到高活性所需要的小硼烷比例更低。而作为对比的水杨醛亚胺中性镍催化剂 **5** 也需要较高的 B/Ni 比才能表现出让人满意的活性。本文中的酚-膦中性镍催化剂在 B/Ni = 3 时即可以超过 10^6 g PNB/mol_{Ni}.h 的活性催化降冰片烯聚合，所得聚合物的分子量虽超过 10^6，却在常见有机溶剂当中保持了较好的溶解性。另外，在这些镍化合物的催化下，降冰片烯与它的极性衍生物(NBA, NBC, NBM)也可以实现共聚。

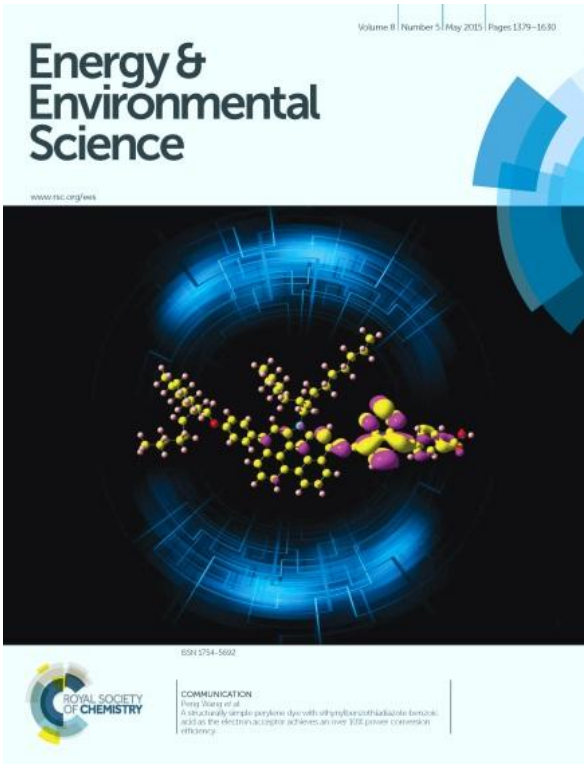
我们还利用核磁共振(^{1}H NMR, ^{31}P NMR)针对这一系列催化剂的优异聚合性能进行了初步的机理探索，结果显示，催化活性中心与此类化合物催化乙烯聚合时并不相同，其间可能存在着助催化剂 $B(C_6F_5)_3$ 中的一个　C_6F_5 基团从硼向镍的一个转移过程。后续的降冰片烯单体就是在 Ni-C_6F_5 键当中插入进而增长的。

10. A structurally simple perylene dye with ethynylbenzothiadiazole-benzoic acid as the electron acceptor achieves an over 10% power conversion efficiency

Zhaoyang Yao, Heng Wu, Yameng Ren, Yanchun Guo, Peng Wang*

Energ Environ Sci, 8(5), 1438-1442, 2015

目前，如何大幅度提高有机染料敏化太阳电池的能量转换效率还是个不甚明晰的问题。通过减小能隙来改善光吸收是研发有机染料的首要问题，但有机染料的激发态特性和界面自组装行为并未引起学术界应有的重视。为了同步处理光谱响应范围、激发态寿命和界面自组装三个关键问题，在本工作中我们将末端共轭连接了烷氧基苯、具有共平面特征的菲并咔唑作为电子给体，结合氰基丙烯酸（CA）和乙炔-苯并噻二唑-苯甲酸（EBTBA）电子受体，制备出两种新型给受体花基染料 C271 与 C272。理论计算表明，相比于以 CA 为受体的 C271 染料，以 EBTBA 为电子受体的 C272 染料表现出更大程度的分子内光诱导电荷转移特征、更小的能隙和更长的激发态寿命。进一步研究发现，利用 EBTBA 取代 CA 可以提高二氧化钛固体表面染料分子浓度，减少自组装膜缺陷，降低二氧化钛中的电子与电解质的电荷复合速率常数。因此，C272 器件表现出显著增大的光电流和开路电压，成为第一个功率转换效率超过 10%的花基染料。该工作丰富了高性能有机染料的研发种类，得到审稿人的高度评价，以封面论文的形式发表在 *Energy Environ. Sci.*上。



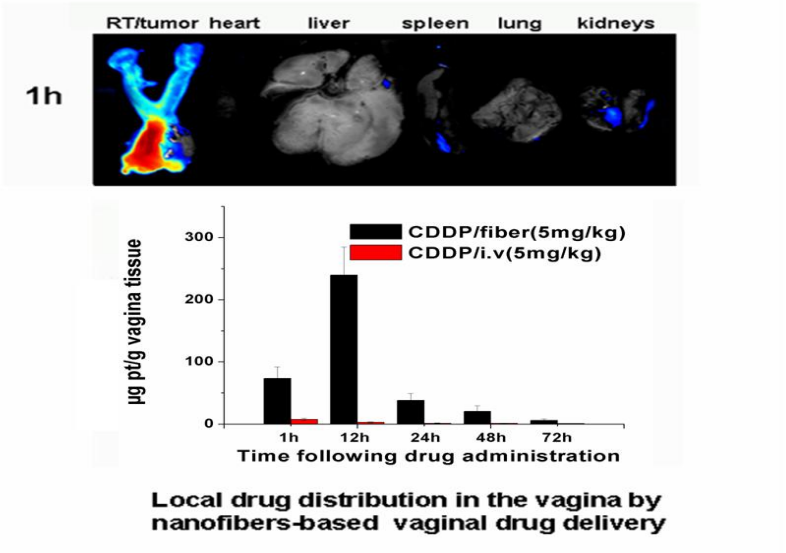
11. The use of cisplatin-loaded mucoadhesive nanofibers for local chemotherapy of cervical cancers in mice

Shan Zong, Xue Wang, Yongping Yang, Wenbin Wu, Hongjun Li, Yue Ma, Wenhai Lin, Tingting Sun, Yubin Huang, Zhigang Xie, Ying Yue*, Shi Liu, Xiabin Jing

Eur J Pharm Biopharm, 93, 127-135, 2015

宫颈癌是威胁女性健康的第二大恶性肿瘤，一般采用以手术和放疗为主、化疗为辅的综合治疗方案。目前有关局部化疗治疗宫颈癌的相关研究较少，而局部治疗显然有助于减少静脉给药造成的全身毒性，并取得更好的治疗效果。因此，谢志刚课题组设想运用静电纺丝技术制备载药纳米纤维毡，然后将这种新剂型通过阴道给药用于局部化疗治疗宫颈癌。纳米纤维毡的优点在于：一、电纺纳米纤维由于其巨大的比表面积，可以担载各种理化性质截然不同的药物，或通过药物共载实现联合用药。二、电纺纤维毡用作阴道给药时操作简单快速，基本不会给患者造成什么痛苦，材料植入后患者可能不会有明显异常感，不会影响日常生活，比较容易接受。而且医生可以很容易地将面巾纸一般柔软的载药纤维毡精确地贴在肿瘤部位或手术后切除部位，尽量避免与正常阴道组织的接触，从而实现药物在病灶部位的最大程度地蓄积，有效减少毒副反应，显著提高患者的生活质量。三、电纺丝制备所用的天然或合成高分子材料具有良好的生物相容性和生物降解性，在体内释放完药物后，自身也被完全降解，并被组织吸收，无毒无害，无需取出即可进行下一次给药，使用起来非常方便。四、电纺丝制备工艺简单，已具备工业化生产能力。一旦投入到临床使用，其低廉的价格无疑会造福更多的癌症患者

在本研究工作中，我们制备了具有粘膜粘附性的聚乳酸/聚氧化乙烯复合纤维毡，并通过体外粘附实验和体内保留实验证明纤维毡是一种优良的阴道给药剂型，与阴道粘膜具有良好的粘附性，可以长时间地停留在阴道内而无泄漏。体外释放实验说明纤维毡的吸水性能和溶蚀速度是影响其释药速度的关键。组织分布实验的结果如图所示，说明纤维毡可以实现所担载的荧光素钠或顺铂在阴道内的局部富集，有效减少药物在外周血和器官的分布。



Local drug distribution in the vagina by nanofibers-based vaginal drug delivery

我们构建了小鼠的原位宫颈/阴道癌模型，并在安全性和有效性方面对静脉注射顺铂和纤维毡阴道植入这两种给药方式进行了全面比较，结果说明在药物剂量相同的前提下，纤维毡阴道植入的给药方式的毒副作用要远小于静脉注射，在疗效和安全性上取得了较好的平衡，是一种具有巨大临床应用潜力的治疗宫颈癌的新剂型。但仍存在着一些问题，如从纤维毡中释放出来的顺铂虽然可以穿透阴道粘膜和阴道壁，但却难以渗透进入肿瘤内部，在肿瘤的深处蓄积量相对较少，从而影响了其治疗效果。在下一步工作中将重点研究此问题。

12. Enhancement of luminescence performance from the alteration of stacking patterns of Pt(II) dendrimers

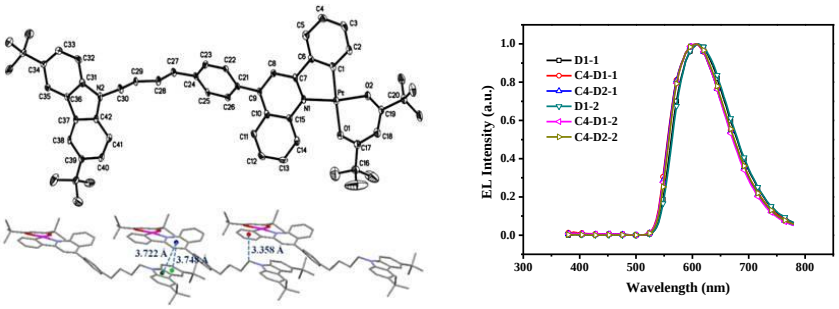
Hui Li, Wei Yuan, Xingdong Wang, Hongmei Zhan*, Zhiyuan Xie, Yanxiang Cheng

J Mater Chem C, 3(12), 2744-2750, 2015

平面配位构型铂(II)配合物存在分子间强的 π-π 相互作用，形成有序的聚集体或激基缔合物而有利于分子间的电荷和能量转移，这种效应使得铂(II)配合物能够应用于有机晶体管或传感器，但作为发光材料使用时则降低铂(II)配合物的发光性能。

树枝状分子结构能够利用大体积树枝的位点隔离和包封作用抑制铂(II)配合物的分子间相互作用，进而改善铂(II)配合物的发光性能。课题组前期工作已清楚表明外围树枝基团能够抑制分子间相互作用，提高铂(II)配合物发光效率，但树枝与发光核之间的刚性连接使得树枝具有取向性，铂(II)配合物分子之间仍存在分子间相互作用，同时这种连接方式也使发光波长发生位移。在进一步的研究工作中，我们偶然发现采用柔性连接树枝与发光核可以改变分子

间相互作用模式，相邻分子中的树枝基团与发光核存在 π-π 作用，树枝不仅起到包裹作用，而且具有主体材料效应，改善了铂(II)配合物的发光性能。



相对于刚性连接，这类柔性连接的树枝状铂(II)配合物应用于电致发光器件展示出明显改善的发光性能，最大发光效率分别为 22.11 cd/A, 12.29 lm/W 和 11.70%，且发光峰位不受外围树枝基团的影响。这些结果表明，柔性连接发光核和树枝基团是发展高效铂(II)配合物磷光材料的一种有效策略，后续工作应该设计合理的分子结构以更加巧妙利用通常被认为不利的分子间相互作用。

13. Reduced efficiency roll-off in all-phosphorescent white organic light-emitting diodes with an external quantum efficiency of over 20%

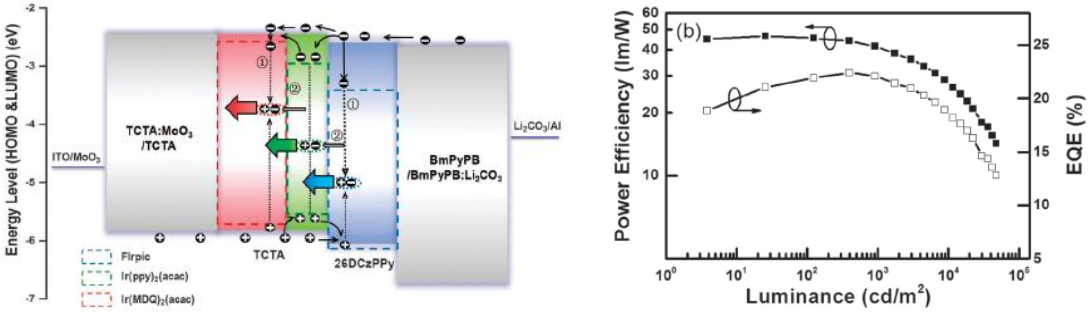
Liping Zhu, Zhongbin Wu, Jiangshan Chen, Dongge Ma*

J Mater Chem C, 3(14), 3304-3310, 2015

有机白光发光二极管（WOLED）在照明和显示领域具有潜在的应用价值，因此吸引了广泛的研究。通过材料合成和器件设计，器件的最高发光效率已经达到了实用的要求。最高发光效率在较小的电流密度和发光亮度下才能实现，而在实际应用，器件需要在 200-5000 cd/m^2 条件下工作。在高亮度条件下，器件发光效率具有大幅度的降低，即效率滚降。因此如何解决发光器件高亮度条件下的效率滚降，是目前的研究焦点，对加速 WOLED 产业发展具有重要的应用价值。

效率滚降的主要原因是高电流密度条件下激子的淬灭。激子淬灭有两种途径，一种是电荷（极化子）对激子的淬灭，另一种是激子-激子湮灭过程造成的激子淬灭。因此，抑制高电流密度下激子的淬灭，是解决效率滚降的有效方法。本研究的策略是通过扩大激子产生/复合区，降低激子的密度，来抑制激子的淬灭过程。在器件结构和能级设计中，通过巧妙的选取发光主体和客体材料，实现了高效率的白光 OLED 和较低的滚降效率，器件的外量子效率超

过了 20%，最大功率效率和电流效率分别是 46.6 lm/W 和 46.4 cd/A，在 1000 cd/m^2 条件下最大功率效率和电流效率依然高达 41.3 lm/W 和 46.2 cd/A。如图所示，通过选取合适的材料体系和发光区结构，可以保证激子复合区和激子产生区布满整个发光层，这有效降低了激子密度，抑制了激子-激子湮灭过程，通过对电流密度的拟合也证明了这一点。该设计保证产生的激子都通过辐射跃迁发光，降低了激子的损耗。在保证较高发光效率和低效率滚降的条件下，还实现了理想的显色指数（CRI>80）。我们的研究面向实际应用，设计了高效、低效率滚降、高显色指数的全磷光白光 OLED 器件构型。



J Mater. Chem. C, 3, 3304-3310, 2015

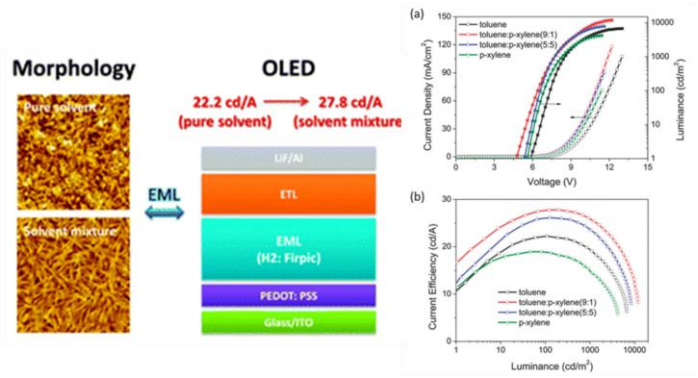
14. A binary solvent mixture-induced aggregation of a carbazole dendrimer host toward enhancing the performance of solution-processed blue electrophosphorescent devices

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

J Mater Chem C, 3(19), 5050-5055, 2015

溶液加工型有机电致发光器件因其具有工艺简单、成本低、易于大规模加工等优点而受到越来越多的重视。在溶液加工型 OLEDs 中，常见的发光层由主/客体掺杂构成。研究表明，发光层薄膜形貌对器件中的电荷传输和发光性能有着重要的影响。在本文工作中，我们选择 H2 作为主体，Firpic 作为发光染料，使用共混溶剂调节发光层形貌，研究了其对电荷传输和发光性能的影响。

我们使用甲苯和对二甲苯的混合溶剂，制备 H2:FIrpic 发光层。随着对二甲苯的加入，H2 分子聚集和结晶程度增加，有利于电荷的传输，从而降低器件的启亮电压，提高其发光性能。当甲苯和对二甲苯比例为 9:1 时，器件的发光性能达到最佳。之后随着对二甲苯含量的继续增加，H2 分子结晶程度过大，阻碍了发光染料 Firpic 在其中的均匀分散，造成了主客体间的不完全能量转移，降低了器件的发光性能。



J. Mater. Chem. C 3(19), 5050-5055, **2015**

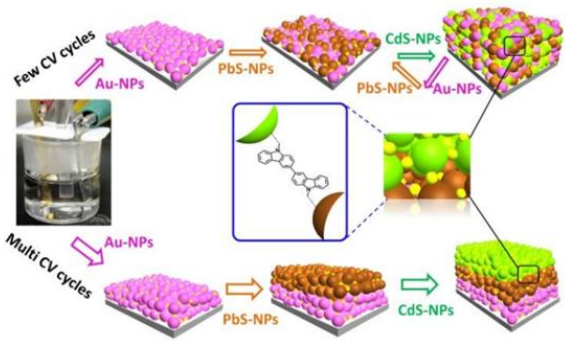
通过使用甲苯和对二甲苯（9:1）的混合溶剂，发光层电子和空穴迁移率均得到明显的提高，最终 OLEDs 器件的发光效率由 22.2cd/A 提高到 27.8cd/A。

15. Hierarchical manipulation of uniform multi-nanoparticles by electrochemical coupling assembly

Jian Zhang, Ji Qi, Shusen Kang, Haizhu Sun, Mao Li*

J Mater Chem C, 3(20), 5214-5219, 2015

层层组装可以在分子尺度上调控复合物薄膜的厚度、组分、结构和性质，但通常条件下需要被组装组份间存在互补的相互作用力，很大程度上阻碍了其对纳米薄膜结构调控的灵活性。例如，纳米粒子的层层组装常使用水溶性带电荷的纳米粒子与带相反电荷的聚电解质或其它纳米粒子组装成膜，组装薄膜的垂直组分调控不够灵活。



Journal of Materials Chemistry C, 3, 5214-5219, **2015**

我们在纳米粒子表面修饰上能够电化学偶联的咔唑分子，利用电化学方法在电极表面制备了均匀的不同种类纳米粒子的薄膜。这种方法的特点是可以在柔性或三维导电基底上实现对纳米薄膜的垂直结构调控，既可以制备单组份纳米粒子薄膜，也可以制备多组份体相杂化薄膜和层状薄膜。

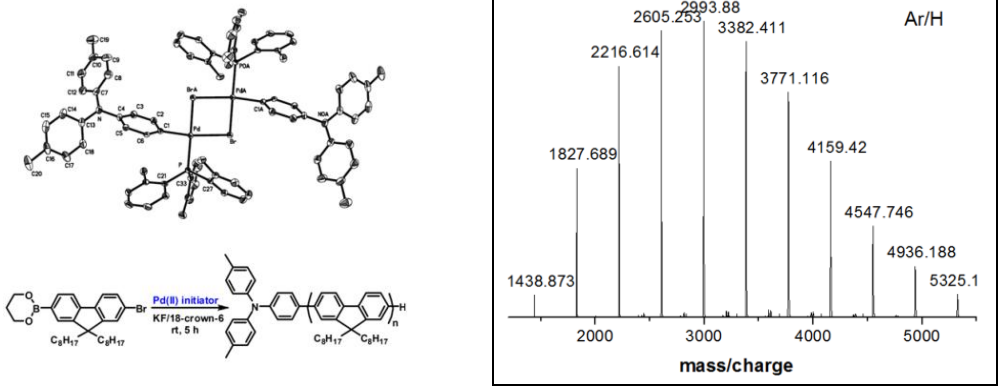
16. Investigation of suzuki-miyaura catalyst-transfer polycondensation of AB-Type fluorene monomer using coordination-saturated aryl Pd(II) halide complexes as initiators

Zilong Zhang, Pan Hu, Xiao Li, Hongmei Zhan, Yanxiang Cheng*

J Polym Sci Pol Chem, 53(12), 1457-1463, 2015

传统偶联缩聚反应所合成的共轭高分子分散度宽、分子量不可控且端基不明确，改进或发展新的聚合方法是改善聚合物材料光电性能的有效途径。催化剂转移缩聚反应遵循链式增长机理，即催化剂活性中心不从高分子主链上脱落，而是通过分子内转移插入到另一端的碳卤键，形成活性端基使主链增长，获得具有单分散性、分子量可控的共轭聚合物。

芳基钯化合物 $^{t}Bu_3PPd(Ar)Br$ 是 Suzuki 催化剂转移缩聚反应中使用的经典引发剂，由于其稳定性较差，需要在惰性气氛下严格操作并在低温下存储。为了克服催化剂不稳定以及膦配体较为单一等问题，本工作提出以配位饱和的芳基钯配合物为引发剂催化 AB 型芴单体的链式缩聚反应，合成端基明确的聚芴。设计并合成了一系列含有不同膦配体的二价芳基钯配合物，这些配合物具有良好的稳定性，可以在室温下空气中操作。



J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **2015**, *53*, 1457–1463

以这些配合物为引发剂，开展了 AB 型芴单体的 Suzuki-Miyaura 偶联聚合反应研究。结果表明：以 PCy_3 为辅助配体的芳基钯配合物可以在高温下实现链式聚合；以 $P(o\text{-tol})_3$ 为辅助配体的钯配合物在室温时即可催化芴单体发生链式聚合反应。聚合物结构分析证实了聚合是由引发剂端开始增长，聚合物端基均含有引发剂中的三芳胺单元，另一端为氢原子。这一方法为 SCTP 反应拓展了新的催化剂体系，并能够制备含有特殊功能基团的端基结构明确的共轭高分子。

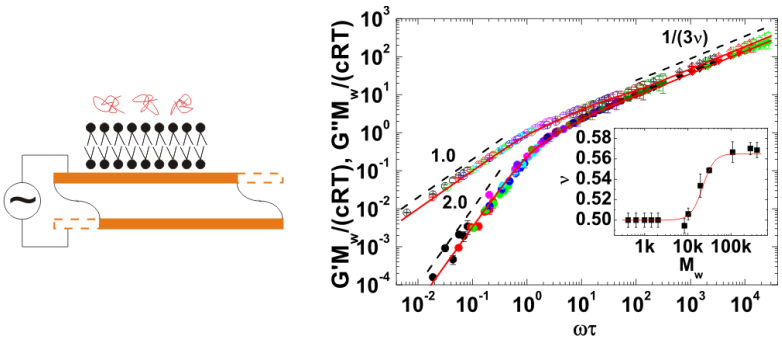
17. Viscoelasticity of poly(ethylene glycol) solutions on supported lipid bilayers via quartz crystal microbalance with dissipation

Ziliang Zhao, Xiangling Ji, Rumiana Dimova, Reinhard Lipowsky, Yonggang Liu*

Macromolecules, 48(6), 1824-1831, 2015

高分子粘弹性的研究不仅可以指导高分子材料的成型加工，而且包含了高分子链在溶液和熔体中的构象和动力学等丰富信息。长链高分子的各种运动模式对应的松弛时间谱非常宽，实验上不易全部探测。常用的锥板、平行板或者毛细管流变仪的震荡剪切频率最高只能达到约 100 Hz，仅适用于具有较长松驰时间的高分子量聚合物溶液。时温叠加原理可以解决这一矛盾，但是仅适用于在较宽温度范围内都保持良溶剂、且溶剂粘度随温度变化较大的聚合物。对于溶剂粘度随温度变化不大（如水）或者溶剂良劣性质随温度变化较大的高分子溶液，时温叠加原理的效果有限，因此对于松弛时间很短的运动模式只能在高频下进行。此外，高分子动力学理论预测在高频率下高分子粘弹性的标度关系与链柔性、链构象、高分子—溶剂间的相互作用均密切相关。带耗散的石英晶体微天平（QCM-D）可以用于研究高分子溶液在高频率下的粘弹性，但尚缺乏系统的研究。

我们在石英晶体表面吸附了一层刚性的磷脂双层膜，用 QCM-D 测定了一系列不同分子量聚乙二醇溶液的粘弹性。聚乙二醇在磷脂双层膜表面没有吸附，而排空相互作用对粘度测量的影响也很小，这样就完全消除了高分子吸附对粘弹性测量的干扰。得到的结果可以用高分子稀溶液在良溶剂中的 Zimm 模型很好地描述，而且根据得到的 Flory 指数 （即分子尺寸与 Kuhn 单元数的标度关系指数）的分子量依赖性，得到了聚乙二醇分子链热球（thermal blob）的分子量约为 4000-8000。在热球分子量以下，排除体积效应的贡献小，聚乙二醇的构象接近理想链（Flory 指数为 0.50）；而在热球分子量之上，聚乙二醇的构象随分子量增加逐渐过渡到具有排除体积的真实链（Flory 指数为 0.565）。这一结果与将单个聚乙二醇分子链拉伸得到的链长与拉伸力的关系推导出的热球尺寸是一致的。



Macromolecules, 48 (6), 1824-1831, 2015

工作创新点：建立了利用石英晶体微天平研究高分子溶液粘弹性的方法。1）在石英晶体表面吸附一层刚性的磷脂双层膜，避免高分子吸附的影响；2）从高分子溶液引起的石英晶体共振频率和耗散的变化，推算高分子溶液的粘弹性；3）聚乙二醇分子链在水溶液中采取无规线团构象，排除体积效应随分子量增加而增大，表现出从理想链到真实链的转变。

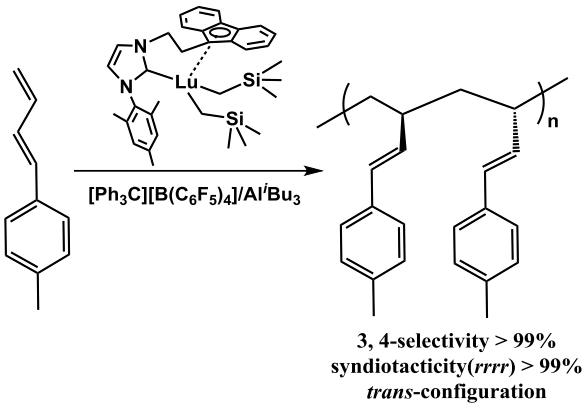
18. Highly syndioselective 3,4-trans polymerization of (E)-1-(4-methylpheny1)-1,3-butadiene by fluorenyl n-heterocyclic carbene ligated lutetium bis(alkyl) precursor

Changguang Yao, Fei Lin, Meiyan Wang, Dongtao Liu, Bo Liu, Na Liu, Zichuan Wang, Shiyu Long, Chunji Wu*, Dongmei Cui

Macromolecules, 48(7), 1999-2005, 2015

众所周知，聚合物的性质与其微观结构有着密不可分的联系，而聚合物的微观结构中，大分子链的立构规整性在决定聚合物性能方面起着至关重要的作用。因此，在高分子合成中，通过设计催化剂来控制聚合物的立体结构是一项很有意义而又极具挑战性的工作。共轭双烯烃（异戊二烯、丁二烯等）的选择性聚合研究远不及 α-烯烃和苯乙烯那么成熟，这是因为共轭双烯烃存在着更加复杂的聚合方式——其聚合方式包括立体选择性和区域选择性。迄今为止，稀土金属催化剂在催化双烯烃聚合方面已经取得了长足的进展，高顺-1,4，反-1,4 和 3,4-选择性聚合物的制备都已经取得成功，甚至一些高 3,4-聚合物同时还具备高全同选择性。然而，基于稀土金属催化剂的共轭双烯烃的高间规高 1,2-或 3,4-选择性还从未实现。究其根源，是因为共轭双烯烃的高间规选择性聚合比全同选择性聚合需要更加拥挤的立体空间，但空间位阻太大又容易导致催化剂失活。

鉴于通过提高配体的空间位阻容易导致催化剂失活这一缺点，结合催化剂中心金属空间位阻能提高共轭双烯烃间规聚合选择性这一本质问题，本工作合成了一类含有大取代基的单体，通过合适的稀土金属配合物，满足了催化剂的大位阻而又不失活的要求，首次实现了共轭双烯烃的高间规(*rrrr* > 99%)高 1,2-选择性(> 99%)聚合。



Macromolecules, 48 (7), 1999-2005, 2015

如图所示：单体 E-1-(4-甲基苯基)-1,3-丁二烯在茂基官能化氮杂环卡宾镥双烷基配合物、有机硼盐和烷基铝三组分催化体系的作用下，实现了共轭双烯烃的高间规高 3,4-选择性聚合，同时，侧链的取代基为全反式构型。该聚合物为无定形态，玻璃化转变温度与苯乙烯十分接近，可能是侧链也含有苯环的缘故。同时，该聚合物还可以进一步氢化获得高间规选择性的聚 α-烯烃，这为 α-烯烃的高选择性聚合提供了一种新方法。

工作创新点主要表现在：1）通过改变单体体积来调节催化剂的空间位阻；2）首次用稀土金属催化剂实现共轭双烯烃的高间规高 1,2-选择性聚合；3）为制备高间规聚 α-烯烃提供了一种新方法。

19. New deep-red heteroleptic iridium complex with 3-hexylthiophene for solution-processed organic light-emitting diodes emitting saturated red and high CRI white colors

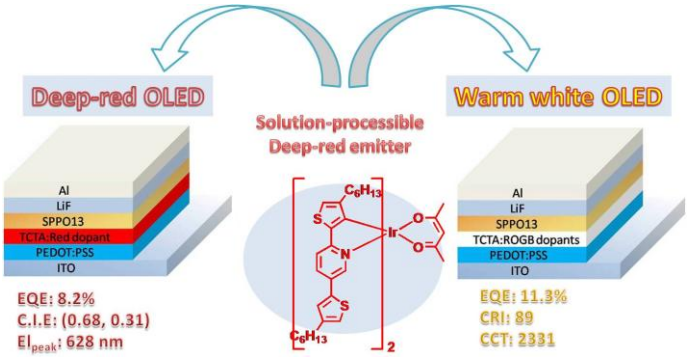
Xuejing Liu, Shumeng Wang, Bing Yao, Baohua Zhang*, Cheuk-Lam Ho, Wai-Yeung Wong, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie

Org Electron, 21, 1-8, 2015

近年来，有机发光二极管（OLEDs）因其具有溶液可加工性从而在大尺寸平板显示和平面光源等方面展现了突出的成本优势，因而受到人们越来越多的关注。金属有机配合物用作磷光电致发光材料，既可利用单线态激子又可利用三线态激子发光，内量子效率可达 100%，因此，过渡金属配合物被广泛的应用于制备高效率的有机电致发光器件。其中，铱配合物尤为重要，因为它具有合适的三线态寿命和高的发光效率，并且通过对第一和第二配体的调节能够实现不同波长的发光。被用在白光 OLEDs 里的磷光材料有蓝、绿、与红三原色。其中，为制备出令人满意的白光 OLEDs，目前选用的还是以天蓝色的磷光材料为主，这要求所搭配的红色磷光材料要接近于饱和红的深红色才可以，因此发展可溶液加工的深红光染料必不可

少。另外，对人体无害的蜡烛光白光器件也需要高效的红光染料来实现高显色指数（CRI）和低色温的目的。目前，高效的溶液加工的深红光染料非常稀少，限制了红光 OLEDs 和高 CRI 白光 OLEDs 的发展。

因此，我们合成了一种新的红色磷光染料。为实现可溶液加工，我们在噻吩基团中引入己基，增加其溶解性。为制备出对身体无害的蜡烛光白光器件我们采用多染料掺杂的结构。器件研究结果表明，该深红光染料具有优良的电致发光性能，其单层器件的最高电流效率达 5.8cd/A，功率效率为 6.5lm/W，发光峰为 628nm，相应的色坐标为（0.68，,031），此外，用此染料制备的多染料掺杂的白光器件发射表现出高 CRI（89）和低色温（2331K）的特点，满足了对身体无害的室内照明的优点。具体结构如下：



20. Effect of the initial stage of film growth on device performance of organic transistors based on dinaphtho 2,3-b:2 ',3 '-f thieno 3,2-b thiophene (DNTT)

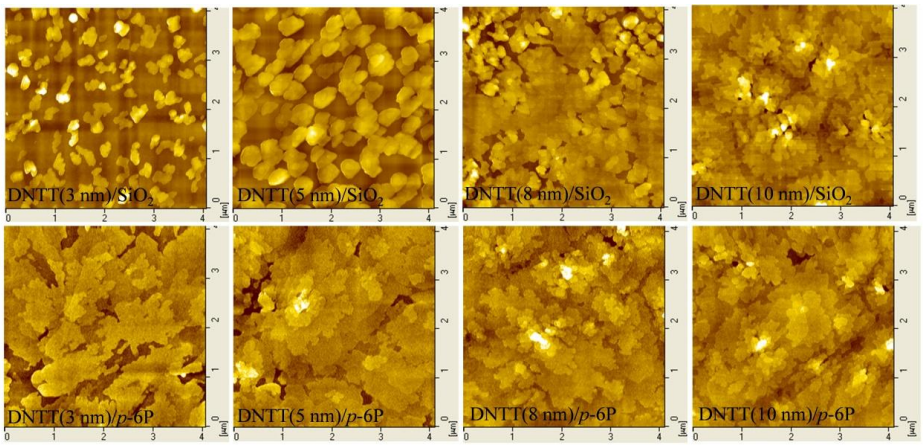
Hao Chang, Yunfeng Deng, Yanhou Geng, Tong Wang, Donghang Yan*

Org Electron, 22, 86-91, 2015

近几年来，一系列具有异质芳香烃结构的小分子材料被合成出来，例如 BTBT，DNTT，DATT 等。以这些材料为有源层制备的晶体管通常具有较高的迁移率，数值达到 1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ 以上。尤其是 DNTT 除具有较高的器件迁移率外，这种材料的空气稳定性以及热稳定性都较好，具有广泛的应用前景。薄膜生长行为通常对于薄膜的结构有一定的影响，进一步影响其制备的器件性能。那么 DNTT 这种材料的薄膜生长行为又是如何影响薄膜结构以及其器件性能的呢？我们通过弱外延方法制备 DNTT 薄膜，来研究其薄膜生长行为，并与 SiO_2 基底上生长的 DNTT 薄膜对比进行研究。

在弱外延生长方法中，第一层 DNTT 薄膜在诱导层上呈现层状生长模式，而后呈现岛状生长模式。而在 SiO_2 基底上，DNTT 分子聚集在一起形成具有几十纳米高的小聚集体。两者

粗糙度相差很大，对于后续薄膜的生长有一定的影响。随着厚度增加，小聚集体逐步长大，并与相邻的聚集体相互融合形成薄膜。当厚度达到 10 nm 之后，这两种薄膜形貌基本相同。两种薄膜的生长过程对比如下图所示：



但在结构上两种薄膜却出现了很大的差异性。在垂直基底方向上，弱外延生长的 DNTT 薄膜具有较好的结晶度，并且层与层之间排列相对紧密。进一步研究外延关系时发现 DNTT 与诱导层之间呈现有公度外延生长关系，并且在诱导层晶畴上 DNTT 分子的排列取向都是相同的。而在 SiO_2 基底上，DNTT 薄膜呈现出多取向生长。这种具有多取向的薄膜不利于平面内形成连续的载流子传输沟道。以这两种薄膜为基础制备薄膜晶体管，它们的器件性能呈现出明显的差异。以 SiO_2 基底上直接生长的 DNTT 薄膜为有源层制备的器件迁移率仅有 0.1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$，而以弱外延生长的 DNTT 薄膜为有源层制备的器件迁移率达到 2 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$，两者相差一个数量级。可见这种近单晶的薄膜在提高器件性能上起到了非常大的作用，薄膜的生长行为对于薄膜结构以及器件性能都有很重要的影响。

21. Double pH-responsive supramolecular copolymer micelles based on the complementary multiple hydrogen bonds of nucleobases and acetalated dextran for drug delivery

Huihui Kuang, Yanjuan Wu, Zhiyun Zhang, Jizhen Li, Xuesi Chen, Zhigang Xie, Xiabin Jing, Yubin Huang*

Polym Chem-Uk, 6(19), 3625-3633, 2015

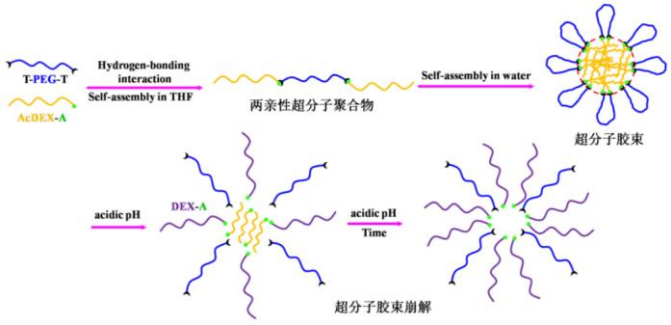
研究进展：两亲性聚合物自组装形成的纳米胶束是一种重要的化疗药物载体，可以在一定程度上改变药物的药代动力学，降低非靶向的毒副作用，增加其在肿瘤部位的蓄积，从而达到更好的治疗效果。最近刺激响应性的胶束已经获得了科研工作者的极大关注，这主要是由于肿瘤的异质性，例如，相对于正常组织和细胞，肿瘤具有酸性的细胞外基质及细胞内环境，

较高的还原剂水平，氧化应激等一系列特异性的生物信号。超分子聚合物由于非共价作用，对外界刺激更加敏感而被广泛研究。因此超分子作用和敏感性的化学键共同构建多重响应性的纳米药物载体仍然至关重要。

主要内容：本工作结合肿瘤组织（pH~6.0-7.0），细胞内早期内涵体（pH~6.0-7.0）晚期内涵体（pH~5.5-6.0），及晚期溶酶体（pH~5.0）的酸性环境，把碱基对 A:T 形成的氢键超分子作用和 pH 敏感的缩醛化葡聚糖结合，设计合成了双重敏感的超分子聚合物胶束，用于抗癌药阿霉素的包裹。首先把胸腺嘧啶（T）键合到 PEG 的两端合成 T-PEG-T，作为亲水链段。然后和键合有腺嘌呤（A）的缩醛化的葡聚糖 AcDEX-A 进行超分子的自组装，形成两亲性超分子聚合物自组装成胶束。动态光散射及透射电镜对形成的超分子胶束进行了表征，证明能够得到比较均一的球形胶束。浊度法结果显示该胶束可以实现酸性条件下的解离及缩醛化葡聚糖由疏水到亲水的转变。体外释放结果表明酸性条件下，该超分子胶束的药物释放行为明显加快。体外细胞实验说明该超分子纳米药物载体能够被细胞快速内吞，并显示了和小分子相当的细胞毒性。

主要科技创新与学术贡献：本工作创新性的提出了把碱基对的氢键作用与聚合物亲疏水转变联合应用构建双 pH 敏感的超分子纳米胶束。该超分子胶束既能实现在酸性环境下氢键作用的破坏，又能实现在酸性条件下缩醛化葡聚糖从疏水到亲水的转变，造成纳米胶束的完全解离以及药物的完全释放。在肿瘤的微环境中快速释放药物，达到浓度窗口，有效的杀死肿瘤细胞。同时，该纳米胶束可以通过调节疏水段缩醛化葡聚糖的缩醛化程度改变超分子聚合物的亲疏水比例，从而能够调节 DOX 的释放速率。

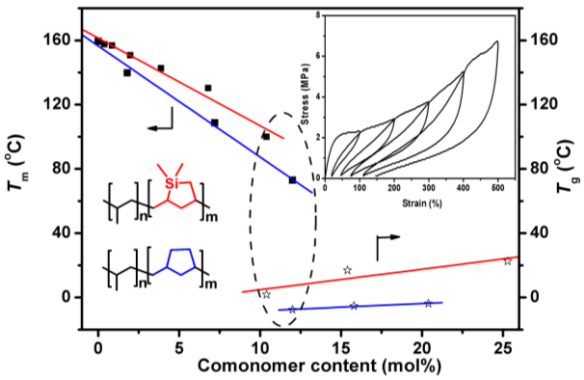
国内外影响：本工作首次把碱基对的超分子相互作用与缩醛化的葡聚糖联用，构建了双重 pH 敏感的超分子胶束。碱基对之间的氢键作用对 pH 变化更为敏感，作为桥梁连接了亲水段和疏水段，同时缩醛化葡聚糖在酸性条件下能够完全水解为亲水性的葡聚糖，两亲性胶束转变为完全亲水的聚合物，能够快速释放全部药物。因此，这种以碱基之间的氢键作用和 AcDEX 为基础的酸敏感超分子胶束在药物输送方面有潜在的应用价值。



22. Cyclic olefin copolymers of propylene with asymmetric Si-containing alpha,omega-diolefins: The tailored thermal and mechanical properties

Bin Wang, Yingyun Long, Yanguo Li*, Yongfeng Men, Yuesheng Li

Polymer, 61, 108-114, 2015



丙烯与第二单体共聚是聚丙烯改性的最有效方法。其中，丙烯与含硅非共轭二烯的可控共聚合反应难度最大，关键科学问题是如何得到聚丙烯链中只含有环状结构而无支化结构或交联结构的共聚物。利用二甲基吡啶胺铪催化丙烯与烯丙基乙烯基二甲基硅烷(DMSHD)共聚，制备了一系列聚丙烯链中只含有环状结构的含硅的环烯烃共聚物，并分别考察了聚合物 poly(propylene-*co*-DMSHD)及 poly(propylene-*co*-HD)的热力学性质、晶体结构、及力学性能。随着共聚单体含量的增加，聚合物的熔融温度与熔融焓随着共聚单体的含量增加而线性降低，聚合物的结晶度相应降低，聚合物的柔韧性增强，断裂伸长率增加。当共聚单体含量达到某一特定值时，可观测到两种共聚物的璃璃化转变温度及熔融温度，且结晶度相对较低，此时聚合物为热塑性弹性体；当共聚单体含量进一步增加时熔融温度消失，玻璃化转变温度随单体含量增加而升高，为弹性材料。通过对比分析 poly(propylene-*co*-DMSHD)及 poly(propylene-*co*-HD)的热力学性质、晶体结构、及力学性能，说明了不同结构的共聚单体对聚合链结构、晶体结构及最终性能的不同影响。

23. Morphology of melt-crystallized beta ' phase crystals of monodisperse poly(9,9-dioctylfluorene)

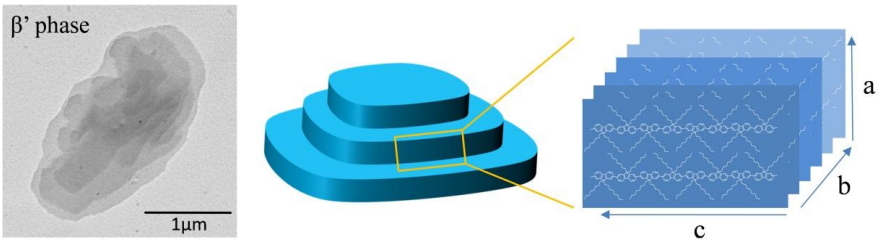
Jian Liu, Qilin Wang, Chengfang Liu, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan*

Polymer, 64, 46-50, 2015

聚芴（PFO）作为一种具有代表性的高分子半导体材料，以其丰富的光电性质广泛应用于有机发光二极管和有机激光器等领域。在聚芴的多种结晶相中，β 相以其特殊的光电性质得到了广泛的关注。然而大量文献中关于 β 相的研究主要集中在含有 β 相薄膜的光物理性质

和器件应用方面，直到闫东航研究组采用溶液结晶制备得到了单分散聚芴（F16，16 聚体聚芴）的单晶样品，有关纯 β 相的晶体结构以及分子的堆积方式等信息才被揭示出来，这为建立 β 相结构与性能之间的关系作出了重要贡献。

通过对单分散聚芴（F16，16 聚体聚芴）的进一步研究，采用熔融结晶的方法得到了一种与溶液结晶法制备的 β 相结构类似的新相态（我们将其命名为 β'相）。 具体实验方法是先将滴涂的 F16 薄膜升温至各向同性态并快速降至室温以消除历史效应，然后再次升温至液晶态退火 4 小时，然后自然冷却到室温。制备出的这种 β'相晶体是由片层结构组成。通过 X 射线衍射和电子衍射的手段，发现这种 β' 相晶体属于正交晶系，其晶胞参数为 a = 1.30 nm, b = 2.22 nm, c = 3.36 nm。在晶体中，分子主链与片层平面平行，烷基侧链垂直于片层。晶体形貌和分子排布方式如下：



β'相的发现进一步加深了人们对于聚芴形态学的认识。由于其与 β 相结构的相似性以及在制备过程中消除了溶剂的参与，β'相将会在有机光电器件领域具有极大的应用前景。

24. Melt-crystallized alpha phase nanofibril films of monodisperse poly(9,9-dioctylfluorene)

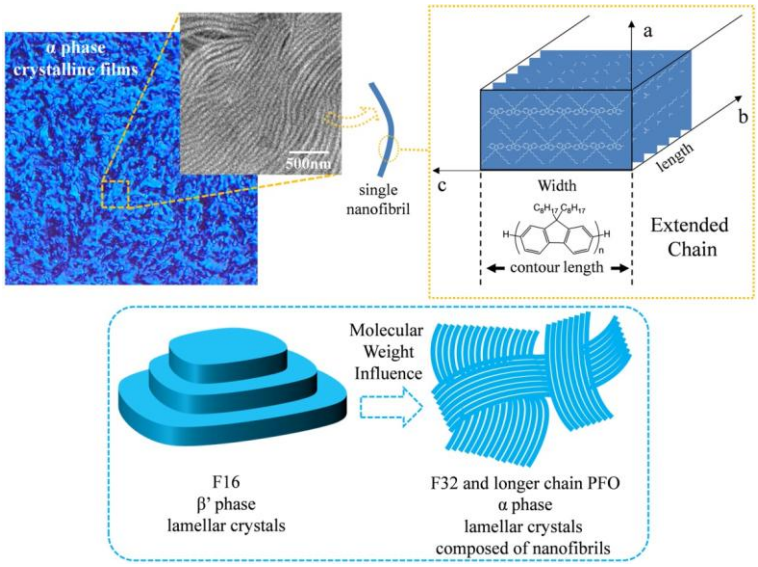
Jian Liu, Qilin Wang, Chengfang Liu, Hao Chang, Hongkun Tian, Yanhou Geng, Donghang Yan*

Polymer, 65, 1-8, 2015

共轭高分子由于其在有机场效应晶体管和有机光伏电池等领域的潜在应用价值而得到了广泛的关注，大量文献表明聚合物薄膜的结晶度能够显著影响器件性能。因此，了解共轭高分子的结晶机理对于制备高性能的有机电子器件非常重要。在高分子结晶方面的研究中，分级结晶现象的发现使我们认识到聚合物的多分散性是影响聚合物结晶的重要因素之一，多分散性的存在严重阻碍了大尺寸结晶薄膜的制备，从而进一步影响了高性能有机电子器件的制备。

为了避免多分散的影响，采用具有统一链长的单分散的高分子是一个有效的方法。聚芴作为一种具有代表性的共轭高分子，其多分散的相结构和相行为都得到了一定程度的研究。基于以上考虑，我们选用了两种单分散聚芴（F32 和 F64， 32 和 64 聚体聚芴）利用熔融结晶的方

法得到了大尺寸的 α 相结晶薄膜。结晶过程是从晶核开始辐射生长成为球晶状结构，在球晶状结构相交的边界处的部分区域，属于两个不同方向的晶区会发生融合从而形成一个连续的晶区。通过透射电镜和原子力显微镜发现薄膜由结晶纳米纤维构成，在纳米纤维中分子主链与纤维宽度方向平行，芴环堆积方向为纤维生长方向。通过测量发现纤维宽度与分子长度一致，说明聚芴在熔融结晶中表现为伸直链构象。薄膜形貌及纳米纤维中分子排布图如下：



结合之前对 16 聚体聚芴（F16）熔融结晶的研究，我们得到了基于不同分子量的聚芴的相图。根据相图可以发现，分子量能够显著影响聚芴的熔融结晶相态，对于 F16，熔融结晶得到是具有片层结构的 β'相晶体， 这种片层结构与共轭小分子热生长的片层结构是类似的， 说明 F16 分子可能偏向于表现出小分子的结晶特性。然而，对于 F32 以及更长分子链的聚芴，得到的是由纳米纤维组成的片层结构的 α 相晶体。虽然从 F16 到 F32 出现了一个相变，但是这两种相均表现为片层结构。发生相变的具体的分子量需要进一步确定，并且我们推测这种由分子量引起的相变以及这种结晶的片层结构在其他共轭高分子体系中也会出现。本工作加深了对于高分子熔融结晶的认识，为应用于光电器件的高分子材料的设计提供了基本的思路。

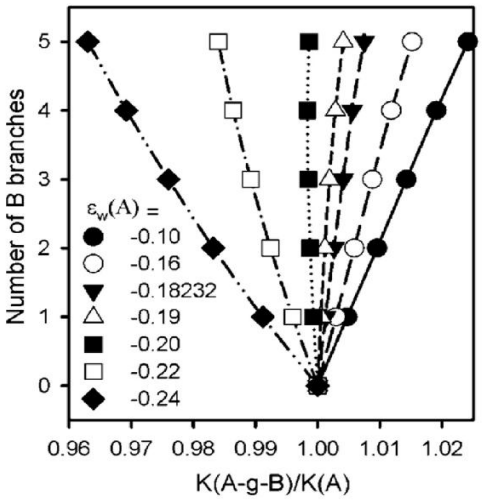
25. A Monte Carlo study on LCCC characterization of graft copolymers at the critical condition of side chains

Yutian Zhu, Jesse Ziebarth, Chao Fu, Yongmei Wang*

Polymer, 67, 47-54, 2015

临界条件液相色谱（liquid chromatography at critical condition，LCCC）作为一种新型的液

相色谱分离技术，可以将嵌段共聚物中的某种嵌段处于其对应均聚物液相色谱临界条件下，使该嵌段将处于“色谱不可见”（chromatographic invisible）状态，不会对整个嵌段共聚物的保留时间产生影响，从而可以根据其它嵌段长度来分离嵌段共聚物，广泛应用于线性及接枝嵌段共聚物的分离研究中。在本工作中，针对 A-g-B（A 为主链，B 为侧链），我们通过 Monte Carlo 方法对 LCCC 方法分离接枝共聚物的理论假设，即“不可见”的 B 侧链长度是否会对接枝共聚物的液相色谱分离产生影响。模拟结果显示，即使采用理想的高斯链模型（无规行走链模型），“不可见”的 B 侧链数目对整个接枝共聚物的液相色谱分离也会有不可忽略的影响如下图所示：



Polymer 67, 47-54, 2015

26. Interplay between the composition of LLDPE/PS blends and their compatibilization with polyethylene-graft-polystyrene in the foaming behaviour

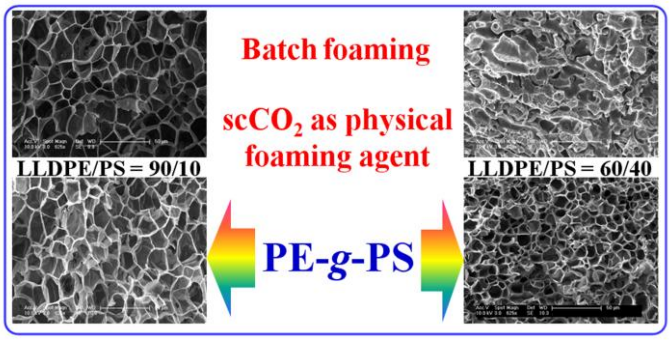
Guangchun Zhang, Yuanliang Wang, Haiping Xing, Jian Qiu, Jiang Gong, Kun Yao, Haiying Tan, Zhiwei Jiang, Tao Tang*

Rsc Adv, 5(34), 27181-27189, 2015

高分子合金发泡材料无论在科学研究还是生产应用领域都有很大的价值，因为这类发泡材料可以有效地利用合金组分的性能组合，最大程度体现泡沫材料的性能。聚乙烯（PE）和聚苯乙烯（PS）是两大通用塑料，并且广泛地应用于发泡材料。PE 泡沫柔韧性好、压缩性能差，相反，PS 泡沫韧性较差、抗压缩蠕变性能强。那么，如果能将两组分结合起来制备出 PE/PS 合金泡沫材料，将同时兼具较高的柔韧性和较强的抗压缩蠕变性能。但是，要制备出高性能的 PE/PS 合金泡沫材料，提高 PE/PS 两相界面相互作用尤为关键。而增容剂的加入可

以有效地提高界面粘附性，增强两相界面的相互作用。

我们课题组将合成的 PE-*g*-PS 接枝共聚物作为 PE/PS 合金的增容剂，考察了 PE/PS 合金组成和 PE-*g*-PS 的增容效果二者相互作用对合金超临界 CO_2（$scCO_2$）釜式发泡行为的影响。研究发现，增容剂 PE-*g*-PS 的加入对 PE/PS 合金发泡行为的影响程度取决于相结构。一般来说，相对于合金中单组分而言，合金的相界面处自由能垒更低，因此，在发泡的过程中，相界面处更容易成核。我们发现，当合金的相结构为双连续结构时，两相界面处于连通状态，CO_2 快速地从相界面扩散至气氛中抑制了泡孔的长大，所以未加 PE-*g*-PS 的合金没有可发泡性；而 PE-*g*-PS 的加入增强了界面粘附，“锁住”了 CO_2 的快速扩散通道，剩余更多的 CO_2 促进了泡孔的生长，因此显著地提高了合金的可发泡性。另一方面，当相结构为海岛结构时，相界面处于孤立状态，这种相结构使得 CO_2 无法快速扩散出去从而实现了泡孔的生长。因为 PE-*g*-PS 的加入并不能改变处于海岛结构的合金的相结构，所以是否加入 PE-*g*-PS 对其发泡行为并没有显著影响。其示意图如下：



研究还发现，流变性能和结晶性能并不是导致增容作用对双连续结构的 PE/PS 合金发泡性能产生显著影响的主要因素。另外，通过对 PE/PS 合金组成和 PE-*g*-PS 的增容效果的调控可以制备出不同发泡形貌的泡沫产品。

27. Sonochemistry-synthesized CuO nanoparticles as an anode interfacial material for efficient and stable polymer solar cells

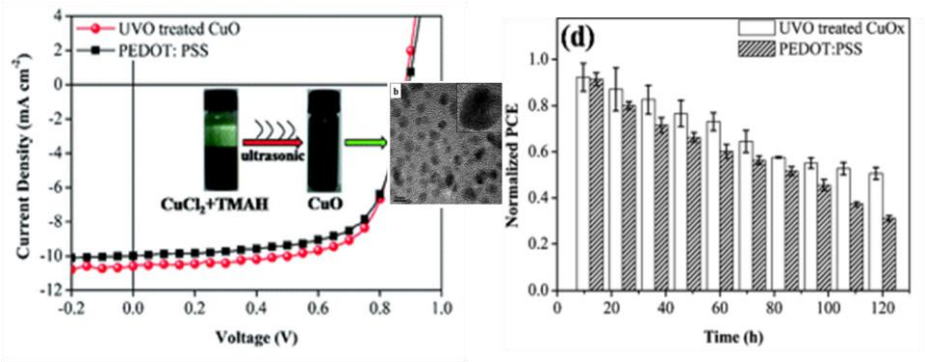
Jun Zhang, Jiantai Wang, Yingying Fu, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*

Rsc Adv, 5(36), 28786-28793, 2015

目前，基于新材料的合成和器件结构的优化，体异质结型聚合物光伏电池的能量转换效率已经达到 10%以上，这表明作为一种新型绿色能源技术有机太阳能电池距离商业化又迈近了一步。同时，有机光伏电池的稳定性也是亟待解决的关键问题。PEDOT:PSS 作为最常用的

阳极界面层，虽然有良好的导电性，但是由于其具有酸性和吸水性，对器件稳定性有很大的负面影响，因此，可替代 PEDOT:PSS 的阳极界面层材料倍受关注。高功函的金属氧化物，MoO3、V2O5、WO3 作为阳极界面层已经有了广泛的应用。然而，这类阳极界面材料或是采用蒸镀、溅射等方法制备，工艺复杂，能耗较高；或是采用 sol-gel 溶液方法制备，需要很高的后处理温度，而这些均不利于其在聚合物太阳能电池中的应用。

因此，在本文中，我们通过超声化学的合成方法，利用廉价铜盐，低温制备出可免退火的 CuO 纳米粒子作为阳极界面层材料，并将其应用于 PCDTBT:PC70BM 光伏电池中。CuO 纳米粒子阳极界面层在通过紫外臭氧处理之后，功函从-4.7eV 提高到-5.4eV。与 PEDOT:PSS 相比，使用 CuO 作为阳极界面层的器件取得了更高的填充因子和短路电流，能量转换效率由 6.00%提高到 6.44%。同时，使用 CuO 作为阳极界面层的光伏器件在大气环境下表现出更加优异的稳定性。这些结果表明 CuO 纳米粒子薄膜可以取代 PEDOT:PSS 作为一种稳定的阳极界面层，应用于未来高效聚合物光伏电池研究中。



RSC Adv., 5(36), 28786-28793, **2015**

该工作创新点在于：1. 提供了一种简单易行的合成金属氧化物纳米粒子的方法——超声合成法，制备了尺寸合适的 CuO 纳米粒子；2. 通过 UVO 处理 CuO 纳米粒子薄膜，提高功函数，得到可以替代 PEDOT:PSS 的阳极界面层；3. 使用 UVO 处理 CuO 纳米粒子薄膜作为阳极界面层的光伏电池取得了更加优异的光伏性能和器件稳定性。

28. Beaded structured CNTs-Fe3O4@C with low Fe3O4 content as anode materials with extra enhanced performances in lithium ion batteries

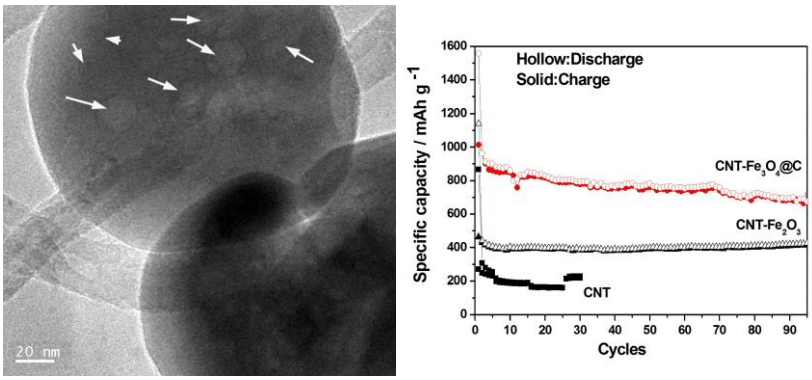
Yuan Xu, Jingdong Feng, Xuecheng Chen*, Krzysztof Kierzek, Wenbin Liu, Tao Tang, Ewa Mijowska

Rsc Adv, 5(37), 28864-28869, 2015

近年来锂离子电池由于其一系列优异的性能特点获得了研究者的广泛关注，但其负极所

用的石墨由于其比容量偏低(372 mAh/g)的特点限制了它的广泛应用，因此一系列石墨的替代材料逐渐被开发研究出来。这其中氧化铁由于其较好的环境相容性以及价格低廉的特点逐渐引起了大家的兴趣；但它在充放电过程中的体积效应导致其容量损失是一个很大的弊端，从而成为研究的难点。同时如何保持放电过程中的电流稳定也是研究的热点之一。

针对这一难点，我们设计了氧化铁纳米粒子与碳纳米管的复合材料。通过与碳纳米管复合，氧化铁-碳纳米管复合材料在放电过程中电流表现的非常稳定。碳管的加入使氧化铁的稳定性大大增加，同时增加了材料的导电性。为了进一步提高氧化铁-碳纳米管复合材料的比容量，我们通过水热法对氧化铁纳米粒子表面进行了碳包覆。碳包覆层的存在，限制了氧化铁在充、放电过程中的体积变化，从而增加了材料的稳定性；同时由于碳包覆层的导电性，更进一步增加了材料整体的导电性。另外在碳包覆后进行的惰性气体高温处理，致使氧化铁纳米粒子失水，造成了氧化铁纳米粒子的多孔化，进一步增加了该材料的比表面积，从而使得氧化铁-碳管复合材料的比容量进一步增加。综上所述，氧化铁-碳纳米管复合材料，通过进一步的碳包覆，从而使得该材料的比容量比单独使用氧化铁大大增加，这其中氧化铁的多孔化，碳纳米管与碳包覆层优异的导电性是其容量增加的主要原因。



Rsc Adv, 5(37), 28864-28869, **2015**

29. Flammability properties and electromagnetic interference shielding of PVC/graphene composites containing Fe3O4 nanoparticles

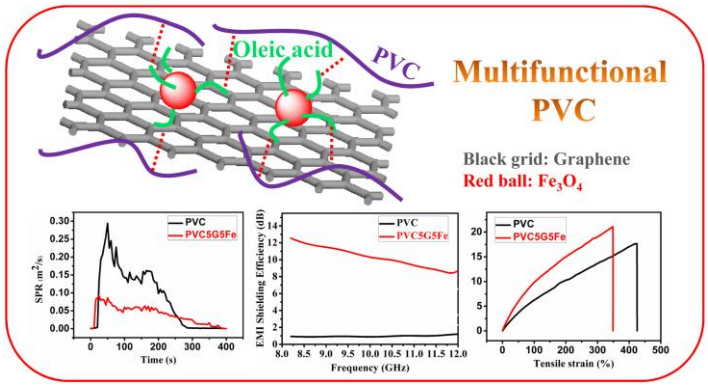
Kun Yao, Jiang Gong, Nana Tian, Yichao Lin, Xin Wen, Zhiwei Jiang, Hui Na, Tao Tang*

Rsc Adv, 5(40), 31910-31919, 2015

石墨烯的比表面积高，拉伸强度和柔韧性好，热传导和电传导能力强，作为纳米填料改性聚合物备受关注。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。此前我们课题组已经通过引入共价键以及长链支化聚合

物手段实现了石墨烯在聚氯乙烯基体中的分散，并发现石墨烯可以大幅度的提高聚氯乙烯的机械强度和导电性能。

为了能够通过熔融法解决石墨烯在聚氯乙烯基体中的分散，并提高软质聚氯乙烯的阻燃抑烟性能等，我们再次提出了一种利用四氧化三铁纳米粒子协同分散法制备石墨烯/聚氯乙烯纳米复合材料的新路线。该方法利用四氧化三铁表面修饰的油酸能够在剪切力作用下与石墨烯的残余含氧基团形成配体交换作用，使得四氧化三铁纳米粒子附着在石墨烯表面，形成石墨烯团聚的阻隔点，纳米粒子表面油酸分子链还可以与聚氯乙烯形成相互作用，增强界面结合力。该方法不仅使得石墨烯分散和界面问题同时得到解决，相比单独添加石墨烯或四氧化三铁的复合材料，该材料在强度、阻燃抑烟、导电性方面都有大幅度的提升。具体表现如图所示：



RSC Adv., 2015, 5, 31910–31919

实验结果表明：双组份纳米粒子可以协同分散在聚氯乙烯基体当中，由于较高的界面强度，其拉伸强度、杨氏模量相比纯聚氯乙烯有较大幅度提高。且该复合材料的阻燃抑烟性能提高非常明显，成碳效果显著。不仅表现出较高的超顺磁性和导电性，电磁屏蔽性能也有较大提高。该方法实现了制备多功能性的聚氯乙烯纳米复合材料。

30. Novel multi-sensitive pseudo-poly(amino acid) for effective intracellular drug delivery

Yanjuan Wu, Dongfang Zhou, Yanxin Qi, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang*

Rsc Adv, 5(40), 31972-31983, 2015

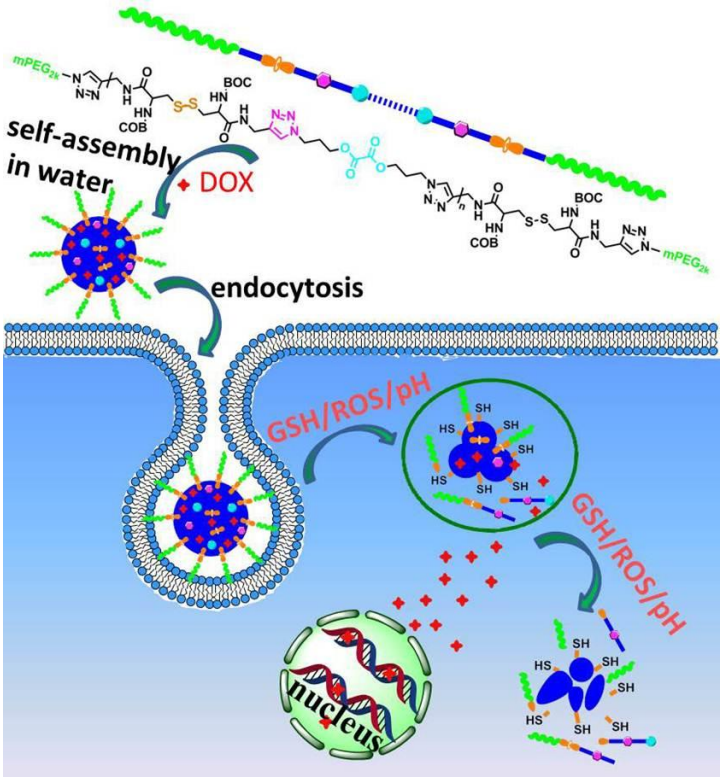
研究进展：纳米药物传输体系相对于小分子化疗药物具有更加明显的优势。纳米药物能够增加药物的溶解度，延长血液循环时间，降低毒副作用，增加其在肿瘤部位的蓄积从而改善药物的生物利用率。因此，纳米药物受到了广泛的关注与研究，“凯莱”（阿霉素纳米药）、“力朴素”（紫杉醇纳米药）等已经应用于临床。但是，已经用于临床的纳米药物通常只是简单

的包裹，极少涉及到肿瘤组织和细胞的微环境（酸性，较高的氧化还原水平，特异性的酶，较高的温度等），以及肿瘤的异质性。因此，设计简单的合成路线，研发多功能生物信号响应的纳米药物载体实现药物可控释放，仍然是一个重要的课题。

主要内容：本工作充分考虑到肿瘤组织和细胞的微环境，通过巧妙的设计，简单的合成，把 pH，氧化，还原响应性赋予一个体系，从而实现药物的可控释放。本工作从天然氨基酸-胱氨酸出发，合成双三键单体，并把草酸酯基团引入到双叠氮单体，两种单体进行高效的 CuAAC click 聚合，合成结构明确，同时具有氧化，还原响应性的三嵌段共聚物。由于 CuAAC click 聚合产生大量的三唑环，三唑环既是氢键的受体，也是氢键的供体，因此该体系同时具有 pH 敏感性。分别用动态光散射，扫描电镜检测了其在不同 pH 值、还原剂浓度、氧化剂浓度下粒径，粒径分布及形貌的变化，证明合成的多功能纳米载体具有 pH、氧化还原响应性。该多功能纳米载体用于阿霉素的包裹，体外药物释放的结果表明，合成的纳米药能够实现 pH、氧化还原条件下的可控释放。细胞毒性和激光共聚焦的结果显示，合成的纳米药具有和小分子阿霉素相当的毒性并能快速的被细胞内吞，同时也在细胞水平上证明了该多功能纳米材料的氧化、还原响应性。由于响应性的官能团有规律的分布在聚合物的主链上，因此该聚合物能够实现在氧化、还原刺激下的快速降解，细胞结果也表明该材料具有良好的生物相容性。

主要科技创新与学术贡献：通过精细的设计，选用高效、反应条件温和、与官能团互不影响的 CuAAC click 聚合，合成多功能化的、主链快速降解的两亲性聚合物。CuAAC click 聚合选用的是双三键，双叠氮的单体，可以把不同的性质分别引入到两种单体中，合成多功能的聚合物。该体系相比其它高分子纳米药物输送体系具有诸多特点：（1）合成多功能纳米载体，其合成简单，不需要繁琐的保护，脱保护步骤，或者聚合后修饰；（2）通过 CuAAC click 聚合，二硫键、三唑环和草酸酯等生物响应性的基团在聚合物主链上规律排布，聚合物结构明确；（3）由于可断裂的二硫键和草酸酯重复分布在主链上，因此聚合物可以在肿瘤微环境中快速降解，造成药物的大量释放，达到一定的浓度窗口，有效的杀死肿瘤细胞。

国内外影响：本工作首次把具有氧化响应性的草酸酯基团和具有还原响应性的二硫键基团有规律的交替排列在聚合物主链上，合成了 pH、氧化、还原三重响应性的具有良好细胞相容性和生物降解性的三嵌段共聚物，该聚合物具有合成简单，结构明确等优点，并用于阿霉素的担载，实现了高的载药量及载药效率，同时可以实现阿霉素的可控释放。



31. Highly efficient synthesis and characterization of multiarm and miktoarm star-long-branched polymers via click chemistry

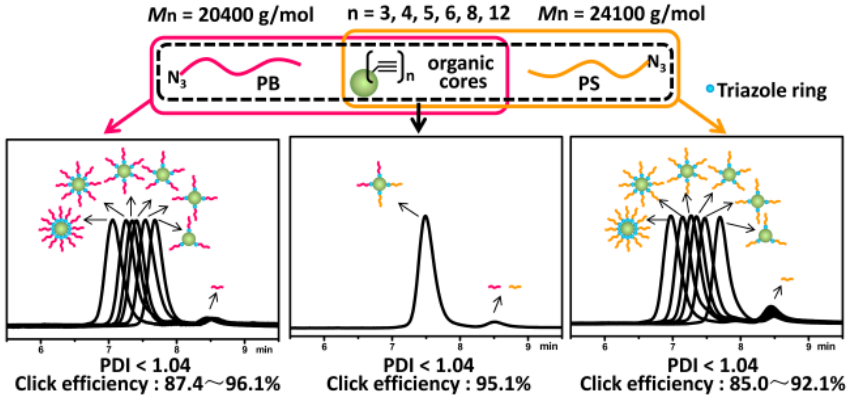
Li Ma, Yichao Lin, Haiying Tan, Jun Zheng, Feng Liu, Guangchun Zhang, Jie Liu, Tao Tang*

Rsc Adv, 5(43), 34466-34474, 2015

高效合成结构精确的星形长链支化聚合物是深入研究星形聚合物分子结构与其相应物理性质（溶液性质，流变性质）的基础所在。迄今为止，单臂分子量较大，具有精确臂数与窄分子量分布（PDI）的星形长链支化聚合物仍然是通过阴离子活性前躯体与多官能度氯硅烷偶联制备。但是，反应条件苛刻，操作复杂，反应时间长，偶联效率低使此方法的应用受到限制。最近，我们课题组报道了活性锂盐聚合物与聚卤代烯烃的加成反应，此反应活性高，仅在几分钟内即可完成。但其受到锂卤交换生成二聚体副反应的影响，无法同时达到较高的偶联效率。因此，选择适当的反应是缩短反应时间，提高聚合物链端与偶联剂偶联效率，高效合成星形长链支化聚合物的关键所在。

点击化学，因其反应具有高选择性，较短反应时间及温和的反应条件，广泛应用在高分子合成中。但在构建星形聚合物的反应中，仍存在以下问题：1）偶联效率随单臂分子量增加而下降较大。例如，在三臂星形聚（N-丁基氧杂降冰片烯）的合成中，单臂 M_n 由 6600 g/mol 增至 11150 g/mol，偶联效率由 67%降至 34%；2）偶联效率随星形聚合物臂数增加而下降较

大。例如，在两臂至四臂星形聚丁二烯的合成中，偶联效率由 92%降至 73%（单臂 M_n=5480 g/mol）。



本工作中，我们以单臂 M_n 超过 20000 g/mol 的不同聚合物为研究对象（是文献报道的 4-5 倍）。通过阴离子聚合和高效的羟基封端及酯化反应，得到高封端率的端叠氮聚合物，并使之与设计合成的系列炔基核体发生点击化学反应，得到两个系列多臂星形长链支化聚合物，偶联效率高于 85%，PDI 小于 1.04。其中，12 臂星形 PB 偶联效率最高，为 96.1%。此方法同样适用在杂臂星形聚合物的一步法合成中。本工作扩展了点击化学在高效合成多臂星形长链聚合物方面的应用范围。

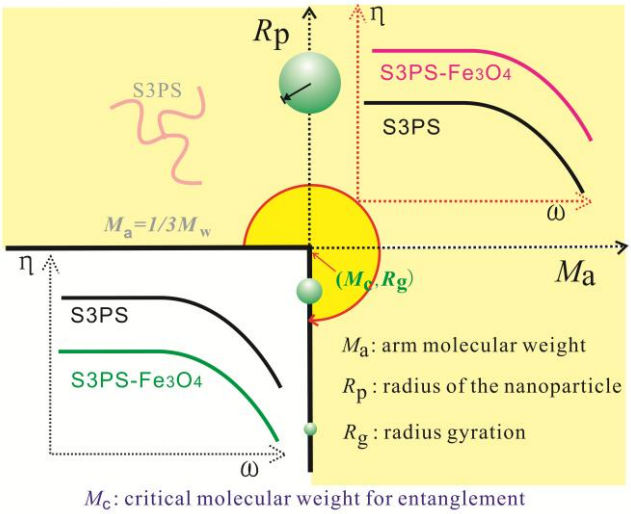
32. Particle-size dependent melt viscosity behavior and the properties of three-arm star polystyrene-Fe3O4 composites

Haiying Tan, Yichao Lin, Jun Zheng, Jiang Gong, Jian Qiu, Haiping Xing*, Tao Tang

Soft Matter, 11(20), 3986-3993, 2015

聚合物纳米复合材料的熔体粘度直接关系到复合材料的加工性能。星形聚合物因为其不同于线形聚合物的拓扑结构，其与纳米粒子共混后复合材料的粘度表现出异于线形聚合物体系的性质。本论文研究发现，星形聚苯乙烯/Fe_3O_4 的粘度不仅与星形聚苯乙烯的结构和分子量相关，还与 Fe_3O_4 的半径与星形聚苯乙烯的均方旋转半径的相对大小相关。体系的粘度由星形聚苯乙烯的单臂分子量（M_a）、均方旋转半径（R_g）和 Fe_3O_4 的半径（R_p）共同决定，即：在低分子量（$M_a < M_c$）的星形聚苯乙烯中引入 Fe_3O_4，若 R_p 小于 R_g 可以降低聚合物基体的粘度；反之，若 R_p 大于 R_g，添加 Fe_3O_4 提高星形聚苯乙烯的粘度。而在较高分子量时（$M_a > M_c$），无论 Fe_3O_4 的尺寸与纳米粒子的 R_g 相对大小如何，添加 Fe_3O_4 均提高聚合物的粘度。这种现象主要是由于星形聚苯乙烯的拓扑结构导致的，即：星形聚苯乙烯中心的排斥效应导

致纳米粒子在聚合物基体中的选择分散，从而出现不同的粘度变化现象。这种现象的发现为调控聚合物纳米复合材料粘度提供了新的思路。



二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **PSLAB207-PS2015-10**



报告题目：三重激发态的产生、调控与应用

报 告 人：赵建章　教授

报告人单位：大连理工大学

报告时间：2015 年 5 月 7 日　下午 14:00

报告内容：三重态光敏剂在光动力药物、光催化有机合成反应、三重态湮灭上转换等领域有重要的应用。目前三重态光敏剂存在可见光吸收能力弱、激发态寿命短、分子结构难以设计等问题。针对以上问题，本课题组在三重态光敏剂分子结构设计方法、具有强可见光吸收与长寿命三重态光敏剂的合成、光物理性质研究，及其在三重态湮灭上转换等领域进行了初步研究，本报告将对以上工作内容进行简介

➲ **PSLAB208-PS2015-11**



报告题目：Control of process-induced polymer orientation to achieve enhanced product properties

报 告 人：Prof. Phil Coates

报告人单位：School of Engineering & Informatics, University of Bradford

报告时间：2015 年 6 月 12 日　上午 10:00

报告内容：Polymer orientation induced in processing is a major route to developing enhanced properties, including stiffness, creep resistance, thermal conductivity and diffusivity. In this talk, the orientation and associated effects induced by solid phase processing and micromoulding will be discussed. The potential for control of process induced orientation, to achieve control of shape memory functionality and rate and directionality of drug elution, will be discussed.

➲ **PSLAB209-PS2015-12**



报告题目：Assembling protein complexes with intrinsic disorder by simulation and experiment

报 告 人：Dr. Bartosz Rozycki

报告人单位：Polish Academy of Sciences, Institute of Physics, Poland

报告时间：2015 年 6 月 15 日　上午 9:30

报告内容：Many biological functions are carried out by large and dynamic multi-protein complexes. A common architecture of these protein complexesis several functional domains that are connected with intrinsically disordered linkers. Despite their importance in molecular biology, there is currently no single method which can provide information on the overall structure of such protein systems [1]: They are not directly accessible to X-ray crystallography due to the presence of the disordered regions (although their individual domains can be crystallized); they are also not accessible to NMR techniques due to their large molecular weights; and their inherent flexibility and the lack of symmetries make them practically inaccessible to cryoEM. This gap in the market has recently led to the advancement of hybrid methods that use state-of-the-art computational tools to combine complementary data from various experiments and, in this way, to determine the conformational ensembles of the large, dynamic, multi-protein complexes. We have developed an ensemble refinement method that enables to combine molecular simulations with small-angle X-ray scattering (SAXS), single-molecule fluorescence energy transfer (FRET) and spin-label distance measurements (EPR). This development allowed us to obtain detailed representations of the structures and motions

in systems ranging from the ESCRT membrane-protein trafficking system [2-4] to multi-domain kinases and kinases in dynamic complexes with phosphatases [5-7]. Our results help explain the molecular mechanisms that underlie the biological functions performed by these protein systems.

[1] “Large, dynamic, multi-protein complexes: a challenge for structural biology” by B.Rozycki and E.Boura. J. Phys.: Condens. Matter 26: 463103 (2014).

[2] “SAXS ensemble refinement of ESCRT-III CHMP3 conformational transitions” by B.Rozycki, Y.C.Kim and G.Hummer. Structure 19: 109-116 (2011).

[3] “Solution structure of the ESCRT-I complex by small angle X-ray scattering, EPR, and FRET spectroscopy” by E.Boura, B.Rozycki, D.Z.Herrick, H.S.Chung, J.Vecer, W.A.Eaton, D.S.Cafiso, G.Hummer and J.H.Hurley. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 108: 9437-9442 (2011).

[4] “Solution structure of the ESCRT-I and –II supercomplex: implications for membrane budding and scission” by E.Boura*, B.Rozycki*, H.S.Chung, D.Z.Herrick, B.Canagarajah, D.S.Cafiso, W.A.Eaton, G.Hummer and J.H.Hurley. Structure 20: 874-886 (2012).

[5] “Crystal structure and allosteric activation of protein kinase C beta-II” by T.A.Leonard, B.Rozycki, L.F.Saidi, G.Hummer and J.H.Hurley. Cell 144: 55-66 (2011).

[6] “Resting and active states of the ERK2:HePTP complex” by D.M.Francis*, B.Rozycki*, A.Tortajada, G.Hummer, W.Peti and R.Page. J. Am. Chem. Soc. 133: 17138-17141 (2011).

[7] “Structural basis of p38-alpha regulation and specificity by hematopoietic tyrosine phosphatase” by D.M.Francis, B.Rozycki, D.Koveal, G.Hummer, W.Peti and R.Page. Nature Chem. Biol. 7: 916-924 (2011).