第 一 季 度 工 作 报 告

（2016.01-2016.03）

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 5

二、学术交流 48

高分子科学系列讲座 50

交流活动 51

高分子物理与化学国家重点实验室（长春）

2016年5月25日

一、研究工作进展

实验室 2016 年一季度在 *ACS APPL MATER INTER, ACS CATAL, ADV FUNCT MATER, ANGEW CHEM INT EDIT CHEM COMMUN, CHEM SCI CHEM-ASIAN J, COLLOID SURFACE B, COMPOS SCI TECHNOL, DYES PIGMENTS, J MATER CHEM A, J MATER CHEM B, J MATER CHEM C, J POLYM SCI POL CHEM, J POLYM SCI POL PHYS, MACROMOL RAPID COMM, MACROMOLECULES, NANOSCALE, ORG ELECTRON, PHYS CHEM CHEM PHYS, POLYM CHEM-UK, POLYMER, POLYMERS-BASEL, RSC ADV, SOFT MATTER, SOL ENERG MAT SOL C* 等 SCI 收录杂志上发表学术论文 80 篇，其中影响因子大于 3 的 46 篇(实验室为第一单位)。

主要论文

1. Achieving extreme utilization of excitons by an efficient sandwich-type emissive layer architecture for reduced efficiency roll-off and improved operational stability in organic light-emitting diodes
Zhongbin Wu, Ning Sun, Liping Zhu, Hengda Sun, Jiaxiu Wang, Dezhi Yang, Xianfeng Qiao, Jiangshan Chen, Saad M. Alshehri, Tansir Ahamad, Dongge Ma*
ACS APPL MATER INTER, 8(5), 3150-3159, 2016.
2. Nature of the entire range of rare earth metal-based cationic catalysts for highly active and syndioselective styrene polymerization
Fei Lin, Xingbao Wang, Yupeng Pan, Meiyan Wang, Bo Liu*, Yi Luo, Dongmei Cui*
ACS CATAL, 6(1), 176-185, 2016.
3. A cross-linkable donor polymer as the underlying layer to tune the active layer morphology of polymer solar cells
Bin Meng, Zaiyu Wang, Wei Ma*, Zhiyuan Xie, Jun Liu*, Lixiang Wang
ADV FUNCT MATER, 26(2), 226-232, 2016.
4. An electron-deficient building block based on the b <- n unit: an electron acceptor for all-polymer solar cells
Chuandong Dou, Xiaojing Long, Zicheng Ding, Zhiyuan Xie, Jun Liu*, Lixiang Wang
ANGEW CHEM INT EDIT, 55(4), 1436-1440, 2016.
5. Polymer acceptor based on BN units with enhanced electron mobility for efficient all-polymer solar cells
Ruyan Zhao, Chuandong Dou*, Zhiyuan Xie*, Jun Liu*, Lixiang Wang
ANGEW CHEM INT EDIT, 55(17), 5313-7, 2016.
6. BODIPY-containing nanoscale metal-organic frameworks for photodynamic therapy
Weiqi Wang, Lei Wang, Zhensheng Li, Zhigang Xie*
CHEM COMMUN, 52(31), 5402-5405, 2016.
7. A dual-responsive nanocapsule via disulfide-induced self-assembly for therapeutic agent delivery
Wenhai Lin, Tingting Sun, Zhigang Xie*, Jingkai Gu, Xiabin Jing
CHEM SCI, 7(3), 1846-1852, 2016.

8. Amphiphilic cyanine-platinum conjugates as fluorescent nanodrugs
Tingting Sun, Zhensheng Li, Zhigang Xie*, Xiabin Jing
CHEM-ASIAN J, 11(2), 221-225, 2016.

9. Nanoscale metal-organic framework-hemoglobin conjugates
Weiqi Wang, Lei Wang*, Yubin Huang, Zhigang Xie*, Xiabin Jing
CHEM-ASIAN J, 11(5), 750-756, 2016.

10. Effect of hydrophilicity of end-grafted polymers on protein adsorption behavior: A Monte Carlo study
Yuanyuan Han, Jing Jin, Jie Cui*, Wei Jiang*
COLLOID SURFACE B, 142, 38-45, 2016.

11. Striking effect of epoxy resin on improving mechanical properties of poly(butylene terephthalate)/recycled carbon fibre composites
Minggang Li, Siqi Li, Jie Liu, Xin Wen, Tao Tang*
COMPOS SCI TECHNOL, 125, 9-16, 2016.

12. Benzimidazole-BODIPY as optical and fluorometric pH sensor
Zhensheng Li, Lei-Jiao Li, Tingting Sun, Liming Liu, Zhigang Xie*
DYES PIGMENTS, 128, 165-169, 2016.

13. Enhancing the crystallization and optimizing the orientation of perovskite films via controlling nucleation dynamics
Qiuju Liang, Jiangang Liu, Zhongkai Cheng, Yan Li, Liang Chen, Rui Zhang, Jidong Zhang, Yanchun Han*
J MATER CHEM A, 4(1), 223-232, 2016.

14. Functionalized graphene quantum dots as a novel cathode interlayer of polymer solar cells
Zicheng Ding, Zhongshuo Miao, Zhiyuan Xie, Jun Liu*
J MATER CHEM A, 4(7), 2413-2418, 2016.

15. Highly efficient macroporous adsorbents for toxic metal ions in water systems based on polyvinyl alcohol-formaldehyde sponges
Yanxiong Pan, Zhi Liu, Weicai Wang, Chao Peng, Kai Shi, Xiangling Ji*
J MATER CHEM A, 4(7), 2537-2549, 2016.

16. Infection-resistant styrenic thermoplastic elastomers that can switch from bactericidal capability to anti-adhesion
Shuaishuai Yuan, Yonggang Li, Shifang Luan*, Hengchong Shi, Shunjie Yan, Jinghua Yin*
J MATER CHEM B, 4(6), 1081-1089, 2016.

17. Deep ultraviolet-to-NIR broad spectral response organic photodetectors with large gain
Dezhi Yang, Xiaokang Zhou, Yanping Wang, Agafonov Vadim*, Saad M. Alshehri, Tansir Ahamad, Dongge Ma*
J MATER CHEM C, 4(11), 2160-2164, 2016.

18. Charge generation mechanism of tandem organic light emitting diodes with pentacene/C-70 organic heterojunction as the connecting layer
Qingxun Guo, Hengda Sun, Jiaxiu Wang, Dezhi Yang, Jiangshan Chen, Dongge Ma*
J MATER CHEM C, 4(2), 376-382, 2016.

19. Effect of multiple H-bonding on the properties of polyimides containing the rigid rod groups
Xiaoye Ma*, Chuanqing Kang, Wenhui Chen, Rizhe Jin, Haiquan Guo, Xuepeng Qiu, Lianxun Gao*
J POLYM SCI POL CHEM, 54(4), 570-581, 2016.

20. Tuning the pi-pi stacking distance and J-aggregation of dpp-based conjugated polymer via introducing insulating polymer
Liang Chen, Haiyang Wang, Jiangang Liu, Rubo Xing, Xinhong Yu, Yanchun Han*
J POLYM SCI POL PHYS, 54(8), 838-847, 2016.

21. Directed self-assembly of diblock copolymer thin films on prepatterned metal nanoarrays
Tongxin Chang, Haiying Huang*, Tianbai He*
MACROMOL RAPID COMM, 37(2), 161-167, 2016.

22. Donor-acceptor conjugated polymers based on dithieno 3,2-b:3 ',2 '-b naphtho 1,2-b:5,6-b ' dithiophene: Synthesis and semiconducting properties
Mu He, Weili Li, Honakun Tian*, Jidong Zhang, Hui Tong*, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
MACROMOLECULES, 49(3), 825-832, 2016.

23. Effect of divalent counterions on polyelectrolyte multilayer properties
Jingjing Wei, David A. Hoagland, Guangyu Zhang, Zhaohui Su*
MACROMOLECULES, 49(5), 1790-1797, 2016.

24. Elasticity reinforcement in propylene-ethylene random copolymer stretched at elevated temperature in large deformation regime
Jiayi Zhao, Yingying Sun, Yongfeng Men*
MACROMOLECULES, 49(2), 609-615, 2016.

25. Synthesis and characterization of isoindigo 7,6-g isoindigo-based donor-acceptor conjugated polymers
Yu Jiang, Yao Gao, Hongkun Tian*, Junqiao Ding*, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang
MACROMOLECULES, 49(6), 2135-2144, 2016.

26. Highly cis-1,4-selective living polymerization of 3-methylenehepta-1,6-diene and its subsequent thiol-ene reaction: an efficient approach to functionalized diene-based elastomer
Lei Li, Shihui Li, Dongmei Cui*
MACROMOLECULES, 49(4), 1242-1251, 2016.

27. Statistically syndioselective coordination (co)polymerization of 4-methylthiostyrene
Zichuan Wang, Dongtao Liu, Dongmei Cui*
MACROMOLECULES, 49(3), 781-787, 2016.

28. A smart core–sheath nanofiber that captures and releases red blood cells from the blood
Qiang Shi*, Jianwen Hou, Chunyu Zhao, Zhirong Xin*, Jing Jin, Chunming Li, Shing-chung Wong, Jinghua Yin
Nanoscale, 8(4), 2022-2029, 2016

29. Supracolloidal helices from soft Janus particles by tuning the particle softness
Qingzhi Zou, Zhanwei Li*, Zhongyuan Lu, Zhaoyan Sun*
NANOSCALE, 8(7), 4070-4076, 2016.

30. Morphology-dependent charge recombination through localized states in polymer/polymer blend solar cells
Qingqing Yang, Chi Yan, Jiang Wu, Xiaoqin Zhang, Yingying Fu, Zhiyuan Xie*
Organic Electronics, 33, 55-61, 2016

31. Fabricating high performance polymer photovoltaic modules by creating large-scale uniform films
Tong Zhang, Zhaobin Chen, Dalei Yang, Fan Wu, Xiaoli Zhao*, Xiaoniu Yang*
ORG ELECTRON, 32, 126-133, 2016.

32. Hybrid particle-field molecular dynamics simulation for polyelectrolyte systems
Youliang Zhu, Zhongyuan Lu, Giuseppe Milano, Anchang Shi, Zhaoyan Sun*
PHYS CHEM CHEM PHYS, 18(14), 9799-9808, 2016.

33. Highly cis-1,4-selective coordination polymerization of polar 2-(4-methoxyphenyl)-1,3-butadiene and copolymerization with isoprene using a beta-diketiminato yttrium bis(alkyl) complex
Changguang Yao, Na Liu, Shiyu Long, Chunji Wu*, Dongmei Cui*
POLYM CHEM-UK, 7(6), 1264-1270, 2016.

34. Synthesis and AIE properties of PEG-PLA-PMPC based triblock amphiphilic biodegradable polymers
Chuanyang Li, Xinli Liu, Shasha He, Yubin Huang, Dongmei Cui*
POLYM CHEM-UK, 7(5), 1121-1128, 2016.

35. Critical concentration and scaling exponents of one soluble polyimide-from dilute to semidilute entangled solutions
Ensong Zhang, Xueming Dai, Zhixin Dong, Xuepeng Qiu*, Xiangling Ji*
POLYMER, 84, 275-285, 2016.

36. The molecular regioregularity induced morphological evolution of polymer blend thin films
Ke Zhou, Jiangang Liu, Rui Zhang, Qiaoqiao Zhao, Xinxiu Cao, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han*
POLYMER, 86, 105-112, 2016.

37. Immortal ring-opening polymerization of rac-lactide using polymeric alcohol as initiator to prepare graft copolymer
Na Liu, Bo Liu, Changguang Yao, Dongmei Cui*
POLYMERS-BASEL, 8(1), 17, 2016.

38. Effect of polyethylene glycol on the antibacterial properties of polyurethane/carbon nanotube electrospun nanofibers
Hengchong Shi, Haiyu Liu, Shifang Luan*, Dean Shi*, Shunjie Yan, Chunmei Liu, Robert K. Y. Li, Jinghua Yin*
RSC ADV, 6(23), 19238-19244, 2016.

39. Interface modification strategy based on a hybrid cathode buffer layer for promoting the performance of polymer solar cells
Feng Ye, Zhaobin Chen, Xiaoli Zhao, Zidong Li, Xiaoniu Yang*
RSC ADV, 6(1), 692-700, 2016.

40. Multifunctional single-drug loaded nanoparticles for enhanced cancer treatment with low toxicity in vivo
Yuwei Cong, Zigui Wang, Shasha He, Dongfang Zhou*, Jizhen Li, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang
RSC ADV, 6(24), 20366-20373, 2016.

41. Efficient polymer solar cells employing pure ZnO cathode interlayers without thickness-dependent and light-soaking effect and negligible electrode selection
Jiantai Wang, Xiaoqin Zhang, Qingqing Yang, Chi Yan, Yingying Fu, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*
RSC ADV, 6(31), 25744-25750, 2016.

42. Star-shaped triazatruxene derivatives for rapid fluorescence fiber-optic detection of nitroaromatic explosive vapors
Yuxiang Xu, Xiaofu Wu, Yonghong Chen, Hao Hang, Hui Tong*, Lixiang Wang*
RSC ADV, 6(38), 31915-31918, 2016.

43. The relationship between local density and bond-orientational order during crystallization of the Gaussian core model
Yanwei Li, Zhaoyan Sun*
SOFT MATTER, 12(7), 2009-2016, 2016.

44. A versatile model for soft patchy particles with various patch arrangements
Zhanwei Li, Youliang Zhu, Zhongyuan Lu, Zhaoyan Sun*
SOFT MATTER, 12(3), 741-749, 2016.

45. Self-assembly of ABC triblock copolymers under 3D soft confinement: a Monte Carlo study
Nan Yan, Yutian Zhu*, Wei Jiang
SOFT MATTER, 12(3), 965-972, 2016.

46. Highly conductive PEDOT:PSS transparent electrode prepared by a post-spin-rinsing method for efficient ITO-free polymer solar cells
Xiaoqin Zhang, Jiang Wu, Jiantai Wang, Jun Zhang, Qingqing Yang, Yingying Fu, Zhiyuan Xie*
SOL ENERG MAT SOL C, 144, 143-149, 2016.

主要进展

1. Achieving extreme utilization of excitons by an efficient sandwich-type emissive layer architecture for reduced efficiency roll-off and improved operational stability in organic light-emitting diodes

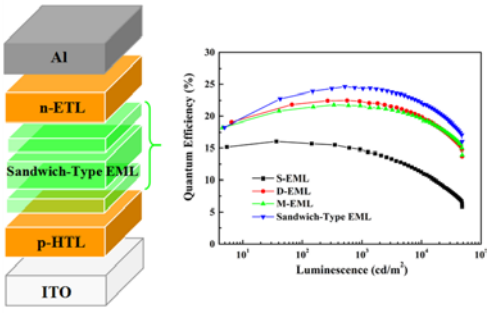
Zhongbin Wu, Ning Sun, Liping Zhu, Hengda Sun, Jiaxiu Wang, Dezhi Yang, Xianfeng Qiao, Jiangshan Chen, Saad M. Alshehri, Tansir Ahamad, Dongge Ma*

ACS APPL MATER INTER, 8(5), 3150-3159, 2016.

虽然 OLED 在效率、稳定性和生产成本上都取得了较大的进步，但是在在高亮度条件下效率通常呈衰减趋势，这种现象称为“roll-off”。在器件发光层中由于大量载流子的注入，导致生成的激子与激子之间，激子与载流子之间发生严重的淬灭， 这种淬灭作用

随着器件亮度的增大而更加严重。这种激子淬灭效应引起器件 roll-off，不利于 OLED 的应用。如何缓解并且消除这种 roll-off 问题近年来受到了关注。

通常情况下增大发光层厚度，拓宽激子复合区成为缓解 roll-off 的主要方法之一，这种方法能够降低发光层中激子和载流子的密度。但是随着发光层厚度的增加，器件的驱动电压上升，从而影响器件的稳定性和效率。本文设计了一种夹层式的发光层器件结构在保持发光层厚度的不变前提下，不仅有效地限制了发光层中的激子扩散实现了激子的有效利用，同时也拓宽了激子复合区降低了器件的 roll-off。相比于传统的单发光层（S-EML）、双发光层 （D-EML）和混合主体的发光层（M-EML）器件，基于这种夹层式发光层结构的器件实现了更高的效率和稳定性，以及更低的 roll-off。制备的绿光器件最大效率达到 93.5 cd/A（105.6 lm/W），最大外量子效率达到 24.6%。在亮度增大到 5000 cd/m2 时，最大效率仍然高达 88.3 cd/A （71.1 lm/W），最大外量子效率达到 23.3%，表现了非常低的 roll-off。这种夹层式的发光层结构为以后降低白光 OLED 器件的 roll-off 提供了新的方法。



ACS Appl. Mater. Interfaces, 8(5), 3150-3159, 2016

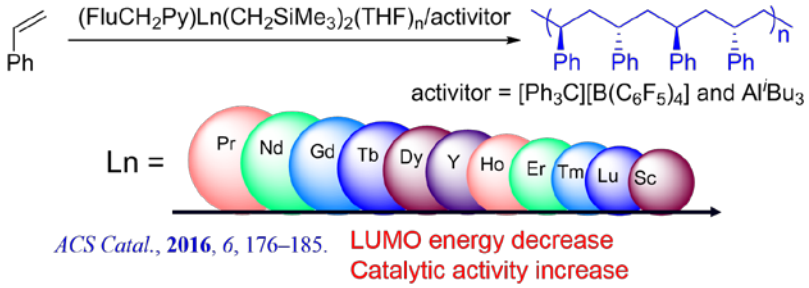
2. Nature of the entire range of rare earth metal-based cationic catalysts for highly active and syndioselective styrene polymerization

Fei Lin, Xingbao Wang, Yupeng Pan, Meiyan Wang, Bo Liu*, Yi Luo, Dongmei Cui*

ACS CATAL, 6(1), 176-185, 2016.

间规聚苯乙烯(sPS)是一种新型的热塑性工程塑料，其保留了无规聚苯乙烯低密度和容易成型等优点，其特殊的结构又赋予其耐热(熔点高达 270℃)、耐化学腐蚀和良好的绝缘性等特点，应用前景广阔。苯乙烯间规聚合的催化剂主要为 Ti 和 Sc 系，探索使用其他更为丰富和廉价的非 Sc 稀土金属催化剂实现苯乙烯间规选择性聚合是苯乙烯聚合催

化剂的重大挑战，同时研究催化剂与苯乙烯间规选择性聚合之间的内在关系对于设计和发展新的催化体系具有重要意义。

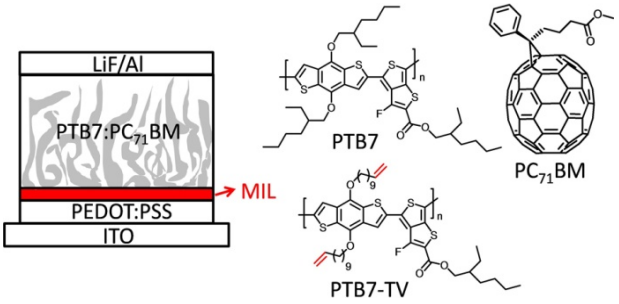


崔冬梅课题组首次制备了基于限制几何构型配体芴亚甲基吡啶的稀土全系配合物 (Flu-CH_2-Py)Ln(CH_2SiMe_3)$_2$(THF)$_x$ (Flu = fluorenyl; Py = pyridyl; 1: Ln = Sc, x = 0; 2–11: Lu, Tm, Er, Ho, Y, Dy, Tb, Gd, Nd, Pr, x = 1)。在 [Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$] 和 Al^iBu^3 的激发下，配合物 **1–9** 能够实现对于苯乙烯的高活性和高间规选择性聚合(*rrrr* > 99%)，而离子半径较大的 Pr(**10**)和 Nd(**11**)间规选择性稍差且聚合活性较低。通过进一步的实验，他们发现随着催化剂中心金属离子半径的减小，催化剂对于苯乙烯的聚合活性增高，这与文献报道中中心金属离子半径与聚合活性的关系相反。为了更深入的揭示其中的规律，该课题组研究了硼盐、烷基铝、外给电子体和溶剂对于聚合反应的影响，通过与大连理工大学罗一教授课题组合作，结合 DFT 计算得出了苯乙烯配位是稀土催化剂催化苯乙烯聚合决速步骤的结论。基于这样的认识，他们以[(Flu-CH_2-Py)Ln−n$C_{17}H_{19}$)]$^+$作为模型活性中心，通过 DFT 计算发现配体与中心金属相互作用并影响了活性中心的 LUMO，更重要的是活性中心的 LUMO 能量越低，苯乙烯的聚合活性越高。这说明，活性中心 LUMO 能量是影响苯乙烯与中心金属配位继而影响苯乙烯聚合活性的内在原因。该课题组首次实现了稀土全系催化剂对于苯乙烯的间规选择性聚合和并揭示了影响稀土催化剂聚苯乙烯聚合活性的根本因素。

3. A cross-linkable donor polymer as the underlying layer to tune the active layer morphology of polymer solar cells

Bin Meng, Zaiyu Wang, Wei Ma*, Zhiyuan Xie, Jun Liu*, Lixiang Wang

ADV FUNCT MATER, 26(2), 226-232, 2016.



在高分子太阳能电池正置器件中，阳极界面层 PEDOT:PSS 的表面能较大，活性层成膜时，给体材料易于在上表面阴极一侧富集，受体材料易于在下表面阳极一侧富集，这种纵向分布不利于活性层中载流子的传输和收集，降低了正置器件的性能。我们提出修饰阳极界面层表面性质，通过降低界面表面能，调控正置器件中活性层纵向相分离，改善活性层形貌，进而提升器件性能的学术思想。

设计的阳极界面修饰层材料需满足两点要求：1，化学结构与给体材料类似，以提供类似的表面能和能级结构；2，可以交联形成稳定的界面层，保证多层器件工艺的实施。在具体实施中，我们基于经典给体材料 PTB7，在侧链末端引入可交联的溴官能团，合成了“交联型”界面修饰层材料 PTB7-TV。PTB7-TV 具有与 PTB7 相同的主链和不同的侧链，因此，具有类似的能级结构和表面能；溴官能团的引入，使材料 PTB7-TV 在紫外光照射下可以交联，可形成稳定的界面层。在以 PTB7/$PC_{71}BM$ 为活性层的器件中引入 PTB7-TV 作为阳极界面修饰层，降低了阳极界面表面能，改善了活性层纵向相分离，改善了活性层形貌，使相应器件效率由标准器件的 7.41%提升到 8.55%。界面修饰层策略为改善活性层形貌，进一步提升器件性能提供了新思路。

4. An electron-deficient building block based on the b <- n unit: an electron acceptor for all-polymer solar cells

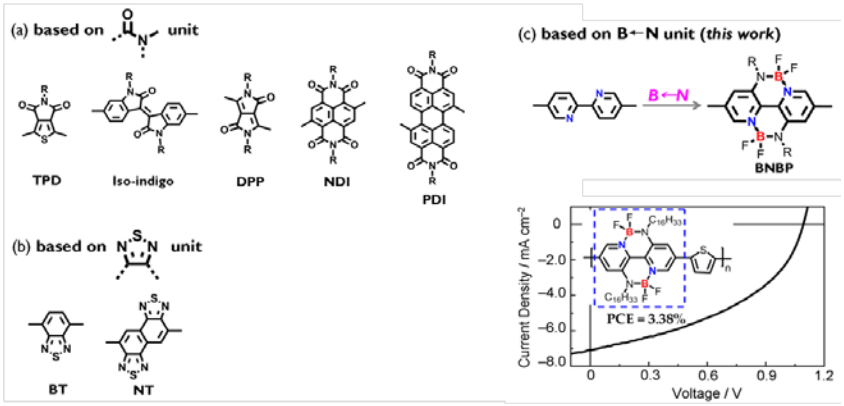
Chuandong Dou, Xiaojing Long, Zicheng Ding, Zhiyuan Xie, Jun Liu*, Lixiang Wang

ANGEW CHEM INT EDIT, 55(4), 1436-1440, 2016.

共轭高分子是有机/高分子太阳能电池（OSC）和有机/高分子场效应晶体管（OFET）的核心材料，近年来已经成为国内外学术界和产业界的研究热点。在共轭高分子的研究中，P 型共轭高分子结构单元的设计多样，材料种类繁多，然而材料 N 型高分子材料设计困难、数量少的问题大大限制了光电器件的发展。

目前人们主要使用酰亚胺结构以及噻唑结构设计缺电子单元，得到的 N 型共轭高分

子材料种类和数量有限。为发展新型、高性能 N 型高分子材料，刘俊课题组首次以 B←N 键作为桥联基团，开发了新型缺电子单元，双硼氮桥联联吡啶（BNBP），基于该单元制备的高分子电子受体材料，实现了优异的全高分子太阳能电池器件性能，其具体结构如图所示：



Angew. Chem. Int. Ed., 55(4), 1436-1440, 2016.

B←N 键使 BNBP 单元具有平面构型和缺电子特性，基于该单元开发的 P-BNBP-T 高分子具有低 LUMO/HOMO 能级，高摩尔吸光系数和高电子迁移率的优点。以 P-BNBP-T 作为电子受体，以 PTB7 作为给体制备的全高分子太阳能电池，器件实现 3.38%的光电转换效率，开路电压达到 1.09V。研究结果说明应用 B←N 键发展新型缺电子单元和共轭高分子，不仅为共轭高分子化学的研究开拓了新方向，而且提供了高性能光电功能高分子材料。

5. Polymer acceptor based on BN units with enhanced electron mobility for efficient all-polymer solar cells

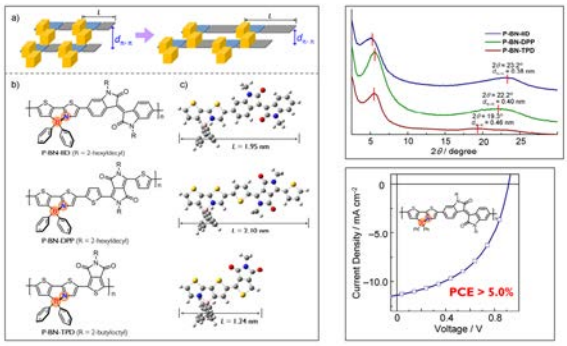
Ruyan Zhao, Chuandong Dou*, Zhiyuan Xie*, Jun Liu*, Lixiang Wang

ANGEW CHEM INT EDIT, 55(17), 5313-7, 2016.

与传统的高分子/富勒烯太阳能电池相比，全高分子太阳能电池（all-PSCs）具有光吸收增强以及形貌更稳定等优点。目前全高分子太阳能电池的发展受限于受体高分子的开发，因此迫切需要发展具有低 LUMO 能级和高电子迁移率（μ_e）的高分子受体材料。

鉴于 P 型高分子（高 LUMO/HOMO 能级）的种类和数量远远多于 N 型高分子（低 LUMO/HOMO 能级），我们首次提出在共轭高分子的重复单元中，使用 B←N 键代替 C-C 键可以降低共轭高分子的 LUMO/HOMO 能级达 0.5-0.6 eV，将典型的 P 型高分子转变为 N 型高分子（Angew. Chem. Int. Ed ., 2015, 54, 3648-3652）。在此报道，基于该思想，

我们开发出具有高电子迁移率的新型高分子受体材料，其全高分子太阳能电池器件的效率达到 5%，和经典的高分子受体材料性能相当。设计思路如下图所示：



Angew. Chem. Int. Ed ., 55(17), 5313-5317, 2016

通过延长共聚单元的长度，π-π 堆积距离从 0.46 nm 缩小到 0.38 nm，有效提高分子间 π 轨道重叠，实现了共轭高分子的电子迁移率由 P-BN-TPD 的 3.40×10^{-7} cm^2 V^{-1} s^{-1} 提高到 P-BN-IID 的 2.80×10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1}。将 P-BN-IID 作为受体材料与给体材料 PTB7-Th 共混制备的全高分子太阳能电池器件，实现了 5.04%的光电转换效率。研究结果表明，使用 B←N 键将电子给体转变为电子受体的设计策略，可以高效地开发优秀的高分子电子受体材料。

6. BODIPY-containing nanoscale metal-organic frameworks for photodynamic therapy

Weiqi Wang, Lei Wang, Zhensheng Li, Zhigang Xie*

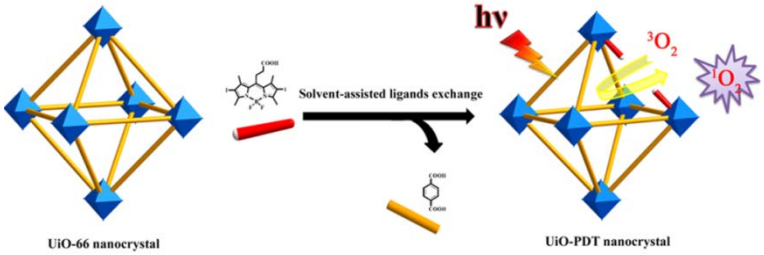
CHEM COMMUN, 52(31), 5402-5405, 2016.

光动力疗法是一种联合应用光敏剂及相应光源，以特定波长的光照射病变部位，在分子氧的参与下，产生单态氧和/或自由基，通过氧化破坏病变组织和肿瘤细胞中的各种生物大分子，使异常增生活跃的肿瘤细胞发生不可逆的损伤，实现肿瘤细胞死亡，以达到治疗目的。纳米金属有机框架化合物（nanoscale metal-organic frameworks (NMOFs)）有效地结合了原有 MOFs 材料自身的所拥有的诸多结构特性，同时还兼具纳米材料特有的尺寸效应，有望作为潜在的载体用于生物医药领域。而如何实现有效调控纳米尺寸和引入功能基团，是 NMOFs 领域的一大挑战

鉴于以上问题，我们选取具有光活性的二碘取代的氟硼二吡咯单羧酸衍生物（I2-BDP）光敏剂，借助溶剂辅助的配体交换合成策略（solvent-assisted ligand exchange），成功地将 I2-BDP 引入到预先合成出的纳米锆基金属有机框架载体（UiO-66），并对合成

出的 **UiO-PDT** 的孔道结构、光稳定性、产生活性氧物种的能力、细胞内吞和细胞毒性等进行了研究（如下图所示）。

具体结构如图所示：



Chem. Commun., *52*, 5402-5405, **2016**

实验结果表明：这种简单、高效的合成策略最大的优势在于，在引入光活性 I2-BDP 以实现其光动力疗效同时，仍然能够保持原 UiO-66 载体的诸多特征，如：在形貌上，**UiO-PDT** 纳米晶仍然保持着规则的八面体几何外形；在尺寸分布上，**UiO-PDT** 纳米晶平均尺寸为 70 nm 且具有良好的单分散性；在晶体结构上，交换前后，典型的 UiO-类型的晶体结构未被破坏，保持原有的高的比表面体（BET：1422 cm^3/g）和微孔孔道结构等，而上述这些特征是利用常规的水热/溶剂热合成方法难以实现的。同小分子 I2-BDP 相比，**UiO-PDT** 纳米晶能够增强 I2-BDP 的光稳定性，并且促进 I2-BDP 被细胞摄取，无外加光源条件下显示了较好的生物相容性，在可见光照射下显示了良好的细胞凋亡能力。本工作进一步丰富并拓展了 SALE 过程中的可交换的配体类型，为功能纳米多孔材料的制备提供了新的合成思路。

7. A dual-responsive nanocapsule via disulfide-induced self-assembly for therapeutic agent delivery

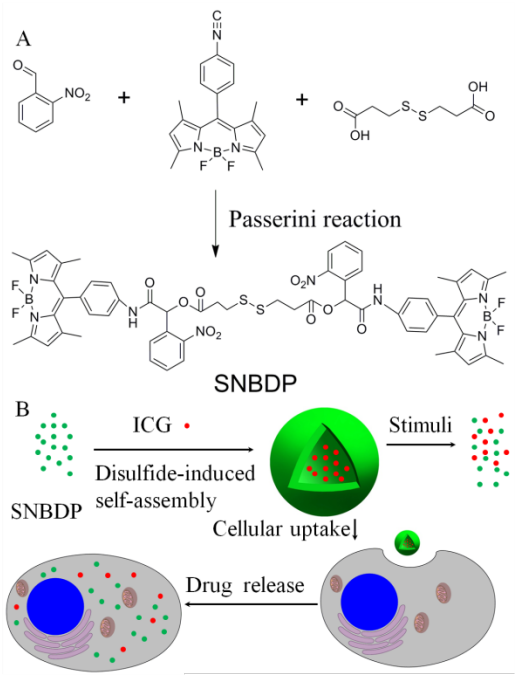
Wenhai Lin, Tingting Sun, Zhigang Xie*, Jingkai Gu, Xiabin Jing

CHEM SCI, 7(3), 1846-1852, 2016.

小分子自组装作为一种有效且新颖的制备多功能纳米材料的方法。相较于传统地高分子材料，小分子自组装具有分子量可控、分子结构明确和易于大量制备等显著优势。小分子自组装通常是通过两亲小分子和共轭小分子实现的，然而传统的抗肿瘤药物和荧光分子都是疏水的。因此，迫切地需要开发一种能够适用于纯疏水小分子自组装功能纳米材料的新方法。此外，当前已知的在纳米材料中引入多功能的方法，通常需要进行多步复杂的反应，如何减少反应步骤也是一大挑战。

鉴于以上问题，谢志刚课题组将“二硫键诱导形成纳米药物”的思想引入到制备荧光纳米载体中。首先通过多组分 Passerini 反应一步法制备含有临硝基苯基、二硫键、Bodipy 的荧光分子二聚体。这个疏水小分子具有精确的分子量和分子结构，而且不需要辅助的表面活性剂包裹或者亲水基团的修饰就能在水里自组装形成纳米囊泡。由于分子设计，使得得到的纳米囊泡具有光响应和还原双重响应性，通过担载光热试剂 ICG，使纳米囊泡不仅具有生物成像的功能，同时还能用于肿瘤的光热治疗。

具体结构如图所示：



Chem. Sci., 7, 1846-1852, 2016

实验结果表明：二硫键诱导形成的纳米囊泡具有良好的稳定性，在 PBS 中浸泡一个月仍能保持其囊泡结构。通过 ^{1}H NMR 和 FT-IR 表征了囊泡的光响应性。在细胞层次通过荧光恢复，表明了合成出的囊泡具有还原响应性。由于这个纳米囊泡具有良好的生物相容性，可以用于生物成像，能清楚在胞浆成像出细胞轮廓。通过担载水溶性光热试剂 ICG，使其具有光热能力，通过包裹增强了 ICG 的光热能力。通过激光光照肿瘤细胞，有效杀伤了超过 80 %的肿瘤细胞，表明了这个载体兼具细胞成像和药物担载的能力。

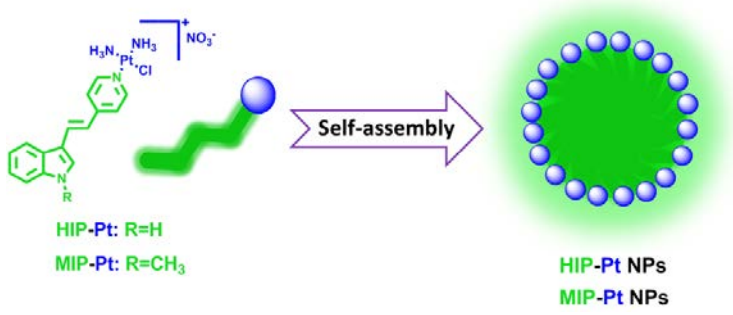
8. Amphiphilic cyanine-platinum conjugates as fluorescent nanodrugs

Tingting Sun, Zhensheng Li, Zhigang Xie*, Xiabin Jing

CHEM-ASIAN J, 11(2), 221-225, 2016.

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，然而铂药引起的肾毒性、神经毒性和心脏毒性等严重的毒副作用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。铂类药物由于本身没有荧光，又没有易于检测的方法，所以其在细胞内的分布及代谢不易研究。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，因此选用荧光染料来标记铂药将有助于我们对其在细胞内分布及代谢的研究。

与小分子药物相比，纳米药物具有许多优势，尤其是直接由有机小分子制备的纳米药物。这种纳米药物分子结构明确，与载体担载药物相比药物担载量更高，而且，据我们所知，还没有小分子荧光铂类纳米药物被研究和报道。我们选取花青素（cyanine）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 HIP-Pt 和 MIP-Pt（如下图所示），由于二者具有两亲性，可以分别在水中自组装形成纳米粒（HIP-Pt NPs 和 MIP-Pt NPs），并表现出荧光增强的性质。我们对其细胞内吞、毒性和亚细胞定位等进行了研究。



Chemistry – An Asian Journal, 11(2), 221-225, **2016**

细胞实验结果表明：HIP-Pt NPs 和 MIP-Pt NPs 可以通过内吞的方式被癌细胞摄取并有效地杀死癌细胞。HIP-Pt NPs 和 MIP-Pt NPs 具有细胞成像和治疗双重功能，为传统小分子化疗铂药提供了新的选择。

9. Nanoscale metal-organic framework-hemoglobin conjugates

Weiqi Wang, Lei Wang*, Yubin Huang, Zhigang Xie*, Xiabin Jing

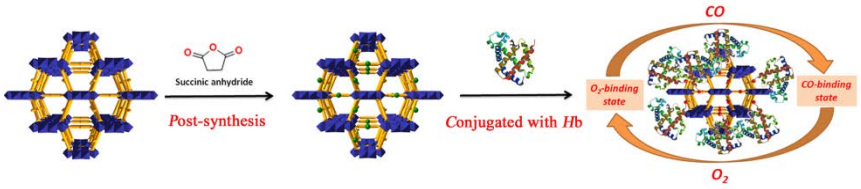
CHEM-ASIAN J, 11(5), 750-756, 2016.

异体输血的副作用、严格的血液储存条件和高的血液需求量等问题的出现，由此促使人们去寻找安全有效的“血液替代品”。作为生物体中具有高效载氧功能的金属蛋白，

血红蛋白类氧载体与其他化学合成出的血液代用品相比，呈现出明显的优越性和良好的潜在应用前景。但是，高的肾毒性以及低的循环时间，使得天然无基质的血红蛋白溶液不能直接作为红细胞的代用品来用于输血。解决这一问题的主要办法是利用物理吸附，将血红蛋白包覆在亲水性的脂质体或者高分子聚合物形成的囊泡内；另外一种办法是基于化学修饰的方法，将血红蛋白偶联到载体材料表面。纳米金属有机框架（nanoscale metal-organic frameworks (NMOFs)）因其所呈现出的可调控的孔道结构、可调变的分子结构与组成、多样的表面官能团类型和丰富的物理与化学性能，可作为潜在的载体材料用于生物医药领域。

为了实现纳米金属有机框架在生物医药领域的潜在应用，所合成出材料应该具有高的化学稳定性、良好的生物相容性以及较小的纳米尺寸。我们首先选取生物相容性较好的金属钛作为无机金属节点，2-氨基对苯二甲酸作为有机构筑单元，利用微波辅助溶剂热合成方法，制备出平均尺寸在 30 nm 的 Ti-MOFs 纳米颗粒。之后利用化学后修饰的方法，在 Ti-MOFs 纳米颗粒表面引入羧酸活性位点，最后将血红蛋白键合到 Ti-MOFs 表面，制备出血红蛋白-MOFs 纳米复合物（Hb-MOF），通过透射电子显微镜和动态光散射考察了纳米颗粒的形貌和尺寸。详细研究了血红蛋白的含量和键和效率，键合后血红蛋白的气体结合状态（如下图所示）。

其具体结构如图所示：



Chem. Asian J., 11, 750-756, 2016

实验结果表明：利用化学偶联的方法，我们成功地可以将血红蛋白分子键联到纳米配位聚合物载体表面，同时载体的结构以及蛋白分子的功能保持完好。紫外光谱、热重和 ICP 测试表明在血红蛋白与 Ti-MOFs 载体投料比为 3:1 的条件下，其担载效率达到 100 %，担载量达到 50 %。凝胶电泳实验和不同气体状态下的紫外吸收光谱表明 Hb-MOF 中的血红蛋白活性保持良好，能够可逆地结合和释放氧气。Hb-MOF 在血氧饱和度达到 50 %时的氧分压（P_{50}）为 22.9 mmHg，与自由 Hb 分子的 26.6 mm Hg 结果较为接近。这种简单高效的合成方法有望推广到其他杂化框架类材料，如：有机共价框架、纳米笼状化合物，用于担载 DNA 和 RNA。

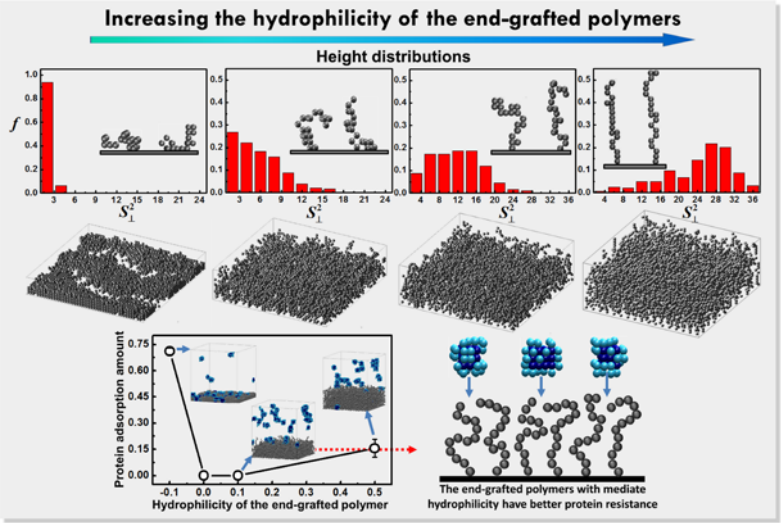
10. Effect of hydrophilicity of end-grafted polymers on protein adsorption behavior: A Monte Carlo study

Yuanyuan Han, Jing Jin, Jie Cui*, Wei Jiang*

COLLOID SURFACE B, 142, 38-45, 2016.

随着高分子科学的飞速发展，越来越多的人工合成高分子材料被应用于医疗器械的生产与制造。由人工合成高分子材料制造的医疗器械在使用过程中不可避免地要与血液中的蛋白质接触。而人工合成高分子材料的表面通常呈疏水性，疏水性材料表面与蛋白质间的相互作用极易导致蛋白质吸附并诱发其从紧密折叠的天然态舒展开从而发生变性。蛋白质的吸附与变性会进一步诱发组织炎症、细菌黏附、凝血与溶血等现象。因此，有效降低蛋白质在高分子材料表面的吸附是制备高性能生物医用高分子材料必须解决的关键性问题。

在高分子材料表面以末端固定的方式接枝上具有较强亲水性的聚合物是一种提高材料表面抗蛋白质吸附性能的有效方法，而接枝聚合物能否有效、无缺陷地覆盖材料表面是决定材料抗蛋白质吸附性能的关键因素之一。接枝聚合物的微观链构象与其在材料表面上的覆盖率密切相关。然而目前通过实验方法考察影响接枝聚合物微观链构象的因素还十分困难。姜伟课题组采用 Monte Carlo 模拟方法发展并完善了一个能够描述多个蛋白质在接枝聚合物表面吸附行为，以及考察蛋白质与接枝聚合物在蛋白质吸附过程中的构象变化的模型，并采用该模型研究了接枝聚合物的亲水性对蛋白质吸附行为的影响。



Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 142(1), 38–45, 2016

模拟结果表明体系中的蛋白质吸附量强烈地依赖于接枝聚合物的亲水性。随着接枝

聚合物亲水性的增强，体系中的蛋白质吸附量呈先降低后增加的趋势。这说明聚合物的亲水性存在着阈值，即亲水性适中的体系具有较好的抗蛋白质吸附性能。通过对接枝聚合物微观链构象的分析，明确了抗蛋白质吸附性能较好的接枝聚合物体系的微观结构特征。这部分模拟工作揭示了接枝聚合物的亲水性对蛋白质吸附行为的影响机制，为相关实验研究提供了一定的理论基础。

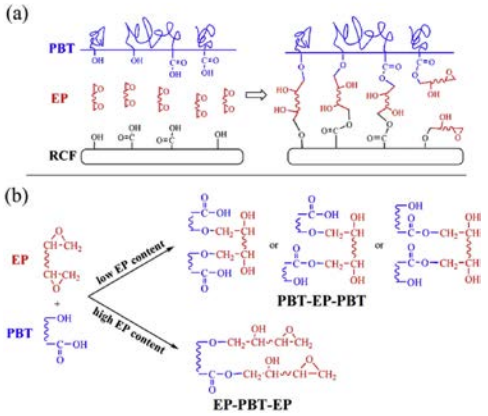
11. Striking effect of epoxy resin on improving mechanical properties of poly(butylene terephthalate)/recycled carbon fibre composites

Minggang Li, Siqi Li, Jie Liu, Xin Wen, Tao Tang*

COMPOS SCI TECHNOL, 125, 9-16, 2016.

随着碳纤维复合材料回收技术的完善，回收碳纤维（RCF）的力学性能逐渐接近原始碳纤维，利用 RCF 制备复合材料具有重要的环保意义，并能显著降低成本。目前，针对五大工程塑料之一的聚对苯二甲酸二丁酯（PBT）与 RCF 复合的研究仍然较少。PBT 与 RCF 的界面粘附性是影响复合材料整体性能的重要因素。如何通过高效的化学反应，改善 RCF 与 PBT 间的界面粘附是该领域研究的一个重要问题。

为提高 PBT 与 RCF 的界面粘附性，有效的提高 PBT/RCF 的力学性能，我们课题组采用环氧树脂（EP）作为偶联剂，提出了 EP 在 PBT/RCF 复合材料制备过程中原位偶联改性的设计思路。通过实验证明，在复合材料制备过程中，EP 一方面能够同时与 RCF 和 PBT 反应，起到偶联剂的作用，另一方面 EP 还可以通过扩链反应，有效的改善 PBT 基体本身的冲击性能，因此 PBT/RCF 复合材料的力学性能得到有效的提高，反应示意图如下：



Compos. Sci. Technol. 125 (2016) 9-16

样品性能对比表明：由于原位偶联剂 EP 的加入，PBT/RCF 复合材料拉伸强度比未

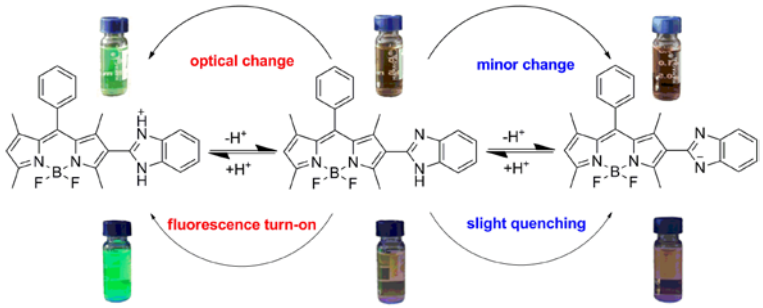
加入的提高了 85%，拉伸模量提高了 65%，弯曲强度提高了 97%，弯曲模量提高了 71%，冲击强度提高了 82%。

12. Benzimidazole-BODIPY as optical and fluorometric pH sensor

Zhensheng Li, Lei-Jiao Li, Tingting Sun, Liming Liu, Zhigang Xie*

DYES PIGMENTS, 128, 165-169, 2016.

荧光分析法在离子检测方面具有成本低、易操作、灵敏度高和实时监测等优势，已经成为生命科学和分析检测领域中不可或缺的研究方法。BODIPY 染料具有很高的吸收系数和量子产率，可见光区发射，半峰宽窄等特性，对母体稍加进行修饰，引入对某种分子或离子具有选择性识别的官能团就可以得到有效的荧光分子探针。传统的基于 BODIPY 荧光探针都是在主体结构的 α 位或者 *meso* 位进行修饰，但是这种结构的传感器通常只会形成吸收位移或者荧光改变单方面的变化。β 位的荧光探针研究相对较少，这主要是由于合成方法相对单一造成的。



Dyes Pigm., 128, 165-169, 2016.

通过在 BODIPY 母环的 β 位引入 pH 敏感的苯并咪唑基团，设计合成了一种酸碱敏感的荧光探针 **BDP-BIM**，利用 ^{1}H NMR、^{13}C NMR、ESI-MS 以及吸收和发射光谱对其结构和光物理性质进行了表征。由于咪唑基团和 BODIPY 环之间的推拉电子效应，**BDP-BIM** 的吸收和发射光谱发生了明显的红移现象。当咪唑基团被质子化后，这种分子内的电荷转移行为被抑制，光谱产生蓝移，同时，溶液的颜色由黄色变为绿色，荧光强度大大增强，这种酸性响应过程通过肉眼就可以观察到。通过量子化学计算证实了这种识别机理，并得到了质子化前后的能级差，与光谱数据相吻合。细胞实验证明，这种化合物能够选择性的聚集在酸性的细胞器溶酶体当中。这些结果表明 **BDP-BIM** 可以作为一种双重的视觉和荧光 pH 探针。

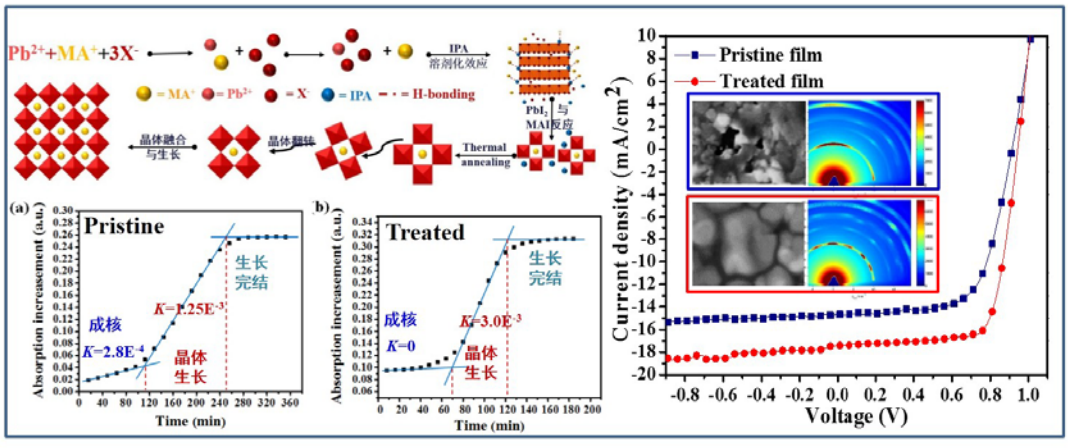
13. Enhancing the crystallization and optimizing the orientation of perovskite films via controlling nucleation dynamics

Qiuju Liang, Jiangang Liu, Zhongkai Cheng, Yan Li, Liang Chen, Rui Zhang, Jidong Zhang, Yanchun Han*

J MATER CHEM A, 4(1), 223-232, 2016.

钙钛矿是一种有机无机杂化的材料，其有机成分调节带隙宽度，无机骨架主导载流子传输。钙钛矿太阳能电池的工作原理主要是吸收光、产生激子；激子束缚能小，热振动下产生自由的载流子，载流子传输并被相应电极收集。由于其本身光子吸收效率高，激子易分离，所以钙钛矿太阳能电池调控的关键在于载流子传输和收集环节。而这两方面都受到晶体取向的影响。由于无机纳米骨架主导载流子传输，所以钙钛矿太阳能电池调控的关键在于载流子传输和收集环节。而这两方面都受到晶体取向的影响。而目前一步法制备的钙钛矿主要采取无机纳米骨架与基底成 45 度角的（110）取向，这样有机层形成势垒，不利于载流子传输和收集。由于无机纳米骨架主导载流子传输，所以，钙钛矿的理想取向是无机纳米骨架垂直于基底排列的（100）取向。

针对一步法制备钙钛矿晶体尺寸小，覆盖率低，取向不利于载流子传输的问题，我们采用选择性蒸汽处理，调控成膜过程中的成核过程。处理过程中，选择性溶剂促进碘化铅的析出，同时促进碘甲胺与其反应，形成均一分布的钙钛矿晶核，最终获得高覆盖率，高结晶性，取向优化的薄膜，使器件效率得到大幅度提高.



J MATER CHEM A, 4(1), 223-232, 2016

在研究过程中阐明了一步法制备钙钛矿的动力学过程，为后续的研究提供了一定的借鉴意义。此外，晶体取向由开始的（110）转变为后来的（100）取向，有利于载流子

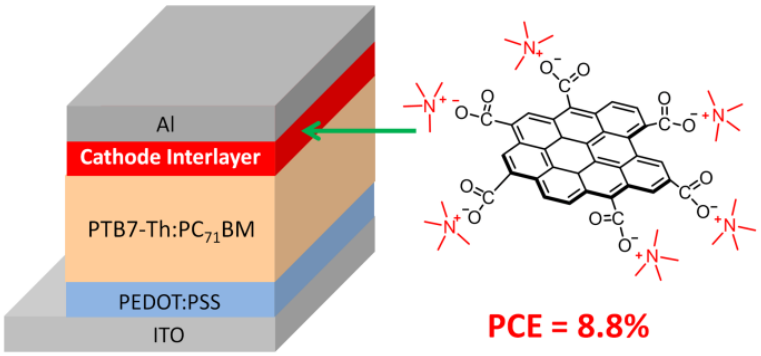
传输效率的提高。器件评价结果表明：经过蒸汽处理的薄膜器件性能可达到 12.38%，相对于基于未蒸汽处理薄膜器件可达到 30%的提高。

14. Functionalized graphene quantum dots as a novel cathode interlayer of polymer solar cells

Zicheng Ding, Zhongshuo Miao, Zhiyuan Xie, Jun Liu*

J MATER CHEM A, 4(7), 2413-2418, 2016.

在高分子太阳能电池(PSC)中，阴极界面层可降低金属阴极功函、改善活性层与阴极的接触和增强电子提取能力，最终提高器件的能量转换效率。设计有机/高分子阴极界面层材料的常见策略是，在 π-共轭骨架上引入极性或离子基团，通过与电极形成界面偶极，降低电极的功函。



J. Mater. Chem. A 4(7), 2413-2418, 2016

石墨烯量子点尺寸小，成膜均一性好，功函较高，可用作 PSC 的阳极界面材料。利用有机/聚合物阴极界面层在 π-共轭骨架引入极性基团的设计策略，我们开发了一种新型的阴极界面材料——石墨烯量子点四甲基铵(GQD-TMA)。GQD-TMA 边缘的四甲基铵基团可与阴极形成界面偶极，显著降低阴极功函，使其与活性层形成欧姆接触。基于 PCDTBT:$PC_{71}BM$ 活性层，利用 GQD-TMA 作为阴极界面层，器件的能量转换效率（PCE）可达 7.01%，明显高于基于 Ca、LiF、ZnO 等常见阴极界面层的器件(PCE<6.5%)。另外，基于 GQD-TMA 阴极界面层和 PTB7-Th:$PC_{71}BM$ 活性层的器件，能量转换效率可达 8.80%，这是目前报道的基于石墨烯材料的 PSC 的最高值。除低功函的 Al 之外，GQD-TMA 阴极界面层还可与 Ag、Au 等高功函金属搭配，获得良好的器件性能。以上结果表明，石墨烯量子点体系既可以用作高效 PSC 器件的阳极界面材料，也可以用作阴极界面材料。

15. Highly efficient macroporous adsorbents for toxic metal ions in water systems based on polyvinyl alcohol-formaldehyde sponges

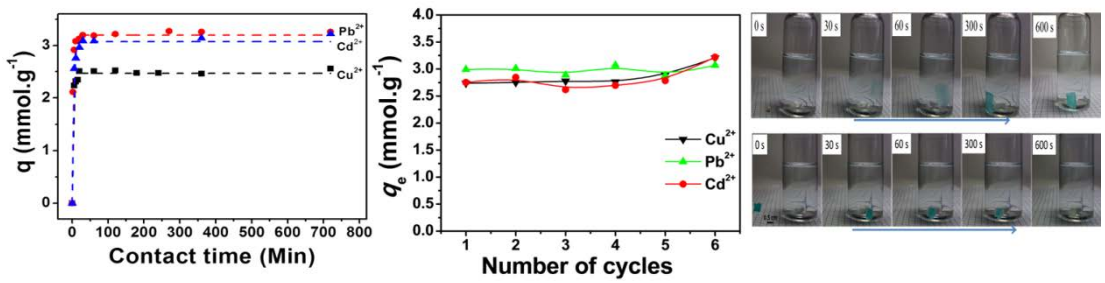
Yanxiong Pan, Zhi Liu, Weicai Wang, Chao Peng, Kai Shi, Xiangling Ji*

J MATER CHEM A, 4(7), 2537-2549, 2016.

有机污染物和有毒重金属离子导致的污染目前已经成为全世界水资源两大最严重的污染源。有机污染物在自然环境中大多能够挥发和降解，然而有毒重金属离子，例如：铅、汞、镉、砷、铬、锌、铜和镍等在食物链中富集，不易被生物降解。这些有毒重金属离子对人体及其他生物体产生严重的威胁。目前，人们已经发展一些方法去除这些污染物，如：吸附剂、化学沉积、离子交换、络合、光降解、电渗析、反渗透和超滤膜分离等。其中，吸附剂因其分离效率高、操控方便、价格低廉，已经成为比较直接和有效的一种处理方法。

聚乙烯醇基泡沫由于其良好的机械性能、优异的吸水性能和生物相容性，广泛用于医用敷料和清洁材料。其表面大量的羟基基团为泡沫的改性提供了可能。姬相玲课题组从聚乙烯醇基泡沫出发，成功进行聚丙烯酰胺的接枝聚合，控制水解后得到一系列新型大孔聚乙烯醇基泡沫材料 PVF-g-GAA。该材料能够高效吸附有毒重金属离子，如：Cd(II)、Pb(II)、Cd(II)。在单离子系统中，泡沫材料能在 10 分钟内达到吸附平衡，吸附动力学符合准二级动力学方程。对铜、铅和镉的最大吸附吸附量分别达到 2.50, 3.20 and 3.15 mmol g^{-1}， 远高于文献值。在双金属共存体系，PVF-g-GAA 表现出良好的吸附性能及选择性吸附，$S_{Cd^{2+}}^{Cu^{2+}}$和$S_{Cd^{2+}}^{Pb^{2+}}$值分别为 13.4 和 7.14。同时，吸附-解吸附循环性能优异。

与文献报道的吸附材料相比，该材料具有优异的吸附性能。这类大孔聚乙烯醇基泡沫材料可作为一类理想的处理污水中有毒重金属离子的吸附材料使用，具有重要的应用价值。



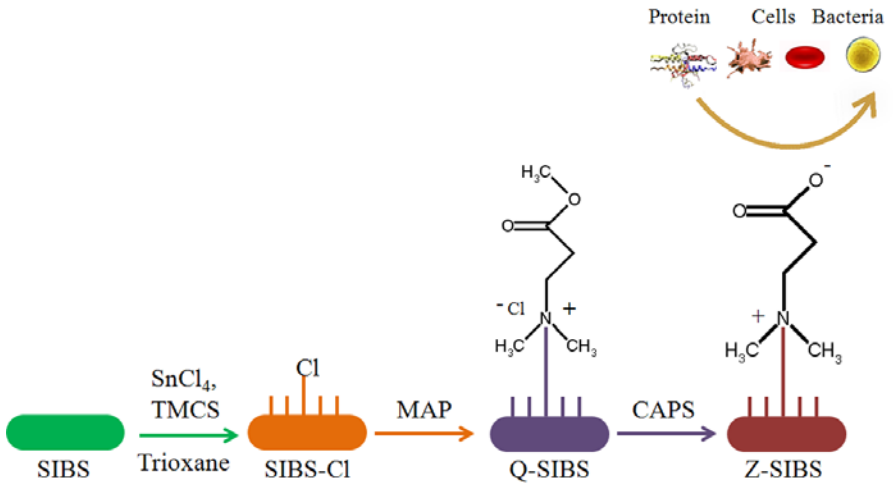
J MATER CHEM A., 4(7), 2537-2549, **2016**

16. Infection-resistant styrenic thermoplastic elastomers that can switch from bactericidal capability to anti-adhesion

Shuaishuai Yuan, Yonggang Li, Shifang Luan*, Hengchong Shi, Shunjie Yan, Jinghua Yin*

J MATER CHEM B, 4(6), 1081-1089, 2016.

苯乙烯类热塑性弹性体（STPE）具有物理机械性能优良、可热塑性成型生物相容性好等优点，被用于制备多种医疗器械。其中，聚（苯乙烯-b-异丁烯-b-苯乙烯）（SIBS）抗氧化、抗水解和抗酶解性能优异，可用于制备体内植入类器械，如心脏支架涂层、人工三叶瓣膜及人工软骨组织等。然而，由于STPE的疏水性，细菌易在其表面粘附，进而形成生物膜，最后产生医疗器械引发的感染。对材料进行抗细菌粘附性能或杀菌性能改性，是获得抗菌性能的两个主要途径。尽管抗污表面能够抑制初试细菌的粘附，但在手术过程中仍会有可能将细菌进入病患体内；杀菌策略则易对人体细胞产生毒性。



J Materials Chemistry, 4(6), 1081-1089, 2016.

本文采用Friedel-Crafts反应制备了苄基氯化的SIBS（SIBS-Cl），随后利用苄基氯与3-（二甲氨基）丙酸甲酯（MAP）反应，获得了阳离子羧酸甜菜碱酯功能化的SIBS（Q-SIBS）。在碱性条件下，Q-SIBS的羧酸甜菜碱酯的末端酯基水解转化为内盐化的SIBS抗污表面（Z-SIBS），水接触角从约75°大幅降低到约40°，相应地蛋白质吸附量、血小板粘附数量均显著地下降。尽管Q-SIBS表面大部分细菌已被杀死（活细菌粘附面积比约为6.1%），但细胞毒性大；而Z-SIBS表面不仅明显地抑制细菌粘附（总细菌粘附面积比约为5.2%），且细胞毒性低。该方法实现了STPE类医用材料存储时杀菌，在接触人体时具备优异的血液相容性。

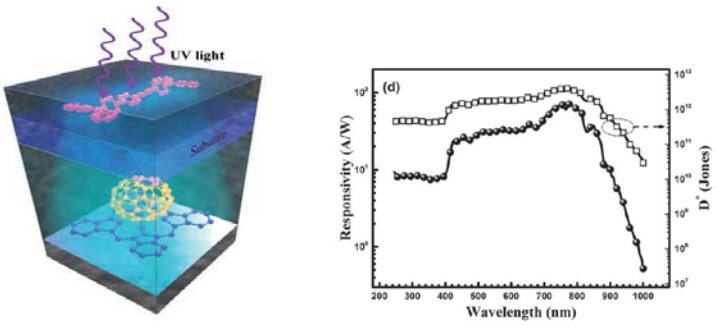
17. Deep ultraviolet-to-NIR broad spectral response organic photodetectors with large gain

Dezhi Yang, Xiaokang Zhou, Yanping Wang, Agafonov Vadim*, Saad M. Alshehri, Tansir Ahamad, Dongge Ma*

J MATER CHEM C, 4(11), 2160-2164, 2016.

目前，有机半导体光电探测器件在近红外光区吸收相对较弱，并且产生的激子不易于分离，导致有机半导体光电探测器件在近红外部分的响应比较弱。另外，由于 ITO 和玻璃对深紫外光具有强烈的吸收，使得有机光电探测器在深紫外区的响应也比较弱。这样很难实现具有高外量子效率的宽光谱响应有机光电探测器件。

我们利用光生载流子在界面处俘获增强电极处载流子注入的方式，成功地制备出具有高增益的有机光电探测器件。之后利用有机近红外材料 SnPc 将器件的光谱响应范围拓宽到 1000 nm。进一步，我们利用下转化的方式增强了器件在深紫外光区的响应。最终，我们制备的器件在 250 nm 处的外量子效率和响应度分别可以达到 4000%和 9 A W^{-1} 。器件的最终响应范围可以覆盖 250 nm 到 1000 nm。器件的最大外量子效率可以达到 10000%，器件的归一化探测率可以达到 4*10^{12} Jones。



J MATER CHEM C, 4(11), 2160-2164, 2016

18. Charge generation mechanism of tandem organic light emitting diodes with pentacene/C-70 organic heterojunction as the connecting layer

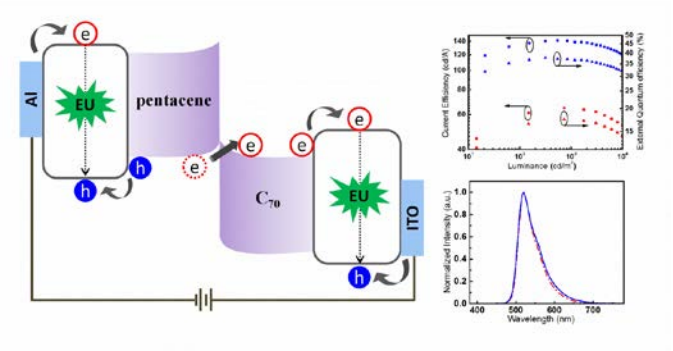
Qingxun Guo, Hengda Sun, Jiaxiu Wang, Dezhi Yang, Jiangshan Chen, Dongge Ma*

J MATER CHEM C, 4(2), 376-382, 2016.

叠层有机发光二极管以其能够兼顾高效率、长寿命的显著优势，在实际生产中被广泛应用。电荷产生层作为叠层有机发光二极管中的核心组成部分，能够为相邻的单元器

件提供充足的电子和空穴最终实现激子复合发光。然而，其电荷产生机理一直深深地困扰着我们，严重阻碍了高性能叠层器件的发展。

在本论文中，我们采用 C_{70}/pentacene 有机半导体异质结作为电荷产生层，制备了高性能的绿光叠层器件和单元器件，最大功率效率、电流效率、外量子效率分别达到 81.8 lm/W、141.2 cd/A、38.0% 和 72.6 lm/W、64.7 cd/A、17.5%。相比于单元器件，叠层器件的电流效率、外量子效率都实现了两倍以上的提高，并且功率效率也得到了显著增强，证明了 C_{70}/pentacene 有机半导体异质结高效的电荷产生能力。在此基础上，我们深入探究了 C_{70}/pentacene 有机半导体异质结的工作机理。通过阻抗分析、不同温度下的伏安特性曲线分析，我们证明了其电荷产生是 Fowler–Nordheim 隧穿过程；进一步，通过紫外光电子能谱（UPS）测试，我们确定了 C_{70}/pentacene 界面的详细能带图。这对有机半导体异质结电荷产生过程分析以及高性能叠层器件的制备具有重要的指导意义。



J. Mater. Chem. C, 4(2), 376-382, 2016

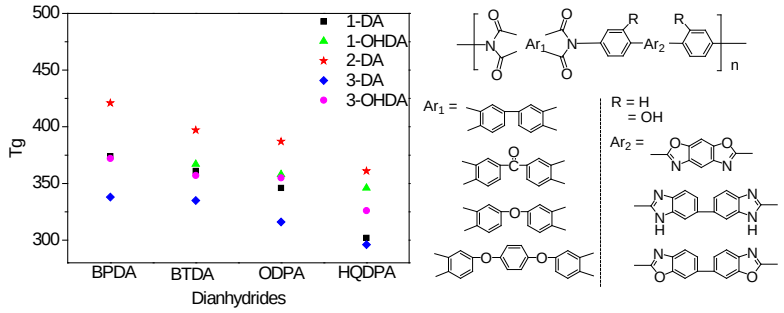
19. Effect of multiple H-bonding on the properties of polyimides containing the rigid rod groups

Xiaoye Ma*, Chuanqing Kang, Wenhui Chen, Rizhe Jin, Haiquan Guo, Xuepeng Qiu, Lianxun Gao*

J POLYM SCI POL CHEM, 54(4), 570-581, 2016.

随着航天、国防事业和微电子工业的迅猛发展，对聚酰亚胺材料的热性能和机械性能等提出了更高的要求。芳香聚苯并咪唑和聚苯并噁唑也是广泛应用于航空航天的杂环聚合物，它们有比聚酰亚胺更好的热氧化稳定性，更高的拉伸模量和强度，但它们通常是高温下在强酸性溶剂中聚合得到，由于它们分子结构的高度刚性和聚苯并咪唑中分子间较强的氢键作用，在有机溶剂中的溶解性较差，加工困难，限制了它们的应用。本工作将聚苯并咪唑和聚苯并噁唑的优异性能与聚酰亚胺结合起来发展新的高性能材料，同

时探讨了刚性棒状分子结构以及分子间氢键作用对聚酰亚胺性能的影响具有非常重要的意义。在此基础上设计了系列含羟基、苯并咪唑或苯并噁唑环的二胺单体，优化合成条件，并与不同结构的二酐单体缩聚制备聚酰亚胺，对这些聚酰亚胺的分子聚集形态、热性能、力学性能等进行深入研究 ，聚酰亚胺结构如下所示。



结果显示这些含氮杂环的聚酰亚胺都有很高的热性能和很好的力学性能，其中部分结构的聚酰亚胺玻璃化转变温度能达到 400 ºC 以上。由于氢键作用使含羟基聚（苯并恶唑-酰亚胺）比不含羟基聚（苯并恶唑-酰亚胺）有较高的玻璃化转变温度和较高的尺寸稳定性。含苯并咪唑的聚酰亚胺有最好的性能，如最高的玻璃化转变温度，最高的高温残碳率和最高的尺寸稳定性，可见聚酰亚胺中苯并咪唑形成的氢键比羟基形成的氢键更强。而由于苯并咪唑的强氢键作用使得聚（苯并咪唑-酰亚胺）在亚胺化后呈现更无序状态，通过更高温度 400 ºC 热处理后，克服了强分子间氢键作用，分子链重排形成结晶结构。以上总结的羟基、苯并咪唑或苯并噁唑环对 PI 性能的影响规律，及对分子间氢键作用力等影响因素进行的系统分析，为耐高温高性能聚酰亚胺的可调控制备提供理论依据。

20. Tuning the pi-pi stacking distance and J-aggregation of dpp-based conjugated polymer via introducing insulating polymer

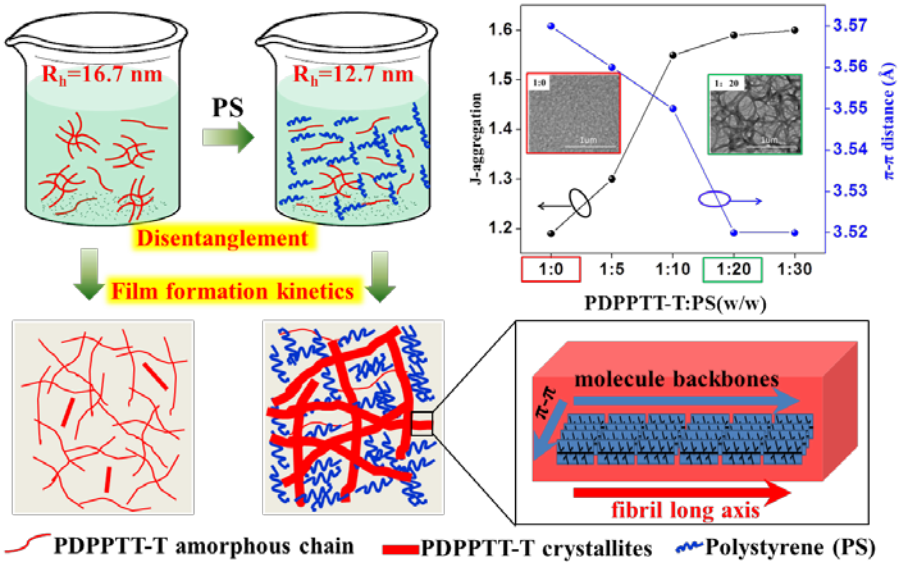
Liang Chen, Haiyang Wang, Jiangang Liu, Rubo Xing, Xinhong Yu, Yanchun Han*

J POLYM SCI POL PHYS, 54(8), 838-847, 2016.

载流子迁移率由材料的转移积分和重组能共同决定，转移积分越大、重组能越小载流子迁移率越大，降低 π-π 堆积间距可以增大转移积分。目前通过合成不同主侧链的分子可以获得低 π-π 堆积间距的材料，但分子结构的改变会破坏原来分子的某些优良性质，如溶解性，这就需要找到可行的物理方法实现 π-π 堆积间距的降低。

在这部分工作中，通过共混聚苯乙烯(PS)帮助并吡咯二酮和并噻吩与噻吩的共聚物

PDPPTT-T 解缠结，延长自组织时间，实现 J 聚集的提高，分子共平面性增强，利于分子紧密堆积，实现 π-π 堆积间距的降低。PDPPTT-T 的流体力学半径从未共混 PS 时的 16.7 nm 降低到共混后的 12.7 nm，证明共混 PS 利于 PDPPTT-T 解缠结，从而形成纤维状形貌。形成的纤维沿分子主链生长，反映了 J 聚集的特征。PDPPTT-T 解缠结利于分子调整构象提高 J 聚集，增强共平面性，利于分子紧密堆积，实现 π-π 堆积间距的降低。紫外-可见吸收光谱最大吸收峰从 825 nm 红移至 849 nm，J 聚集的相对强度(0-0/0-1)从 1.19 增加到 1.60。π-π 堆积间距从 3.57 Å 降至 3.52 Å。表明共混 PS 可提高 PDPPTT-T 的解缠结能力，实现 π-π 堆积间距的降低。这种具有低 π-π 堆积间距，高 J 聚集的纤维状形貌利于提高载流子迁移率。

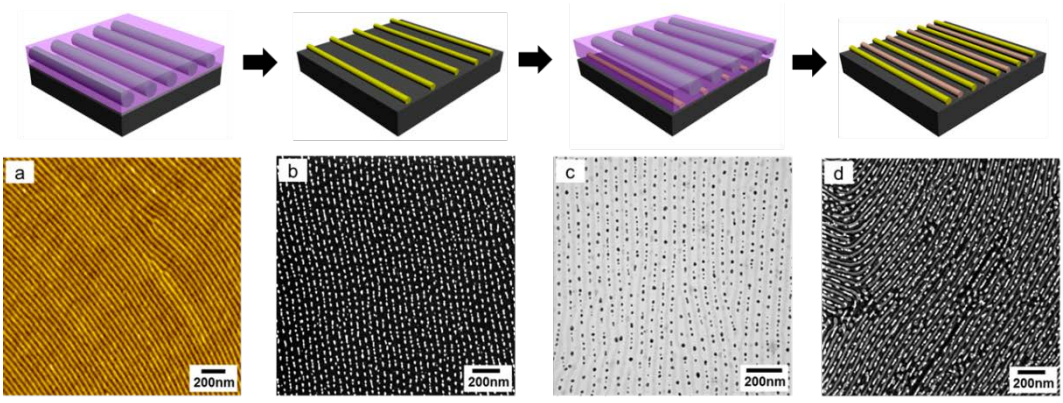


21. Directed self-assembly of diblock copolymer thin films on prepatterned metal nanoarrays

Tongxin Chang, Haiying Huang*, Tianbai He*

MACROMOL RAPID COMM, 37(2), 161-167, 2016.

由于量子尺寸效应，金属纳米粒子会表现出很多迥异于本体的行为，如优异的光学性质，催化性质和表面等离子体共振（SPR）效应，二维有序的金属纳米阵列结构在微电子、生物检测、催化、传感器制备等领域表现出了良好的应用前景，相比于单金属纳米阵列结构，双金属纳米阵列结构兼具不同纳米粒子的特性，具有更好的可调控性和多功能性，目前关于如何制备大面积有序的双金属交替纳米阵列结构仍然是一大挑战。



我们利用 P2VP 能够络合金属前驱体的特性，结合氧等离子体刻蚀，成功将嵌段共聚物 PS-*b*-P2VP 的图案化结构转换成不同的金属纳米阵列结构，并用于诱导第二层嵌段共聚物薄膜组装，通过选择合适种类、密度的金属纳米阵列，成功实现了对于第二层嵌段共聚物的诱导组装，在第二层薄膜中进一步络合金属前驱体和使用等离子体刻蚀，构筑了双组分交替的金属纳米阵列结构。研究结果还表明，只有当金属纳米粒子和基底之间有较强的锚固作用时，才能在熵的驱动下实现对于第二层聚合物的诱导组装。基于这种方法，我们可以得到多种不同组分交替的双金属纳米阵列结构（线-线，点-点，点-线），由于通过 in-situ 制备金属阵列结构的方法能够有效得在大面积范围内复制嵌段共聚物图案化结构，因而本方法制备的双金属纳米阵列结构同样可以在大面积范围内保持其有序性。

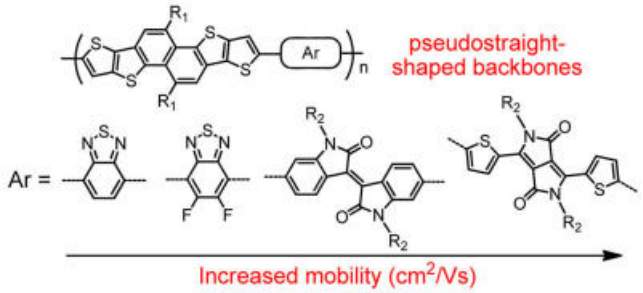
22. Donor-acceptor conjugated polymers based on dithieno 3,2-b:3 ',2 '-b naphtho 1,2-b:5,6-b ' dithiophene: Synthesis and semiconducting properties

Mu He, Weili Li, Honakun Tian*, Jidong Zhang, Hui Tong*, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

MACROMOLECULES, 49(3), 825-832, 2016.

基于新型芳香单元的高迁移率共轭聚合物的设计与合成对于薄膜晶体管（OTFT）器件性能的提高起到非常重要的作用。给体（D）-受体（A）型共轭聚合物是目前广泛研究的高迁移率半导体材料。将多环芳香稠环化合物作为 D 片段单元引入到 D-A 型共轭聚合物中能够降低聚合物的 HOMO 能级，提高其空气稳定性；另外，芳香稠环化合物的刚性、平面结构有助于降低聚合物骨架的堆积距离和重组能，增强聚合物链间的相互作用，从而实现高的迁移率。有研究表明，准线性、平面的聚合物链构型有利于实现有序的固态堆积，例如基于萘并[1,2-b:5,6-b′]二噻吩（αNDT）的聚合物表现出比基于其它异构体的聚合物更高的迁移率。考虑到芳香稠环化合物的迁移率通常随芳香单元尺寸的增大而

提高，因此将更大尺寸的芳香稠环单元引入到共轭聚合物中将有助于获得高的迁移率。综上所述，我们设计并合成了新型六元线性稠环化合物二噻吩并[3,2-b:3′,2′-b′]萘并[1,2-b:5,6-b′]二噻吩（(DTNDT)，并且与苯并噻二唑（BT）、二氟代苯并噻二唑（2FBT）、异靛蓝和吡咯并吡咯二酮（DPP）共聚，获得四种 D-A 型共轭聚合物（如图所示），详细研究了它们的基本物理和化学性质以及它们的电荷传输性质。



研究发现，由于四种受体单元的电子接受能力不同，所得聚合物的光学带隙和前线分子轨道能级不同。按照受体单元依次为 BT，2FBT，IID 和 DPP 的顺序，光学带隙分别为 1.70，1.77，1.60 和 1.31 eV，相应的 HOMO 和 LUMO 能级分别为-5.24/-3.10，-5.44/-3.20，-5.25/-3.59 和-5.15/-3.48 eV。采用密度泛函理论计算了与四种聚合物相应的三聚体的分子构型，发现它们都为线性链构型；同时 P-BT，P-2FBT 和 P-DPP 为平面结构，而 P-IID 的平面性较差，芳香单元间的二面角为~24º，这可能不利于形成有序薄膜。采用底栅–顶接触型器件结构制备了有机薄膜晶体管（OTFT） 器件。薄膜经退火优化后，最高 OTFT 迁移率分别为 0.023（P-BT), 0.078（P-2FBT），0.50（P-IID）和 1.80 $cm^2/(V·s)$（P-DPP）; 其中 P-IID 和 P-DPP 的迁移率高于相应的以二噻吩并[3,2-b;6,7-b′]咔唑为给体单元的聚合物的迁移率。同时 P-DPP 的迁移率明显高于以 DPP 为受体单元，烷基取代的 αNDT 为给体单元的聚合物（0.2 $cm^2/(V·s)$），这表明将线性大尺寸的芳香稠环单元引入到 D-A 型共轭聚合物中有利于获得高迁移率的材料。通过二维掠入射 X 射线衍射表征了薄膜的有序性，发现有序性以 P-BT<P-2FBT<P-IID<P-DPP 的顺序增大，这与迁移率的变化规律向一致。

23. Effect of divalent counterions on polyelectrolyte multilayer properties

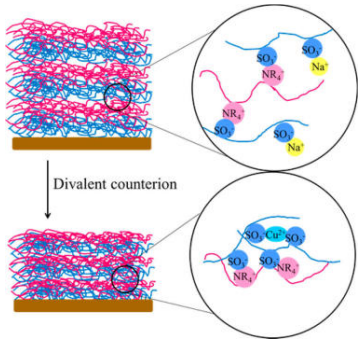
Jingjing Wei, David A. Hoagland, Guangyu Zhang, Zhaohui Su*

MACROMOLECULES, 49(5), 1790-1797, 2016.

聚电解质多层膜的结构与性能与组装条件密切相关，其中组装溶液中的盐离子的种

类与含量对膜的增长机理、机械性能以及表面粗糙度等均有很大影响，因此抗衡离子对聚电解质薄膜的作用引起了人们的研究，迄今主要工作集中在一价的抗衡阴离子如何影响聚电解质薄膜厚度的增长方式，高价离子对聚电解质薄膜的组装和性能的影响有待深入研究。

苏朝晖课题组以典型的聚磺化苯乙烯（PSS）和聚二甲基二烯丙基氯化铵（PDDA）组装成多层膜，用 QCM-D 方法实时在线监测研究二价离子对膜结构的影响，发现二价离子可以交联聚电解质链，影响其厚度和粘弹性；二价抗衡离子的交换是可逆的，是一个熵驱动的过程；该现象对各种二价离子具有普适性。



Macromolecules, 49, 1790−1797，2016

24. Elasticity reinforcement in propylene-ethylene random copolymer stretched at elevated temperature in large deformation regime

Jiayi Zhao, Yingying Sun, Yongfeng Men*

MACROMOLECULES, 49(2), 609-615, 2016.

半结晶聚合物体系是由缠结的非晶链和晶区这两个相互贯穿的网络构成的，所以拉伸行为及机理也比较复杂。近年来，Strobl 等人设计了阶梯式拉伸实验，从而将真应变分为弹性应变和塑性应变并深入研究形变机理。拉伸初期，力是通过晶区网络来传导；随着应变增大，缠结的非晶区开始取向。当达到临界应变点 C 处时，片晶开始熔融重结晶，纤维也开始生成。在 C 点后，弹性应变保持不变或开始下降，说明弹性开始变差。

本工作主要研究了低结晶度的乙烯含量为 12%的聚丙烯-乙烯共聚物在不同温度下的拉伸行为。在室温下拉伸样品，拉伸循环实验结果表明临界应变点 C 点为 0.85，此后样品成纤，宏观上表现为弹性形变迅速下降而塑性形变增加。而在 63^{o}C 拉伸样品，应变为 0.9 时弹性形变达到一个平台，在应变大于 1.3 以后弹性应变随总应变增加而增加。我

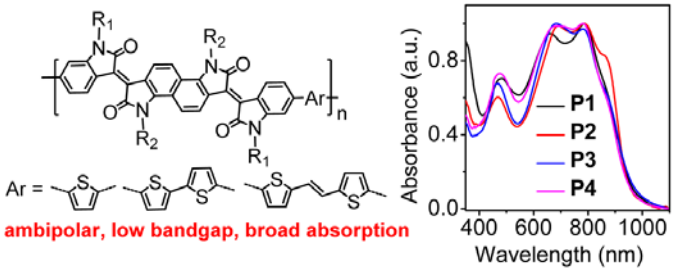
们采用在线广角 X 射线衍射方法来跟踪阶梯式拉伸实验的整个过程，并用“halo method”来分析在线拉伸的广角 X 射线衍射图案，可以得到取向和未取向两部分。将取向和未取向两部分分别分峰，从而可以计算出取向及未取向的晶区/非晶链的百分比。在 63ºC 拉伸样品，未取向的晶区在应变大于 1.3 以后为 0，从而限制了纤维的伸长。拉伸末期相当于对纤维间网络进行拉伸，弹性应变的增加来源于纤维间的滑移。而在室温下拉伸样品，当应变增加到 1.6 时更稳定的介晶相出现，造成了缠结网络的破坏以及回复行为的减弱。

25. Synthesis and characterization of isoindigo 7,6-g isoindigo-based donor-acceptor conjugated polymers

Yu Jiang, Yao Gao, Hongkun Tian*, Junqiao Ding*, Donghang Yan, Yanhou Geng*, Fosong Wang

MACROMOLECULES, 49(6), 2135-2144, 2016.

给体（D）-受体（A）型共轭聚合物是目前广泛研究的高迁移率半导体材料，具有能级易调控和分子间作用力强等特点。通过调节 D 和 A 片段的结构和组合方式，能够获得窄带隙以及调控载流子的传输类型。然而相比于种类丰富的给体单元而言，受体单元的研究较少，原因在于合成缺电子的芳香单元较困难，往往需要开发新的合成路线。为了获得能够传输电子并且空气稳定性好的 D-A 型共轭聚合物，设计并合成新的缺电子芳香单元必不可少。稠并已有的缺电子单元是一种被广泛采用的设计新缺电子单元的方法，一方面可以提高电子云的离域程度，增强分子间的电荷传输，另一方面可以进一步降低材料的 LUMO 能级，提高材料的空气稳定性。异靛蓝（IID）是近些年开发出来的新型缺电子单元，基于 IID 的 D-A 型共轭聚合物半导体材料表现出了优异传输性能。因此我们从 IID 的基本骨架出发，设计合成了新的缺电子单元异靛蓝[7,6-g]异靛蓝（DIID），并将其与噻吩类的几种给体单元共聚，得到了如图所示的四种的共轭聚合物，并研究了它们的基本光物理性质和载流子传输性质。



相比于 IID，DIID 具有更低的 LUMO 能级和更高的 HUMO 能级。基于 DIID 的四种

聚合物均有较好的热稳定性，光学带隙均在 1.3 eV 左右。它们的吸收光谱的范围为 400-950 nm。制备了底栅顶接触型的薄膜晶体管器件，发现四种聚合物均为双极传输型材料，而基于 IID 的同类型聚合物仅表现出空穴传输特征。其中，采用远支化位点烷基链取代的 DIID 与二噻吩乙烯的共聚物的空穴迁移率达到了 1.79 $cm^2/(V·s)$，电子迁移率达到了 0.087 $cm^2/(V·s)$。在顶栅底接触型器件中，同样是该共聚物表现出最好的双极传输性能，并且均衡：空穴迁移率为 0.45 $cm^2/(V·s)$，电子迁移率为 0.16 $cm^2/(V·s)$。薄膜 XRD 衍射表征表明该共聚物具有最高的结晶性，这是其表现出高迁移率的原因。顶栅晶体管器件放置一个月后，迁移率基本没发生变化，表现出良好的空气稳定性。总之，新的缺电子单元 DIID 是一种有发展前途的受体单元，可用于构建窄带隙和高迁移率的共轭聚合物。

26. Highly cis-1,4-selective living polymerization of 3-methylenehepta-1,6-diene and its subsequent thiol-ene reaction: an efficient approach to functionalized diene-based elastomer

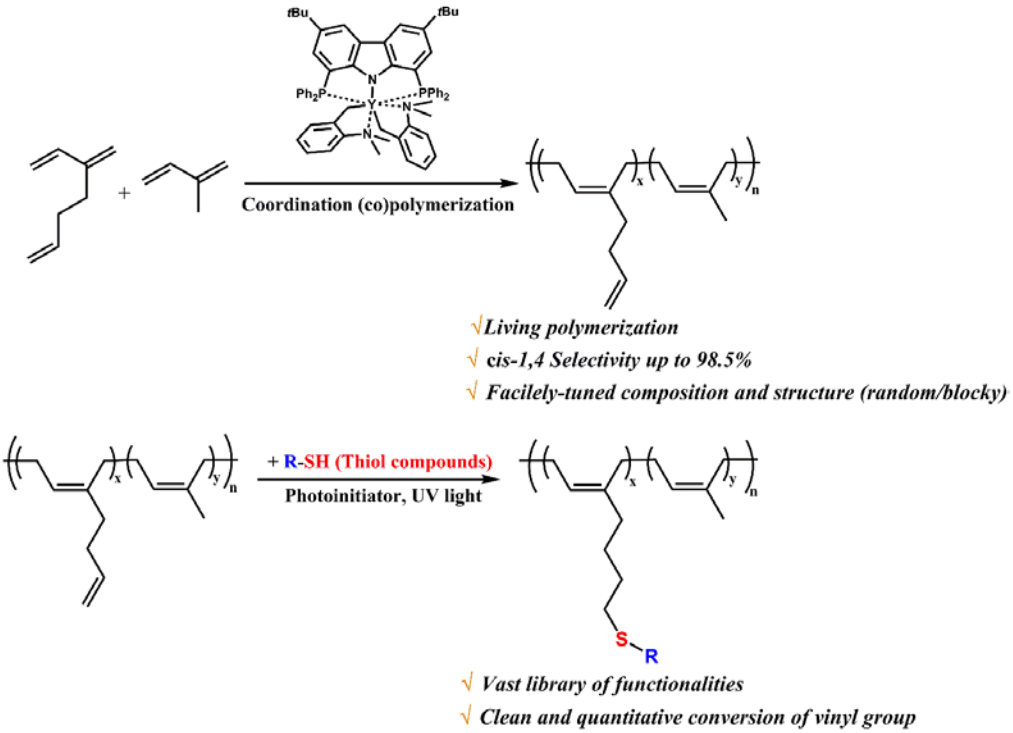
Lei Li, Shihui Li, Dongmei Cui*

MACROMOLECULES, 49(4), 1242-1251, 2016.

功能化是实现高分子材料高性能化的重要途径。将羧基、羟基、烷氧基硅基等极性官能团引入共轭双烯烃聚合物中能显著提高其作为合成橡胶材料与有机、无机填料（例如炭黑或白炭黑）的相容性，得到具有高粘附力、抗撕裂、耐热抗老化等优良性能的轮胎原材料。目前文献中报道的功能化共轭双烯烃聚合物的合成方法有以下两种：直接后功能化，或者与极性单体共聚。第一种方法效率低、副反应多，现在已经很少使用，而第二种方法极性共轭双烯烃单体容易二聚，且容易使高选择性聚合的配位催化剂失活。

借鉴于聚烯烃功能化中的烯烃与含可转化团共聚的方法，我们设计了一种侧臂带双键的共轭双烯烃单体 2-亚甲基-1,6-庚二烯（MHD）。末端双键作为一种常见的非极性基团可以通过硼氢化氧化、硅氢化、巯基-烯反应或 Heck 偶联反应转化为含氮、氧、硅等杂原子的极性基团。我们发现以三齿咔唑基稀土配合物与硼盐组成的催化体系能选择性地催化共轭双键活性聚合，得到高顺-1,4 选择性（98.5%）的侧臂带双键的共轭双烯烃聚合物。得到的聚合物分子量分布较窄，且分子量可控。这种共轭双烯烃聚合物侧臂上的双键能与各种带官能团的巯基小分子定量反应，得到含有羧基、羟基、酯基、烷氧基硅

基等极性基团聚共轭双烯烃材料。



27. Statistically syndioselective coordination (co)polymerization of 4-methylthiostyrene

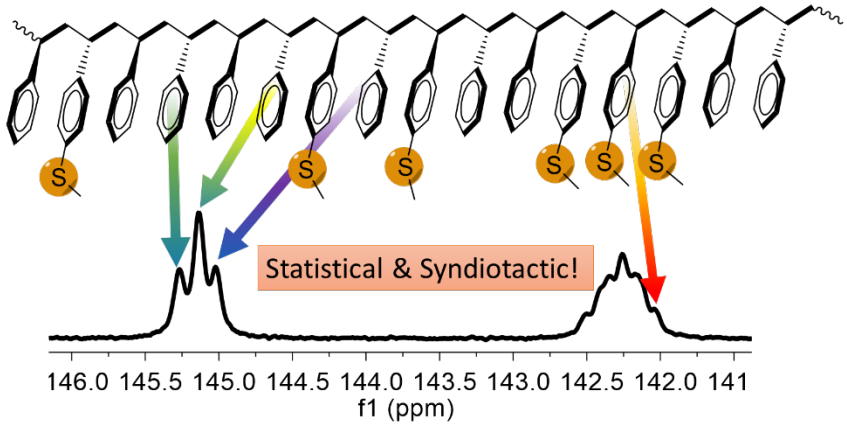
Zichuan Wang, Dongtao Liu, Dongmei Cui*

MACROMOLECULES, 49(3), 781-787, 2016.

间规聚苯乙烯（sPS）作为一种新型的热塑性工程塑料，具有熔点高、结晶速度快、弹性模量高，电性能优良等特点，应用前景广阔。向 sPS 中引入极性基团可有效提高其表面粘附性和对染料、添加剂及其他材料的亲和性。与直接后功能化相比，用含极性取代基的苯乙烯与苯乙烯共聚，即单体修饰法，更有利于得到本体功能化的 sPS，且极性基团的分布和含量可控。然而，通常用于制备 sPS 的前过渡金属催化剂很容易被极性基团毒化，导致聚合可控性下降乃至失活，因此控制功能化苯乙烯均聚物及其与苯乙烯共聚物的分子量、分子量分布，特别是立体规整度是本方向亟需解决的难题。

为了克服上述难题，并实现共聚物序列分布的均匀性，本工作首先使用弱极性的对甲硫基苯乙烯（MTS）作为功能化单体，在茏基吡啶钇双烷基配合物-硼盐-三异丁基铝的催化下，实现了该该单体的高活性(45.1×10^4g molY^{-1}h^{-1})、高间规选择性(rrrr >99%)聚合。所得 MTS 均聚物的分子量与理论分子量相近，最高可高达 17 万，而分子量分布（PDI）在 1.3~1.9 之间，说明该单体对催化剂的毒化作用很小，且聚合可控。在该体系的催化下，MTS 与苯乙烯可以很宽的投料比共聚（MTS 含量在 10%~93%间可调），并且两种单体均

可完全转化。所得聚合物具有立体构型为间规，序列分布为无规的特征。这种结构特征使得共聚物在 ^{13}C-NMR 谱图中 145ppm 处三重峰的相对强度可由投料比计算出。此外，由于共聚物的溶解性较好，其中的甲硫基可以转变为其他基团，为聚合物的进一步功能化打下基础。



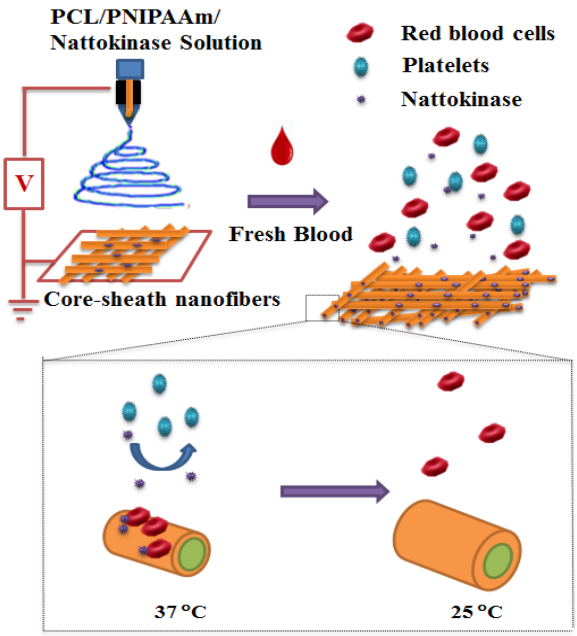
该工作的意义在于提供了一种制备功能化基团分布均匀、含量可控的间规聚苯乙烯方法。

28. A smart core–sheath nanofiber that captures and releases red blood cells from the blood

Qiang Shi*, Jianwen Hou, Chunyu Zhao, Zhirong Xin*, Jing Jin, Chunming Li, Shing-chung Wong, Jinghua Yin

Nanoscale, 8(4), 2022-2029, 2016

红细胞是血液的重要组成部分，具有输送氧气和二氧化碳的功能。红细胞病变导致了人类各种疾病的产生。从全血中捕捉、检测和释放红细胞对于人类健康检测、疾病诊断与治疗具有十分重要的作用。



RBCs capture and release

Nanoscale 8, 2022-2029, 2016.

但血液中存在大量的血细胞，其中血小板具有很强的粘附能力，为了实现从全血中捕捉和释放红细胞，必须满足以下条件：材料不吸附血浆蛋白；不激活血小板；与红细胞发生智能响应性反应。为了实现此目标，我们采用一步静电纺丝方法，制备了具有核壳结构温敏性的聚己内酯（PCL）和聚氮异丙基丙烯酰胺（PNIPAAm）的复合纤维，纤维中包裹抗血小板激活和粘附的纳豆激酶（NK）。

实验结果表明，PCL/PNIPAAm 纺丝过程中，通过自组装效应形成核壳结构的纳米纤维，PNIPAAm 在纤维的外层，使纳米纤维具有温敏性。纳米纤维与血液接触后，会在血液中释放 NK 分子；释放速率主要通过 PCL /PNIPAAm 组成来控制。释放的 NK 抑制血小板激活和粘附。37°C，纳米纤维呈现疏水性，粘附红细胞；25°C，纳米纤维呈现亲水性，释放捕捉的红细胞。释放的红细胞维持了正常形貌和功能。本工作为原位捕捉和释放血细胞提供了平台和工具，为追踪细胞的生理变化和病变检测提供了先进技术。

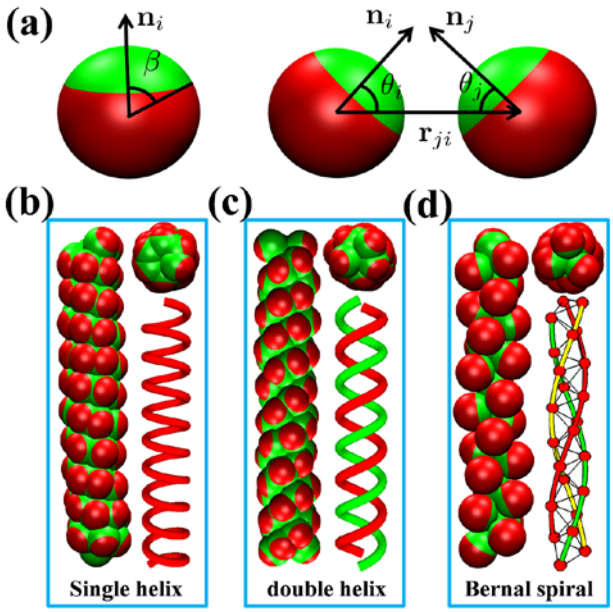
29. Supracolloidal helices from soft Janus particles by tuning the particle softness

Qingzhi Zou, Zhanwei Li*, Zhongyuan Lu, Zhaoyan Sun*

NANOSCALE, 8(7), 4070-4076, 2016.

螺旋结构在自然界中普遍存在，其在光电器件、手性催化、以及手性识别等领域具

有重要的应用前景。随着材料合成制备技术的飞速发展，科学家已经可以成功制备多种具有各向异性表面特性的胶体粒子，这为螺旋结构的组装提供了新的构筑单元。然而，目前大多数文献报道的螺旋结构是通过复杂的多“补丁”胶体粒子（multi-patch particles）组装获得，而在实验中制备这些复杂的构筑单元往往存在很大的难度。因此，如何利用简单的单“补丁”两面神胶体粒子（single-patch Janus particles）组装得到不同的螺旋结构是一项非常重要且富有挑战性的研究工作。



NANOSCALE，8(7), 4070-4076, 2016

在本研究中，我们采用一个能够有效地反映单“补丁”胶体粒子可变形性和各向异性特性的软两面神胶体粒子模型（如图 a 所示），通过改变模型中的相互作用参数，可以有效调控软两面神胶体粒子的弹性模量，即软胶体粒子的软硬度。这种软两面神胶体粒子可以通过实验中制备不同的两面神胶束、两面神凝胶微粒以及两面神树枝状聚合物等来实现，同时，其软硬度也可以通过改变胶体粒子的交联度、接枝密度、支化数目以及径向支化度等因素进行调节。利用该模拟模型，我们系统地研究了粒子硬度对双亲性的两面神胶体粒子自组装行为的影响。

研究结果表明，当粒子的弹性模量较小时，软两面神胶体粒子能够组装形成单螺旋和双螺旋结构（如图 1b 和 c 所示）；随着粒子的弹性模量不断增加，这类两面神胶体粒子可以组装形成 Bernal 三螺旋结构，这与 Granick 等人的实验结果一致（如图 1d 所示）。我们的模拟研究证实了通过改变单补丁粒子的软硬度即可获得不同的螺旋结构，为实验手段制备各种不同的螺旋结构提供了一定的理论参考。

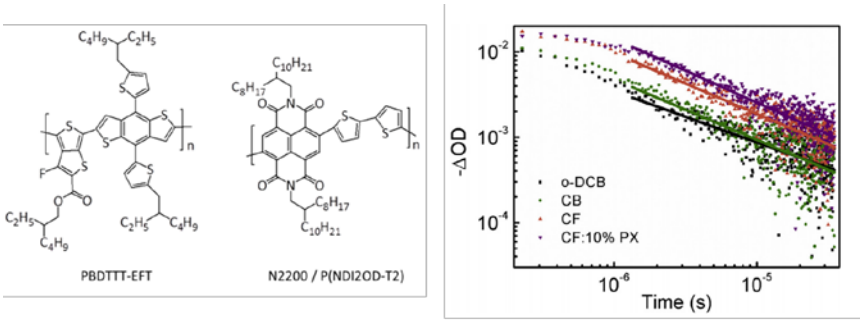
30. **Morphology-dependent charge recombination through localized states in polymer/polymer blend solar cells**

Qingqing Yang, Chi Yan, Jiang Wu, Xiaoqin Zhang, Yingying Fu, Zhiyuan Xie*

Organic Electronics, 33, 55-61, 2016

随着聚合物电子受体材料的不断开发和器件结构的优化，全聚合物光伏电池的能量转换效率已超过 8%。然而由于全聚合物体系中聚合物给受体柔性侧链的相互缠结，造成全聚合物体系无序度较高，相行为较为复杂，共混薄膜的结晶受到抑制，给/受体材料不能形成清晰的界面，因此全聚合物太阳能电池体系存在严重的电荷复合。研究体异质结全聚合物光伏电池体系中的电荷复合过程对理解电荷的损失机制以及进一步提高全聚合物太阳能电池体系的能量转换效率至关重要。

基于苝二酰亚胺的共轭聚合物 N2200 是一种高电子迁移率的电子受体材料，我们以 PBDTT-EFT 作为电子给体材料，N2200 作为电子受体，研究了不同溶剂加工 PBDTT-EFT:N2200 共混薄膜对长寿命极化子复合及相应光伏器件性能的影响。材料分子结构与共混薄膜的瞬态吸收衰减动力学如下图。



Chemical structures of the polymers and the transient absorption decay of ground bleach signal.

通过定域态的电荷复合是无序体系中普遍存在的电荷复合方式。浅定域态中的电荷可以在热辅助下脱离定域态，而深定域态则成为电荷陷阱。薄膜中光生极化子的衰减曲线服从幂率规则，$\Delta OD \propto t^{-\alpha}$。结果表明，利用邻二氯苯、氯苯、氯仿、氯仿和对二甲苯的混合溶剂制备的薄膜 α 值依次升高，这表明薄膜的有序程度依次增加，由薄膜中分子链排列以及构象造成的深陷阱态依次减少。由于深陷阱态的减少，相应溶剂制备的器件中，极化子更容易在热激发下从定域态中脱离，陷阱辅助复合受到抑制，因此器件的能量转换效率从 4.45%提升至 5.37%。所以，在无序度较高的全聚合物太阳能电池体系中，提高共混薄膜的有序度，可以有效改善薄膜中陷阱态的分布，降低深陷阱密度，使得极

化子在热辅助下易于脱离陷阱，陷阱辅助电荷复合受到抑制，器件的能量转换效率得到提高。

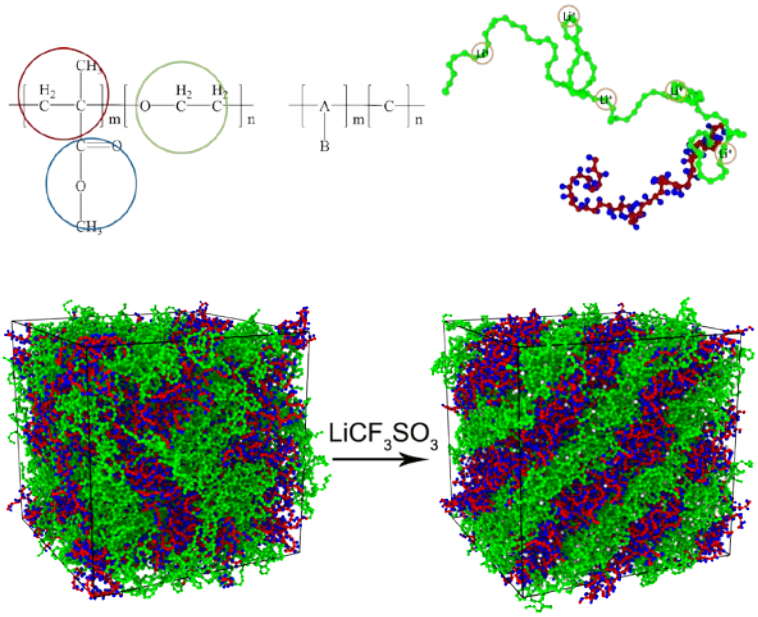
31. Hybrid particle-field molecular dynamics simulation for polyelectrolyte systems

Youliang Zhu, Zhongyuan Lu, Giuseppe Milano, Anchang Shi, Zhaoyan Sun*

PHYS CHEM CHEM PHYS, 18(14), 9799-9808, 2016.

利用分子动力学模拟研究聚电解质微观结构和性质是一件非常困难的事情。其困难主要来自两个方面：一是在分子动力学中，对于静电相互作用的计算非常耗时，通常同样大小的体系，带有电荷体系的模拟计算速度只有不带电荷体系的 10%-20%。另一个是长链的高分子体系本身松弛就非常缓慢，且松弛时间和链长的三次方呈正比。综上所述，利用分子动力学很难研究长链的聚电解质分子体系，尤其是聚电解质本体。

粒子-场方法结合了粒子模型和场的描述，是研究长链高分子体系组装结构和相行为的有力工具。然而最初的粒子-场方法没有考虑带电分子的静电相互作用。我们基于已有的粒子-场方法，发展了描述静电相互作用的静电场模型。并且我们利用 GPU 处理器对于该方法进行加速运算，使得对于聚电解质分子的模拟能力提高了两个尺度，使得我们可以研究各种聚电解质体系的结构和性质。该方法已经拿得到了有效验证 (如下图所示)。



PHYS CHEM CHEM PHYS, 18(14), 9799-9808, **2016**

32. Highly cis-1,4-selective coordination polymerization of polar 2-(4-methoxyphenyl)-1,3-butadiene and copolymerization with isoprene using a beta-diketiminato yttrium bis(alkyl) complex

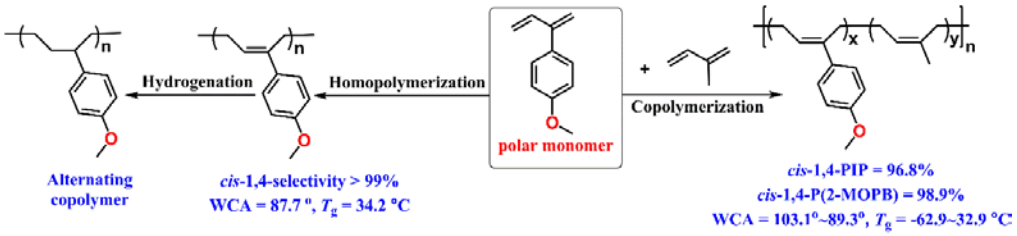
Changguang Yao, Na Liu, Shiyu Long, Chunji Wu*, Dongmei Cui*

POLYM CHEM-UK, 7(6), 1264-1270, 2016.

众所周知，在聚烯烃骨架上引入极性基团对改善聚烯烃的粘附性、印染性、相容性以及透气性方面有着重要的作用。在过去的 60 多年里，聚 α-烯烃和聚苯乙烯改性已经取得了较大进展。但是，基于聚共轭双烯烃改性的研究却少之又少。迄今为止，尽管有一些关于 2 位含硅基、氰基、酯基以及氨基等取代基的丁二烯单体的合成和聚合的报道，但聚合方法仅限于自由基聚合和阴离子聚合，它们在双烯烃选择性聚合方面都表现得无能为力。因此，要制备高选择性的功能化聚双烯烃，还得采用配位聚合手段。但由于过渡金属催化剂对氧、氮以及卤素等杂原子的耐受能力有限，往往容易造成催化剂中毒而失活。所以选择合适的催化剂，既要避免催化剂失活又能获得高选择性的功能化聚共轭双烯烃仍然是配位聚合领域极具挑战的研究课题。

本文利用制备简单的 β-双亚胺钇催化剂催化 2-(4-甲氧基苯基)-1,3-丁二烯(2-MOPB)聚合，首次获得了水接触角为 87.7°，玻璃化转变温度为 34.2℃的高顺式（>99 %）亲水性聚合物 P(2-MOPB)。同时研究了该催化体系催化 2-MOPB 与异戊二烯的共聚反应。随着单体的投料比[2-MOPB]/[IP]的增加，2-MOPB 的插入率从 8.2 mol%增加到 88.5 mol%，所得共聚物的水接触角从 103.1°减小到 89.3°，这说明通过引入含有极性基团的共聚单体可以改善聚异戊二烯的极性。通过对共聚物进行核磁共振归属发现，共聚物中 2-MOPB 单元和 IP 单元仍然保持高顺-1,4 结构。

这项研究利用配位聚合手段实现了异戊二烯和极性功能化共轭双烯烃单体的共聚合，进而实现了异戊橡胶的改性。具体过程如图所示：



33. Synthesis and AIE properties of PEG-PLA-PMPC based triblock amphiphilic

biodegradable polymers

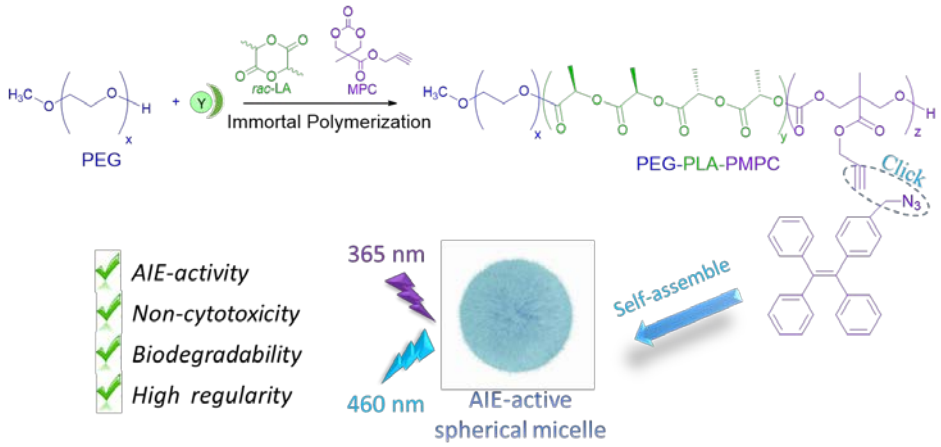
Chuanyang Li, Xinli Liu, Shasha He, Yubin Huang, Dongmei Cui*

POLYM CHEM-UK, 7(5), 1121-1128, 2016.

与传统荧光材料相比，具有聚集诱导发光（AIE）效应的材料因其独特的聚集态荧光现象而被广泛研究。然而，AIE 荧光团一般都为有机小分子，这使得其在材料领域的运用受到了一定限制。为了解决这一问题，人们发现将 AIE 基团引入聚合物当中，可以有效的解决其在材料中的迁移问题，并使其具有良好的热性能和机械性能。此外，通过调节聚合物基底的结构、形貌及功能化可以拓展 AIE 分子的应用范围，提高荧光传感灵敏度并赋予其刺激-响应等特殊功能。因此，这种具有 AIE 效应的聚合物被广泛地用于细胞追踪与成像，爆炸物检测和溶剂传感器等领域。到目前为止，合成 AIE 聚合物的主要策略包括：（1）含有双键和叁键 AIE 单体的阴离子及自由基聚合；（2）AIE 单体间的交叉偶联聚合。但通过这些方法合成的聚合物通常都不具有可降解性和生物相容性，这也限制了 AIE 聚合物在生物医药领域的应用。

聚乳酸是现在最重要的人工合成的生物材料之一，具有生物可降解性，生物相容性，低毒性等特点，被广泛用于药物载体和组织工程支架等领域，是生物相容 AIE 材料聚合物基质的理想选择。然而，PLA 具有疏水性，其单体也很难进行功能化。在实际应用中，往往需要在 PLA 中引入亲水性的聚乙二醇（PEG）链段和功能化的聚碳酸酯（PMPC）链段。

通过原位逐步投料的方法，在烷基钇配合物的催化下，使用单羟基 PEG 为链转移剂，我们合成了 PEG-*b*-PLA-*b*-PMPC 三嵌段共聚物。与传统的辛酸亚锡和二乙基锌体系相比，该体系具有具有绝佳的催化效率、立体选择性和分子量可控性。通过叠氮功能化四苯乙烯与聚合物中炔基的点击化学反应，AIE 荧光团被成功引入聚合物中。该聚合物可以在水中自组装形成均匀的胶束并显示出强烈的 AIE 效应和很低的细胞毒性，有望广泛地运用于细胞成像及生物传感器等领域。



34. Critical concentration and scaling exponents of one soluble polyimide-from dilute to semidilute entangled solutions

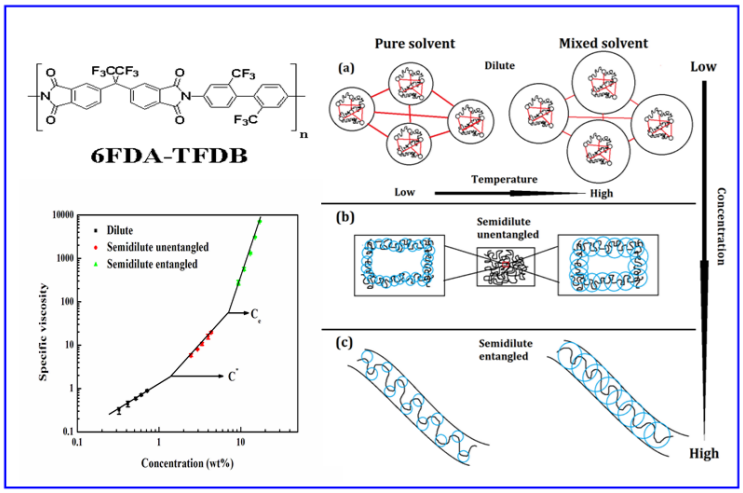
Ensong Zhang, Xueming Dai, Zhixin Dong, Xuepeng Qiu*, Xiangling Ji*

POLYMER, 84, 275-285, 2016.

聚酰亚胺是一种先进高分子材料，可制成树脂、薄膜、橡胶、泡沫等多种形式，广泛应用于微电子、航空航天等多个领域。然而，绝大部分聚酰亚胺材料不溶于常用有机溶剂，这限制了聚酰亚胺材料的理论研究和实际应用。

通常采用以下三种方法提高聚酰亚胺的溶解性：（1）在芳香环链间引入-CH_2，-O-集团来破坏苯环间的共轭作用，同时提高链柔顺性。（2）主链上引入大体积侧基（-CH_3，-CF_3）破坏芳香环间 π-π 堆积效应，提高聚酰亚胺与溶剂分子间相互作用。（3）链内引入强吸电子集团来提高聚酰亚胺极性，进而提高聚酰亚胺与溶剂分子间相互作用。为有效地研究可溶性聚酰亚胺的溶液特性并指导可溶性聚酰亚胺的实际应用，姬相玲课题组通过选择合适的二酐二胺单体，合成了能在 DMF，DMAc，NMP 等常见有机溶剂中溶解良好的低介电常数、高透光率型聚酰亚胺。并基于标度理论，建立不同浓度区间下增比黏度 η_{sp} 与浓度之间的标度关系并求得相应临界浓度和标度指数。实验发现不同浓度区间下标度指数均高于理论值。通过调节不同因素（温度，化学结构，分子量分布，溶剂等），证实由二酐分子间偶极相互作用是导致标度指数高于理论值的主要因素。通过对理论模型进行修正，可以对以上结果进行很好的解释。

上述研究结果将对溶液加工，如涂膜、纺丝等具有重要的参考价值。



POLYMER, 84, 275-285, 2016.

35. The molecular regioregularity induced morphological evolution of polymer blend thin films

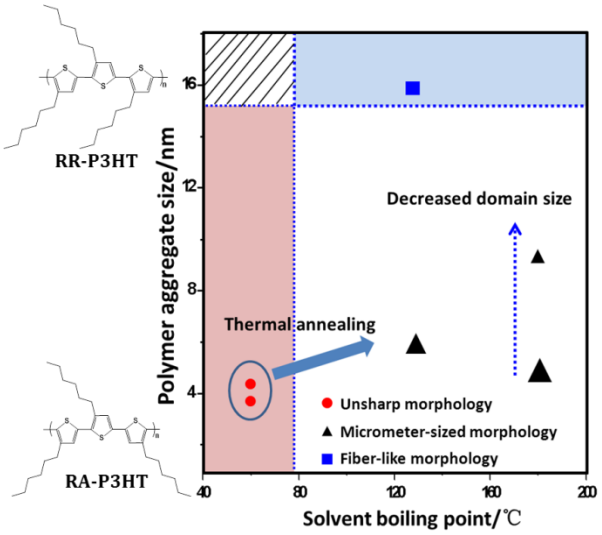
Ke Zhou, Jiangang Liu, Rui Zhang, Qiaoqiao Zhao, Xinxiu Cao, Xinhong Yu, Rubo Xing, Yanchun Han*

POLYMER, 86, 105-112, 2016.

聚合物共混体系的相分离形貌对器件性能具有决定性的作用。其共混薄膜可采用刮涂、打印、旋涂等溶液加工的方法来制备，并且相分离形貌受到多种因素的影响，包括溶剂选择、添加剂、共混比例、后处理等。聚合物的分子规整度同样对共混薄膜的相分离形貌具有决定性作用。高规整度聚合物体系具有良好的结晶性，有利于载流子传输过程。然而，在相分离过程中，高规整度聚合物的强结晶性有可能导致薄膜相区尺寸增大，不利于自由电荷的产生。因此，理解不同规整度聚合物共混体系的相分离过程及形貌演化过程对构建理想的电池形貌具有非常重要的意义。

本工作研究了分子规整度对 P3HT/PF12TBT 共混体系薄膜形貌的影响。当采用良溶剂氯仿（CF）和邻二氯苯（oDCB）制备薄膜时，高规整度和低规整度薄膜呈现出相似的相分离形貌。其中，CF 薄膜均都是平整的薄膜，无明显的形貌，而 oDCB 薄膜都形成大尺寸的相分离形貌，并且由于 RA-P3HT 分子的扩散能力强，其共混薄膜的相区尺寸大于 RR-P3HT/PF12TBT 薄膜的相区尺寸。此外，通过对 CF 共混薄膜进行热退火，我们发现 RR-P3HT/PF12TBT 薄膜没有明显的形貌变化，而在 RA-P3HT/PF12TBT 薄膜中，由于较强的分子扩散作用，出现大尺寸的相分离形貌。当采用边缘性溶剂二甲苯（XY）制备溶液时，RR-P3HT 由于存在 π-π 相互作用而在溶液中形成聚集体，导致其流体力学

半径（Rh）是 RA-P3HT 分子的三倍。在成膜之后，不同比例的 RA-P3HT/PF12TBT 薄膜通过旋节分解机理形成双连续和孤岛状的相分离形貌。在 RR-P3HT/PF12TBT 薄膜中，当 RR-P3HT 的含量超过 10%后，溶液中形成的聚集体继续生长，导致薄膜出现纤维状的相分离形貌。



36. Immortal ring-opening polymerization of rac-lactide using polymeric alcohol as initiator to prepare graft copolymer

Na Liu, Bo Liu, Changguang Yao, Dongmei Cui*

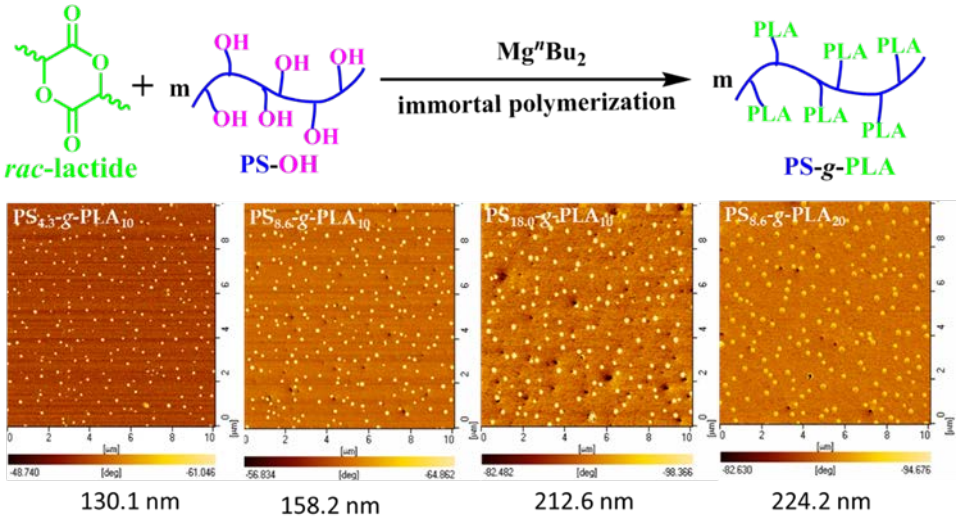
POLYMERS-BASEL, 8(1), 17, 2016.

当今社会对高分子聚合物的需求不断增长，但由于熔体粘度高，加工性能就成为对聚合物的主要要求。接枝共聚物是由聚合物主链和多个通过共价键与其相连的支链组成，其接枝结构降低了聚合物的熔体粘度，对改善聚合物材料的物理机械性能和加工性能十分重要。根据 Eruhimovich 的理论，接枝共聚物可能比嵌段共聚物具有更好的相分离能力。由于接枝共聚物是一种侧链接枝密度和接枝长度易于调节的很重要的可自组装的聚合物材料，利用其自组装得到不同尺寸的纳米球或纳米孔的方法吸引了越来越多研究者的兴趣。

接枝共聚物常用的合成方法主要有：接入接枝（Graft from）、接出接枝（Graft onto）及大分子单体（Macromonomer），接入接枝与其他活性/可控自由基聚合联合使用是制备接枝共聚物最常用的一种方法。由于配位聚合通常是非活性没有功能化基团作为活性接枝点，故环酯类单体的开环配位聚合和接入接枝方法的联用制备接枝共聚物鲜有报道。

PLA 是一类具有生物相容性和生物可降解性的材料，并且单体可通过农作物发酵合成，是一种理想的环境友好材料。迄今为止，高效合成 PLA 的策略毫无疑问是 Inoue 小组于 1985 年提出的“不死聚合”。“不死聚合”是一种新的活性聚合方法，这种聚合方法不仅可以精确控制聚合物的分子量、分子量分布，提高催化剂的效率，并且可以得到以羟基和链转移剂烷氧基基团封端的聚合物，从而可以合成具有特殊结构的聚丙交酯。

本论文利用可逆加成断裂链转移聚合(RAFT)的方法合成了一系列由苯乙烯和羟基苯乙烯（St-OH）不同组成的聚醇（PS-OH）,研究了在该聚醇作链转移剂，二丁基镁作催化剂时催化外消旋丙交酯“不死聚合”，合成了一系列不同接枝长度和接枝密度的聚苯乙烯-*g*-聚丙交酯共聚物。对共聚物进行热退火处理形成了不同尺寸的纳米微球（直径从 130.1nm 到 224.2nm），刻蚀掉侧链 PLA 后形成了不同尺寸的纳米孔。

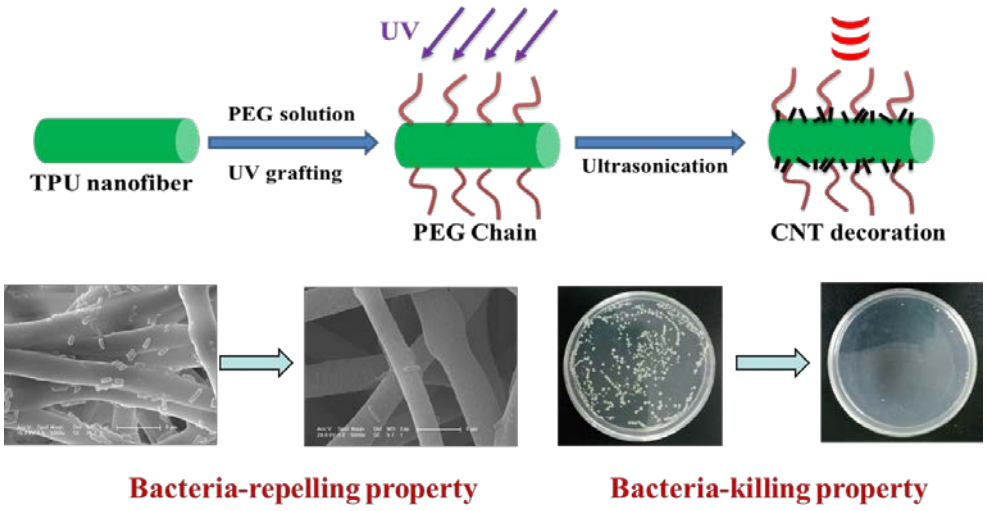


37. Effect of polyethylene glycol on the antibacterial properties of polyurethane/carbon nanotube electrospun nanofibers

Hengchong Shi, Haiyu Liu, Shifang Luan*, Dean Shi*, Shunjie Yan, Chunmei Liu, Robert K. Y. Li, Jinghua Yin*

RSC ADV, 6(23), 19238-19244, 2016.

医疗器械在介（植）入体内后，在其表面滋生细菌是引发院内感染的最主要原因，给病患带来重大的经济损失，甚至危及生命安全。细菌首先在材料/器械表面粘附，进而形成生物膜，生物被膜一旦形成，会引起细菌持续性感染。为了赋予材料表面抗菌性能，有针对性地进行抗菌表面的构建，其策略主要为：抗细菌粘附策略、杀菌策略、抗细菌粘附-杀菌（抗-杀）结合策略。



我们首先通过紫外引发将 PEG 接枝 TPU 电纺丝膜表面，接着利用超声辅助诱导碳纳米管（CNT）负载到 TPU-g-PEG 表面，接枝 PEG 不仅能降低细菌粘附数量，还能降低 CNT 杀菌过程，带来的毒副作用；采用超声辅助将 CNT 原位负载到 TPU 表面，此方法简单、快捷。制备出的 TPU-g-PEG/CNT 膜表现出良好血液相容性，包括抗红细胞粘附、较低的溶血率等。重要的是此功能膜由于负载的 PEG（抗细菌粘附功能）和 CNT（杀菌功能）而具有优异的抗菌性能。制备的功能膜在医用敷料上有潜在的应用。

38. Multifunctional single-drug loaded nanoparticles for enhanced cancer treatment with low toxicity in vivo

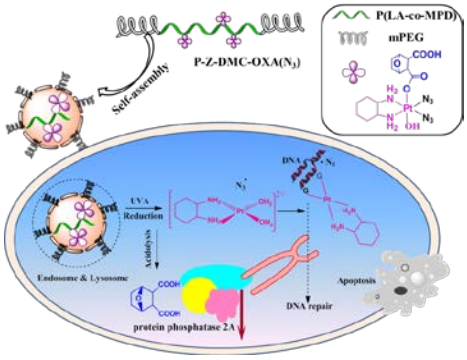
Yuwei Cong, Zigui Wang, Shasha He, Dongfang Zhou*, Jizhen Li, Zhigang Xie, Xuesi Chen, Xiabin Jing, Yubin Huang

RSC ADV, 6(24), 20366-20373, 2016.

二价铂药在临床上用于治疗一半以上的癌症，然而其应用受到获得耐药性和毒副作用的极大地限制。作为二价铂药的前药，八面体的四价铂药表现出更低的毒性。四价铂药能够在特定的条件刺激下，释放出有生物活性的二价形式。这些刺激可以是细胞内的还原环境如谷胱甘肽和抗坏血酸，也可以是更为可控的外部光刺激。

去甲基斑蝥素，作为蛋白磷酸酶（PP2A）抑制剂，可以有效的逆转铂类药物的耐药性。因此，我们首先将化疗药物去甲基斑蝥素修饰到光敏性四价铂药的轴向位置形成一个多功能单一药物。其次，进一步将此多功能单一药物键合到两亲性高分子的疏水侧链上，其自组装成纳米颗粒并通过内吞作用进入癌细胞。在紫外光和内涵体/溶酶体内酸性刺激下，该纳米颗粒可实现两种治疗方式（化学治疗和光辐射治疗），三种药物（铂，去

甲基斑蝥素，叠氮自由基）的协同作用，大大增强了肿瘤抑制效果。其进入细胞和发挥抗癌作用的机理如图所示：



RSC Adv.,2016,6,20366

这样一种多功能单一药物纳米颗粒体系，大大延长了药物在血液系统中的循环时间。相比二价铂药，其在增强肿瘤抑制效果的同时，还能够降低肝脏和肾脏毒性，并延长实验动物小鼠的生存周期。

该多功能单一药物纳米颗粒能够在黑暗条件下保持稳定，易于保存，方便使用，大大丰富了基于铂类药物的癌症治疗方式，提高了铂类药物应用的有效性和安全性，具有很好的临床应用前景。

39. Efficient polymer solar cells employing pure ZnO cathode interlayers without thickness-dependent and light-soaking effect and negligible electrode selection

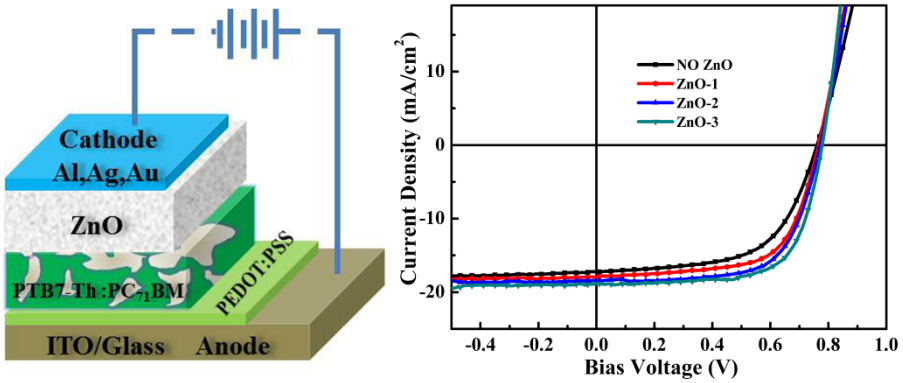
Jiantai Wang, Xiaoqin Zhang, Qingqing Yang, Chi Yan, Yingying Fu, Baohua Zhang, Zhiyuan Xie*

RSC ADV, 6(31), 25744-25750, 2016.

ZnO 作为一种可以溶液加工的阴极界面材料，由于制备方法简单，成本低廉，最有望应用于聚合物太阳能电池的产业化制备中。而 ZnO 作为阴极界面层时通常有 light-soaking 现象和膜厚依赖性，限制了 ZnO 的实际应用。同时，作为最常用的阴极金属电极 Al，由于易于被氧化和不能溶液法加工，不能应用在全印刷电池中。

目前研究中经常采用 ZnO 与共轭聚电解质、单分子自组装层、富勒烯衍生物掺杂后处理或者钝化的方式来抑制 ZnO 的缺陷，这些方法可以显著提升 ZnO 作为界面层的器件效率，但是掺杂由于过程的复杂性和精细程度，在实际应用中不具有推广性。针对上述问题，我们发展了一种简单的方法制备 ZnO 解决上述问题：通过升高合成 ZnO 的反应温度，降低了 ZnO 的缺陷态浓度，制备出高导电性的 ZnO 纳米粒子。该方法具有合

成方法简单、可低温溶液制备等优点。制备的 ZnO 纳米粒子尺寸在 7 nm 左右，适合溶液加工并可形成连续平整的薄膜。而且制备出的 ZnO 应用在聚合物光伏器件中不具有 light-soaking 现象，膜厚依赖性和金属电极的功函选择性，是一种理想阴极界面层。



我们将合成的可溶液加工的 ZnO 作为阴极界面层应用在 PTB7-Th:$PC_{71}BM$ 体系的正置器件结构中，相较于无 ZnO 界面层的器件，ZnO 的加入可以显著提高器件的能量转换效率。同时在有 ZnO 作为界面层的实验中，随着合成 ZnO 的反应温度提升，器件的短路电流 Jsc 从 17.94mA/cm^2 增加到 18.85mA/cm^2，填充因子 FF 也从 64.32%增加到 68.26%，效率从 8.89%增加到 10.04%，而 10.04%是目前该光伏体系正置单结器件的最高效率之一。基于优化 ZnO 界面层的器件，载流子在界面处的复合显著被抑制，优化之后的 ZnO 不具有 light-soaking 现象和膜厚敏感性。并以 Ag 及 Au 作为阴极电极制备了光伏器件，最高能量转换效率分别到 9.82%和 8.94%。优化之后的 ZnO 是一种理想的阴极界面层，具有广阔的实际应用前景。

40. Star-shaped triazatruxene derivatives for rapid fluorescence fiber-optic detection of nitroaromatic explosive vapors

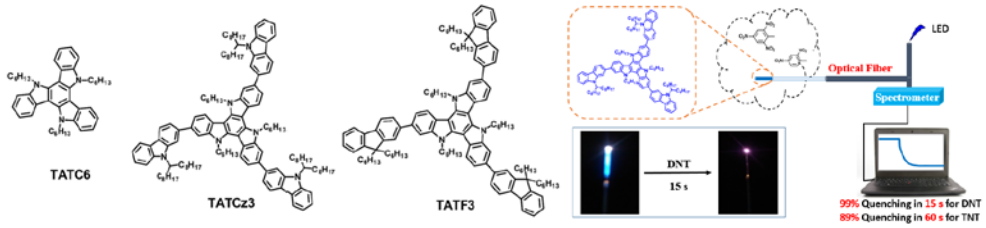
Yuxiang Xu, Xiaofu Wu, Yonghong Chen, Hao Hang, Hui Tong*, Lixiang Wang*

RSC ADV, 6(38), 31915-31918, 2016.

快速检测二硝基甲苯（DNT）、三硝基甲苯（TNT）等硝基芳香爆炸物在地雷探测、安保、污染监测等领域非常重要。常用检测方法如离子迁移色谱、气质联用、表面增强拉曼光谱等方法通常受限于仪器体积庞大、测试方法复杂、成本高等。基于光诱导电子转移（PET）的荧光淬灭方法灵敏度高、仪器便于小型化、可实现远程检测爆炸物。荧光团给电子能力增强、平面性更好，有利于从荧光团到硝基芳香爆炸物的 PET 过程。三聚吲哚（TAT）可看作三个咔唑共用一个苯环形成的强给电子的近平面分子，其在液晶材料、空穴传输材料、电致发光材料等领域的应用得到了广泛的研究。然而其在爆炸物

传感上的应用则少有研究。

本工作合成了三种基于三聚吲哚的星型小分子，其中外围连接三个芴单元 TATF3 和三个咔唑单元的 TATCz3 在溶液中拥有 49.8%和 71.4%的荧光量子产率。溶液中，三个小分子的荧光均可以被硝基芳香爆炸物有效淬灭，并且其 LUMO 能级越高，荧光被 TNT 淬灭的 K_{sv} 常数越大。TATCz3 和 TATF3 旋膜可以得到均匀的薄膜，并且其玻璃基底薄膜荧光可以被爆炸物蒸气快速淬灭：暴露到饱和 TNT 蒸气后，TATCz3 薄膜的荧光 1 min 内被淬灭 73%，与文献报道的最好结果相当。



光纤传感可以实现远程快速检测爆炸物蒸气。将 TATCz3 蘸涂到光纤探头表面，其薄膜的荧光可以被爆炸物蒸气更快速的淬灭：暴露到饱和 DNT 蒸气，薄膜荧光 15 s 内被淬灭 99%；而暴露到饱和 TNT 蒸气，薄膜荧光 1 min 内被淬灭 89%。被 DNT 淬灭的荧光，通过电吹风加热吹拂，即可恢复并再次用于爆炸物蒸气检测。并且该光纤传感器对常见干扰物蒸气具有良好的选择性。基于三聚吲哚的星型小分子 TATCz3 作为荧光传感材料的光纤传感器具备高灵敏度、快速检测爆炸物蒸气的能力，有望实现爆炸物检测实际应用。

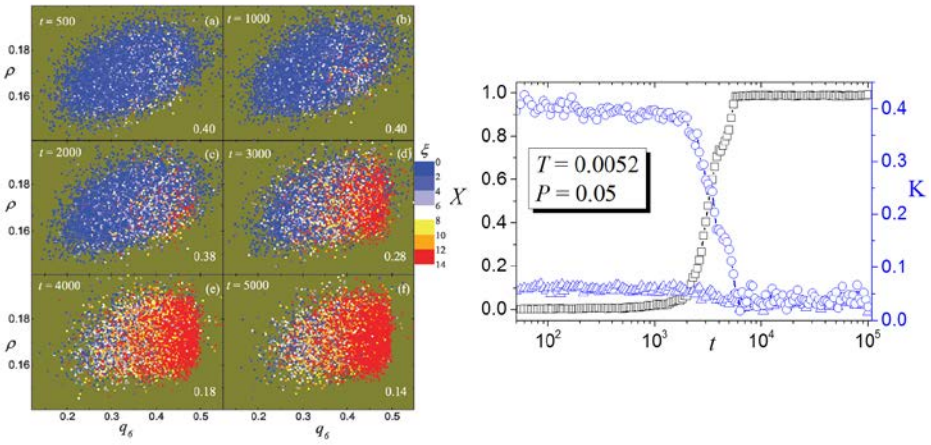
41. The relationship between local density and bond-orientational order during crystallization of the Gaussian core model

Yanwei Li, Zhaoyan Sun*

SOFT MATTER, 12(7), 2009-2016, 2016.

结晶成核过程是凝聚态物理最具挑战性的课题之一，也是材料领域的难题之一。经典成核理论认为结晶成核源于体系的热波动，成核发生的区域是随机的，这一理论为我们描述了从亚稳流体到晶体的一步成核模式。然而，近年来的研究发现结晶成核模式可能更为复杂，亚稳态流体的某个区域可能首先转变为局域密度较高的前驱体，也有可能先转变为局域有序度较高的前驱体，而后，晶核产生于这些前驱体中。因此，到底是密度还是有序度主导了结晶成核过程一直是长期以来争论不休的焦点问题。

为了明晰结晶成核的机理，孙昭艳课题组采用分子动力学的模拟方法研究了软球体系均相结晶成核的过程，探索了成核过程中局域密度和局域有序度发挥的作用及二者的关系。结果表明晶核总是出现在有序度较高的区域，这意味着有序度主导了结晶成核过程。另外，有序度和密度的关系依赖于体系的结晶分数，二者在体系处于亚稳流体状态时有明显的关联性，而随着晶核的长大二者关联性逐渐减弱，当结晶完成时，二者的关联性消失。这一结果加深了人们对结晶成核机理的认识，明确了结晶成核中密度和有序的关系。



Soft Matter, 12, 2009, 2016

42. A versatile model for soft patchy particles with various patch arrangements

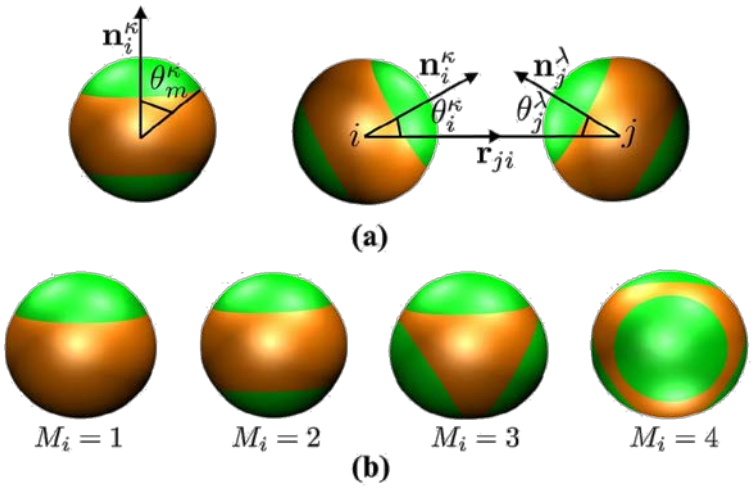
Zhanwei Li, Youliang Zhu, Zhongyuan Lu, Zhaoyan Sun*

SOFT MATTER, 12(3), 741-749, 2016.

如何合理设计并组装得到具有特殊功能的纳米结构始终是材料科学的核心目标之一。具有各向异性表面特性的“补丁”胶体粒子（patchy particle）的出现为材料科学领域带来了一场令人难以置信的革命。“补丁”胶体粒子可以简单地分为硬“补丁”胶体粒子和软“补丁”胶体粒子。由于能够发生部分形变和重叠，软“补丁”胶体粒子能够聚集形成一些利用硬“补丁”胶体粒子无法获得的新颖纳米结构。因此，发展并利用计算机模拟方法，研究软“补丁”胶体粒子的结构聚集行为及本质是一项可行且非常具有挑战性的工作。

针对不同类型的软“补丁”胶体粒子体系，孙昭艳课题组发展了一种既简单有效又能够描述其软形变及各向异性本质的、普适性的模拟模型及方法。在他们的软“补丁”胶体粒子模型中，“补丁”的个数、大小、方向以及排列方式都是任意可调的。同时，为了提高软“补丁”胶体粒子模型的计算效率，孙昭艳课题组对相关的模拟算法进行了 GPU 加

速。通过模拟一些典型的软“补丁”胶体粒子的聚集行为，进一步验证了该模型的正确性及有效性。因此，该模型能够在更大的时空尺度上模拟各种软“补丁”胶体粒子的聚集行为。他们的工作将为研究软“补丁”胶体粒子聚集态结构的形成规律提供一套切实可行的模拟方案，同时为设计和开发新型功能材料提供一定的理论帮助。



Soft Matter, 2016, 12, 741-749.

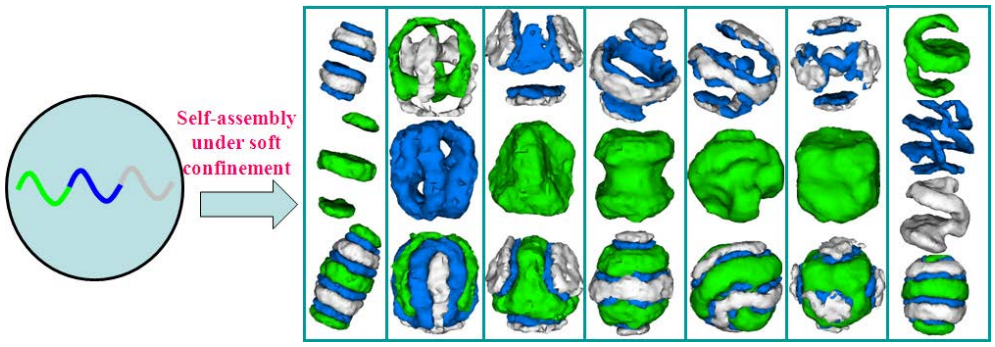
43. Self-assembly of ABC triblock copolymers under 3D soft confinement: a Monte Carlo study

Nan Yan, Yutian Zhu*, Wei Jiang

SOFT MATTER, 12(3), 965-972, 2016.

将嵌段共聚物引入受限空间内进行自组装，由于受限效应与模板效应，嵌段共聚物可以自组装形成一些开放体现不能获得的新颖组装结构。另一方面，ABC 型三嵌段共聚物具有复杂拓扑结构，其在开放溶液体系可以自发组装形成众多新颖胶束结构，然而 ABC 嵌段共聚物在三维软受限内的组装行为研究较少，对其认识非常有限。

在本工作中，我们通过 Monte Carlo 计算机模拟方法系统研究了 ABC 型三嵌段共聚物在三维软受限条件下的自组装行为。计算机模拟除了获得了常见的蚕蛹状和花蕾状的纳米结构之外，还得到了一些独特的自组装形貌，如笼状结构、金字塔结构、螺旋结构和立方体结构等新颖的组装结构，并且从分子水平揭示了这些典型组装体的形成机理。此外，我们系统地研究了溶剂性质、嵌段之间不相容性、嵌段共聚物对称性等因素对组装结构的形貌演变规律，为实验上开展三嵌段共聚物在三维软受限下自组装提供了理论依据。



Soft Matter, 12(3),965-972,2016

44. Highly conductive PEDOT:PSS transparent electrode prepared by a post-spin-rinsing method for efficient ITO-free polymer solar cells

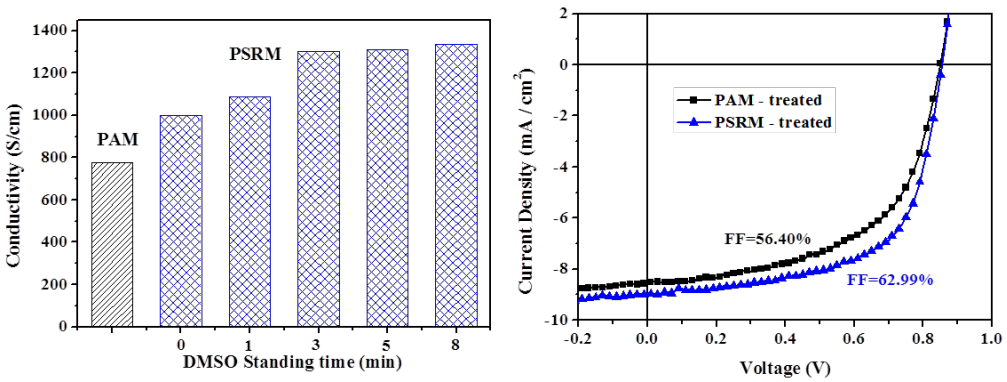
Xiaoqin Zhang, Jiang Wu, Jiantai Wang, Jun Zhang, Qingqing Yang, Yingying Fu, Zhiyuan Xie*

SOL ENERG MAT SOL C, 144, 143-149, 2016.

目前有机光伏电池电极材料主要以 ITO 为主，它具有很高的导电性（10–20Ωsq-1）和透射率（>80%），广泛应用于有机光电器件中。但是金属铟储量有限，价格波动大,弯曲应力下易断裂，电阻增大，不适用于柔性基底，而且需在高真空和高温下磁控溅射，制备工艺复杂。而有机光伏电池的最终目的是用 Roll-to-Roll 方法制备低价可弯曲的大面积电池来光伏发电，所以寻找一种 ITO 的替代物用于下一代光伏电池和显示器中显得迫在眉睫。

其中导电聚合物 PEDOT:PSS 由于其弯折性和溶液加工性,是透明电极的一种很有前途的材料，在可见光区具有很高的透明度。PEDOT:PSS 的导电性主要取决于 PEDOT 和 PSS 的比例，一般的 PEDOT:PSS 的导电率只有 1S cm^{-1} ，而 ITO 导电率达到 4000 S cm^{-1} ，所以提高 PEDOT:PSS 的导电率是它能作为电极的先决条件。为了提高 PEDOT:PSS 的电导率，我们通过用溶剂后处理 PEDOT:PSS 薄膜的方法来制备高电导 PEDOT:PSS 电极，并用于光伏器件中。用高沸点极性溶剂 DMSO 旋洗 PEDOT:PSS 薄膜，得到薄膜电导率为 1335 S cm^{-1} ，比起直接在 PEDOT:PSS 中加入 DMSO 成膜的电导率 776 S cm^{-1} 要高，而且这种方法溶剂挥发速度快，容易处理且节省时间。用溶剂 DMSO 处理 PH1000 薄膜都会使得 PEDOT 与 PSS 之间的库仑力减小，一部分 PSS 被移除，发生 PEDOT 链由苯型结构向醌型结构转化，PEDOT 链内或链间发生电荷转移，而且用 DMSO 旋洗这种转

化更加显著，电导率增加更加明显。



Solar Energy Materials & Solar Cells 144, 143–149, 2016

将 DMSO 旋洗的 PEDOT：PSS 薄膜作为电极应用于 PCDTBT:PCBM 体系的光伏器件中，结果表明用 DMSO 旋洗的 PEDOT：PSS 作电极器件性能比掺杂的器件性能高，PCE 从 4.10%提高至 4.81%，而且只比 ITO 做电极的器件低 16%。说明用极性溶剂旋洗 PEDOT:PSS 是一种高效提高电导率的方法，能替代 ITO 用于有机光伏器件中。

二、学术交流

高分子科学系列讲座

➲ **PSLAB221-PS2016-01**



报告题目：乙烯基单体与环状单体的杂化共聚

报 告 人：张广照教授

报告人单位：华南理工大学材料科学与工程学院

报告时间：2016 年 1 月 7 日（星期四）上午 9:00

报告内容：聚合反应是高分子合成的基础。众所周知，乙烯基单体和环状单体可分别进行双键加成聚合和开环聚合而形成高分子，且同类单体能够共聚。然而，乙烯基单体与环状单体这两类单体之间很难共聚，因为它们服从各自的聚合机理。几年前，报告人实验室意外发现，在有机小分子催化下能够实现二者的共聚！该工作为合成新型高分子和高分子功能化提供了新途径。本报告将介绍有关进展情况。

➲ **PSLAB222-PS2016-02**



报告题目：我国高分子材料产业面临的机遇与挑战

报 告 人：乔金樑 研究员

报告人单位：中石化研究院

报告时间：2016 年 1 月 8 日（星期四）上午 8:40

报告内容：介绍了我国高分子材料产业的发展现状，面临的机遇与挑战，发展模式必须转变的原因，实现发展模式转变和发展目标应采取的措施。强调基础研究在创新发展阶段的重要性，并对“产学研”的合作模式进行了探讨。（第一届“高分子学科国家重点实验室”青年学者学术交流会大会报告）。

学术交流活动

➲ **第一届高分子学科国家重点实验室青年学者学术交流会**

由高分子物理与化学国家重点实验室（中国科学院长春应用化学研究所）、高分子材料工程国家重点实验室（四川大学）、纤维材料改性国家重点实验室（东华大学）、超分子结构与材料国家重点实验室（吉林大学）、发光材料与器件国家重点实验室（华南理工大学）、聚合物分子工程国家重点实验室（复旦大学）等 6 个高分子学科国家重点实验室共同发起的第一届青年学者学术交流会于 2016 年 1 月 7-9 日在长春应用化学研究所胜利召开。

本次会议由高分子物理与化学国家重点实验室承办，得到了各个兄弟实验室的热烈响应和支持。各实验室分别由资深教授带队与会，包括：高分子材料工程国家重点实验室主任四川大学副校长李光宪教授、副主任李忠明教授，纤维材料改性国家重点实验室主任东华大学材料学院院长朱美芳教授、副院长张清华教授；超分子结构于材料国家重点实验室主任孙俊奇教授、学术委员会副主任杨柏教授；发光材料于器件国家重点实验室张广照教授；聚合物分子工程国家重点实验室主任丁建东教授。

与会期间，来自 6 个高分子学科重点实验室的 100 余名专家学者进行了热烈的讨论，整个会场座无虚席。会议首先由安立佳研究员代表长春应化所发表了重要讲话，介绍了我所近年来发展所取得的成就，同时也向前来交流的各位青年学者表示热烈欢迎。杨小牛研究员介绍了会议的整

体组织和筹备情况以及最初的办会理念，希望通过这次交流能够加强高分子学科六个国重室青年人员的交流和互动，提升我国高分子学科的整体发展水平。

本次会议邀请到中石化北京化工研究院的乔金樑院长做了题为“我国高分子材料产业面临的机遇与挑战”的大会报告。乔院长指出，要想促进高分子学科的发展以及高分子产业的蓬勃，首先要做到的是将科研与产业相结合，使高分子学科的研究真正面向国民经济。乔院长生动形象的报告获得了阵阵掌声。本次会议还设置 12 个邀请报告，分别为华南理工大学的赵俊鹏教授、长春应化所的刘东涛助理研究员、四川大学的张楚虹教授、吉林大学的杨兵教授、华南理工大学的解增旗教授、东华大学的朱波教授、四川大学的李建树教授、长春应化所的陈全研究员、复旦大学的李卫华教授、吉林大学的董泽元教授、复旦大学的杨武利教授以及东华大学的丁彬教授。本次会议还收到了来自 6 个国重室的 53 份墙报。在墙报展讲期间，与会代表进行了热烈的讨论和充分的交流，萌生了很多合作的想法。

本次会议也是一个高分子学界青年学者交流的舞台，它为高分子国重室的青年学者提供了一个互通有无、交流合作的平台，这是一次十分成功的高分子科学盛会。



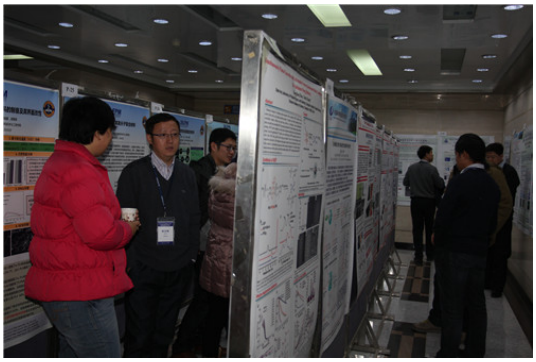
安立佳所长致开幕词



杨小牛副所长讲话



乔金樑院长做大会报告



墙报展览



大会合照